

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА
Факультет хімії та фармації
Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти «Магістр»

«Хемосорбція діоксиду сірки цитратними буферними розчинами»

«Sulfur dioxide chemisorption by citrate buffer solutions»

Виконала: здобувачка денної форми навчання
спеціальності 102 «Хімія»

Освітня програма «Хімія»

Циганенко Катерина Володимирівна

Керівник: д.х.н., проф. Хома Р. Є. _____
(підпис)

Рецензент: д.х.н., проф. Кокшарова Т. В.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ 4 від 20 листопада 2024 р.

Завідувачка кафедри
_____ Щербакова Т. М.
(підпис)

Захищено на засіданні ЕК № ____
протокол № ____ від ____ грудня 2024 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Голова ЕК
_____ Шевченко О. В.
(підпис)

Одеса – 2024

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню хемосорбції діоксиду сірки буферними розчинами на основі цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію. Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться за тематикою кафедри «Розробка та удосконалення комбінованих методів контролю якості фармацевтичних препаратів, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища» та є частиною проведених у Фізико-хімічному інституті захисту здоров'я людини і довкілля ОНУ імені І.І. Мечникова систематичних досліджень з розробки хемосорбентів кислих газів.

Мета роботи: виявлення особливостей кислотно-основної взаємодії при хемосорбції діоксиду сірки з буферними розчинами на основі цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію.

Встановлені особливості кислотно-основної та електрохімічної поведінки водних розчинів цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію, а також буферних систем цитрат моноетаноламонію – моноетаноламін та цитрат поліетиленполіамонію – поліетиленполіамін при хемосорбції діоксиду сірки в області 273 – 313 К. Розраховано компонентний іон-молекулярний склад розчинів $\text{SO}_2 - 3\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2 - 3\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_{k-1}\text{H}\cdot\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2 - 6\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{SO}_2 - 6\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_{k-1}\text{H}\cdot\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ та константи утворення іонних асоціатів та йон-молекулярних комплексів.

Можлива область застосування: засоби індивідуального та колективного захисту органів дихання, фармацевтична хімія, агрохімія.

Ключові слова: діоксид сірки, цитратні буферні розчини, кислотно-основна-взаємодія, хемосорбція.

Дипломна робота складається із: 59 стор. машинописного тексту, 17 рис., 17 табл., 75 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

	Стор.
Перелік умовних позначень та скорочень.....	4
ВСТУП	5
1.РОЗДІЛ 1.Огляд літератури	7
1.1 Абсорбція SO ₂ іонними рідинами.....	7
1.2 Хемосорбція SO ₂ аміновмісними сполуками.....	10
1.3 Хемосорбція SO ₂ водними розчинами.....	13
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	22
2.1. Об'єкти дослідження	22
2.2. Методи проведення експерименту	22
2.3. Результати та їх обговорення	24
2.3.1. Системи SO ₂ – Na ₃ Cit – H ₂ O, SO ₂ – (MEA ₃) ₃ Cit – H ₂ O та SO ₂ – (PEPA ₃) ₃ Cit – H ₂ O	24
2.3.2. Системи SO ₂ – 3MEA – (MEA ₃) ₃ Cit – H ₂ O та SO ₂ – 3PEPA – (PEPA ₃) ₃ Cit – H ₂ O	38
ВИСНОВКИ	49
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	51

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

Скорочення	Назва
Am	N-вмісні органічні основи
DES	глибоко евтектичні розчинники
DIHER	1,4-біс(2-гідроксиетил)піперазин
DMMEA	N,N'-диметилмоноетаноламін
DEA	діетаноламін
DES	глибоко евтектичний розчинник
EDA	етилендіамін
H ₃ Cit	лимонна кислота
HEHPP	1-(2-гідроксиетил)-4-(2-гідроксипропіл)піперазин
HER	1-(2-гідроксиетил)піперазин
HPP	N,N'-біс(2-гідроксипропіл)піперазин
IL	іонна рідина
MDEA	метилдіетаноламін
MDEA	N-метилдіетаноламін
MEA	моноетаноламін
(MEAH) ₃ Cit	цитрат моноетаноламонію
Mg ₃ Cit ₂	цитрат магнію
Na ₂ Ad	адипінат натрію
Na ₃ Cit	цитрат натрію
PEPA	поліетиленполіамін
(PEPAH) ₃ Cit	цитрат поліетиленполіамонію
PZ	піперазин
R ²	величина достовірності апроксимації
TEA	триетаноламін
ГПС	газоповітряна суміш
ДДГ	десульфурація димових газів
ІВХС	імпрегновані волокнисті хемосорбенти

ВСТУП

Актуальність теми. Раніше було досліджено кислотно-основну взаємодію діоксиду сірки із водними розчинами органічних N-вмісних основ (**Am**), в тому числі моноетаноламіну (**MEA**) та поліетиленполіаміну (**PEPA**), з метою розробки хемосорбентів кислих газів респіраторного призначення [1-7]. Для запобігання видаленню легко летючого MEA із поверхні імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (**IBXC**) потоком газоповітряної суміші (**ГПС**) до складу просочуючих водних розчинів на основі вказаного Am автори [8-10] додавали багатоосновні кислоти (зокрема, лимонну (**H₃Cit**)), завдяки чому були покращені захисні характеристики IBXC щодо SO₂. Водні розчини цитрату натрію (**Na₃Cit**) є ефективними хемосорбентами вказаного газу [11-13].

Методи рН-, редокс- та кондуктометричного титрування успішно застосовувались для встановлення реакційної здатності модельних водних розчинів Am щодо SO₂ та H₃Cit, розрахунку їх іон-молекулярного складу та констант утворення слабодисоційованих сполук (амонієвих сульфідів, гідросульфідів та піросульфідів; молекулярних та йон-молекулярних комплексів) [1, 2, 14].

Авторами [14, 15] були встановлені особливості кислотно-основної та електрохімічної поведінки систем Na₃Cit – H₃Cit – H₂O, MEA – H₃Cit – H₂O та PEPA – H₃Cit – H₂O на основі даних рН- та кондуктометричного досліджень. Проте, в літературі відсутні дані про зміну кислотно-основних та електрохімічних характеристик вказаних систем під час хемосорбції ними діоксиду сірки.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є виявлення особливостей кислотно-основної взаємодії при хемосорбції діоксиду сірки з буферними розчинами на основі цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію. Для реалізації вказаної мети було необхідно вирішити наступні завдання:

- провести рН-, редокс- та кондуктометричне дослідження кислотно-основної взаємодії з діоксиду сірки з водними 0,1 М розчинами цитратів натрію,

моноетаноламонію $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ та поліетиленполіамонію $(\text{PERAN})_3\text{Cit}$, а також буферними розчинами $3\text{MEA} - (\text{MEAN})_3\text{Cit}$ та $3\text{PERA} - (\text{PERAN})_3\text{Cit}$ при 273 – 313 К;

- побудувати фізико-хімічні моделі, що характеризують досліджувані процеси;
- розрахувати компонентний іон-молекулярний склад розчинів $\text{SO}_2 - (\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{SO}_2 - \text{MEA} - (\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$;
- оцінити константи утворення іонних асоціатів та іон-молекулярних комплексів.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше виявлено вплив цитрат аніонів на кислотно-основну взаємодію діоксиду сірки з водними модельними розчинами моноетаноламіну та поліетиленполіаміну.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Абсорбція SO₂ іонними рідинами

Надмірні викиди кислих газів (HCl, SO₂, SO₃, NO₂ тощо) легко утворюють кислотні дощі, спричиняючи підкислення водойм і ґрунту, пошкодження сільськогосподарської продукції та прискорення корозії будівель [16-18]. Зменшення викидів димових газів стало загальним консенсусом і тенденцією міжнародної спільноти. Ефективна переробка ресурсів сірки реалізується шляхом ефективного уловлювання з димового газу SO₂, який у подальшому переробляється в сірчану кислоту, рідкий SO₂ та інші хімічні продукти. Цей новий процес уловлювання SO₂ з димових газів є критично важливим для контролю забруднення атмосфери.

Кислі гази, такі як діоксид сірки (SO₂) і триоксид сірки (SO₃), в основному виділяються в результаті згоряння викопного палива (вугілля, нафти і природного газу), а також пов'язані з джерелами природного газу та синтез-газом, є значною загрозою навколишньому середовищу. SO₂ є попередником сірчистої та сірчаної кислоти і знаходить застосування як відновник у відновлювальному відбілюванні [19-21]. SO₂ має викривлену молекулярну геометрію, що походить від нерівномірного розподілу позитивних і негативних зарядів між атомом сірки та двома атомами кисню. Некомпенсовані дипольні моменти двох зв'язків S=O призводять до великого сумарного диполя. Однак SO₂ також має порівняно високу температуру кипіння 263,13 К, що вказує на те, що між його молекулами існують значні міжмолекулярні сили притягіння. Отже, розчинність SO₂ залежить не тільки від взаємодії між розчинниками і молекулами SO₂, а й між молекулами SO₂.

Як активний кислотний газ з високою полярністю, згідно з «законом подібності та взаємозмішуваності» (подібне розчиняється у подібному), SO₂ може поглинатися водою та особливо полярними розчинниками на основі фізичного поглинання [19, 22, 23]. Показано [19], що найбільш ефективний

полярний розчинник 3-(N,N-дибутиламіно)пропанітрил розчиняє SO₂ у мольному співвідношенні 2,08, що порівняно з таким розчинником, як N-метилдіетаноламін (**MDEA**), який відноситься до розчинників, хімічно поглинаючих SO₂ [23, 24]. Полярні органічні розчинники є альтернативою для такого процесу очищення від SO₂, що використовує фізичне поглинання для забезпечення зручного та економічного способу видалення кислотних газів.

При хімічному поглинанні SO₂ в рідкому абсорбенті переважно домінує взаємодія між кислим SO₂ і оснóвним абсорбентом, таким як оснóвний первинний або вторинний амін з N-H зв'язком (чи зв'язками) що мають тенденцію сильно взаємодіяти з SO₂, утворюючи сульфаміт або різні види бісульфіту. Обмеженнями є утруднена десорбція SO₂ і необоротне розкладання амінів, що відбувається під час процедури десорбції при сильному нагріванні, що також трапляється у випадку третинних амінів. Тому авторами [24] були запропоновані деякі інші хімічні розчинники для розчинення, такі, як імідазоли, що взаємодіють з SO₂ шляхом перенесення заряду з утворенням зв'язку N→S. В роботах [23, 24] демонструються звичайні хімічні розчинники, що включають алкіламіни та імідазоли для захоплення SO₂ [23], які мають ємність, як правило, понад 2 моль SO₂ в одному молі розчинника, і навіть наближаються до 3 моль у розчинниках типу дибутилетаноламіну. Однак, окрім недоліків алкіламінів, молекулярні розчинники типу імідазолу можуть викликати корозію та подразнення. Щоб уникнути цих проблем, у якості альтернативи для уловлювання SO₂ було запропоновано використовувати іонні рідини (**IL**) [19, 25-33]. Експериментальна розчинність SO₂ в IL, наведена як молярне співвідношення ($FC : IL = nSO_2 : mIL$), показана в роботах [19, 22, 23].

За статистикою 71,93 % IL, які беруть участь у хемосорбції, мають молекулярні маси понад 500 г/моль, а 29,8 % із них мають ємності по SO₂ понад 0,5 г/г. Для порівняння, 77,55 % IL, що пов'язані з фізичною сорбцією, мають молекулярну масу нижче 500 г/моль, але 39,78 % з них поглинають SO₂ понад 0,5 г/г. У порівнянні з молекулярними розчинниками [19], IL поглинають набагато більше моль SO₂ на кожний моль IL, але набагато менше масового

співвідношення ємності. Однак перспективно використовувати ІЛ як розчинники SO_2 , якщо можна буде знайти ІЛ з малою молекулярною масою, але великою ємністю по SO_2 .

Оскільки більшість звичайних ІЛ вловлюють дуже обмежену кількість SO_2 очікується, що введення деяких функціональних груп значно збільшить поглинання SO_2 тільки на основі фізичного поглинання, наприклад гуанідинієві, естерні, тіоціанатні та диціанідні функціональні групи. Більшість повідомлень про фізичну сорбційну здатність SO_2 в ІЛ за умов навколишнього середовища наведено в огляді [19], де представлено багато функціональних ІЛ з відмінною ємністю по SO_2 яка переважає звичайні хімічні розчинники [34-38].

Завдяки високій кислотності SO_2 очікується досягнення високої ємності шляхом введення оснóвних груп в ІЛ. Повідомлено про розплавлені хімічні солі для вловлювання SO_2 та їх ємність по SO_2 при умовах навколишнього середовища приведена в результатах робіт [34, 38-43]. В роботах показано, що більшість використовуваних ІЛ для хімічного поглинання SO_2 мають велику молекулярну масу через їх складну структуру, збудовану шляхом введення складних функцій або створення кількох оснóвних взаємодіючих центрів (сайтів). Автори [19] здійснили огляд механізму хемосорбції SO_2 в чистих ІЛ з різними функціональними групами в аніонах і катіонах.

Сильні лужні аміногрупи, такі як $[\text{Im}]^-$, $[\text{Tetraz}]^-$, $[\text{Triaz}]^-$, безперечно здатні взаємодіяти з SO_2 на основі кислотно-оснóвної реакції Льюїса. Щоб збільшити ємність по SO_2 , можна очікувати застосування оснóвних груп як ефективну стратегію. Однак для їх безпосереднього застосування великі перешкоди створює велика ентальпія десорбції. Таким чином, введення кількох потенційних електроніоакцепторних груп для послаблення оснóвності є важливим методом для зниження енергії взаємодії між SO_2 та ІЛ, наслідком чого є зменшення споживання енергії для регенерації ІЛ.

Взагалі, у порівнянні з традиційними розчинниками, ІЛ мають значно покращену ємність по SO_2 , однак висока в'язкість і енергія десорбції є двома основними перешкодами для поглинання та розділення SO_2 . Враховуючи

здатність до біологічного розкладання, нетоксичність, дешевизну та легкодоступність біосумісних іонних рідин, в синтезі ІЛ, що застосуються для уловлювання SO_2 , були використані холін, бетаїн і амінокислоти [19].

1.2 Хемосорбція SO_2 аміновмісними сполуками

Авторами [16] виявлено, що висока в'язкість абсорбенту обмежує його промислове застосування в процесі уловлювання SO_2 . Таким чином, SO_2 все ще в основному уловлюється водними адсорбентами органічних амінів через надзвичайно низьку в'язкість води. Вибір абсорбенту SO_2 є багатоцільовою проблемою оптимізації, яка вимагає не тільки досягнення максимальної ємності поглинання SO_2 , але й меншого споживання тепла реакції десорбції та водночас низького тиску пари. Тиск пари органічних амінів можна знизити за допомогою абсорбентів потрійної системи діамін – кислота – вода.

Процес уловлювання SO_2 на основі амінів коротко описується в роботі [16] наступним чином: після того, як SO_2 з димового газу, що надходить у абсорбційну вежу, вловлюється абсорбентом, абсорбент перетворюється на багату на SO_2 рідину, що переміщується в десорбційну вежу для десорбції при високій температурі. Верхня частина десорбційної вежі містить продукт SO_2 , а нижня частина вежі містить перероблену збіднену абсорбційну рідину SO_2 . Збіднена SO_2 рідина надходить в абсорбер як перероблений абсорбент для початку наступного циклу.

Наведений вище механізм реакції показує, що здатність поглинання SO_2 абсорбентом потрійної системи діамін-кислота-вода не може бути передбачена за законом Генрі. Для такої неідеальної системи хімічного поглинання Кент і Айзенберг [45] запропонували «метод квазірівноважної константи», який приписує неідеальну форму двофазної системи газ-рідина одній або декільком константам рівноваги на етапі поглинання. Цей метод був успішно застосований для встановлення моделей розчинності H_2S і CO_2 у спиртово-

амінному розчині [45, 46] та SO_2 у водно-амінних розчинах [47]. У дослідженні [16] встановлено математичну модель здатності амінного абсорбенту до поглинання SO_2 на основі фазової рівноваги поглинання та рівноваги хімічної реакції. Процес уловлювання SO_2 на основі органічних амінів розділений на три етапи для кількісного прогнозування здатності поглинання SO_2 абсорбентом потрібної системи.

Високе споживання енергії для регенерації органічних амінів є істотним недоліком процесу вловлювання SO_2 на основі амінів. Q_{sen} і Q_{lat} належать до енергоспоживання процесу, і їх значення можна зменшити шляхом оптимізації інтеграції тепла. Таким чином, зниження Q_{des} стає ключем до зменшення енергоспоживання процесу уловлювання SO_2 на основі амінів, а також є важливою основою для скринінгу абсорбентів із чудовими характеристиками.

Значення α_c є важливим показником для характеристики ефекту поглинання SO_2 органічними амінами. У дослідженні [16] α_c розраховано при 298,15 К для адсорбції та 398,15 К для десорбції. Згідно даним, значення α_c для п'яти діамінів становлять 0,95 моль $(\text{SO}_2) \cdot \text{моль}^{-1}$ (EDA), 0,90 моль $(\text{SO}_2) \cdot \text{моль}^{-1}$ (PZ), 0,69 моль $(\text{SO}_2) \cdot \text{моль}^{-1}$ (HENPP), 0,63 моль $(\text{SO}_2) \cdot \text{моль}^{-1}$ (HEP) і 0,41 моль $(\text{SO}_2) \cdot \text{моль}^{-1}$ (DIHER). З точки зору поглинальної здатності EDA та PZ є діаміновими абсорбентами з найбільшим потенціалом.

Ентальпія депротонування двовалентного діаміну (ΔH_a) визначає значення Q_{des} у процесі захоплення SO_2 на основі аміну. За допомогою математичної моделі теплової реакції десорбції SO_2 ΔH_a вищезгаданого двовалентного діаміну прогнозується на рівні 298,15–398,15 К за даними експерименту. Авторами [16] зроблено висновок, що порядок значень ΔH_a є наступним ($\text{EDA} > \text{PZ} > \text{HENPP} > \text{DIHER} > \text{HEP}$). Значення ΔH_a (HEP, DIHER і HENPP) набагато менше, ніж значення EDA і PZ, тому EDA і PZ не підходять як абсорбенти для захоплення SO_2 з точки зору ΔH_a .

Щоб обчислити Q_{des} , функціональний зв'язок між ΔH_{des} і α підбирається за різних температур десорбції за допомогою полінома (37 порядок). Коефіцієнти для кореляції залежності $\Delta H_{\text{des}} - \alpha$ наведені в роботі [16].

Багатооб'єктивний зв'язок між α_c кожного діаміну за різних температур десорбції та відповідним Q_{des} визначається кількісно, як показано в огляді [16]. Вказано [16], що Q_{des} зростає зі збільшенням α_c для п'яти вищезгаданих діамінів. α_c DІНЕР набагато менший, ніж у інших діамінів, тому DІНЕР можна виключити з потенційних абсорбентів. Для решти чотирьох діамінів значення Q_{des} EDA, PZ, НЕНРР і НЕР становлять 81,23, 74,39, 67,23 і 66,07 кДж·моль⁻¹ (SO₂), а α_c досягає максимального значення 0,6 моль (SO₂)·моль⁻¹ (BN2). Значення Q_{des} для EDA і PZ набагато більші, ніж для НЕР і НЕНРР. Таким чином, можна зробити висновок, що НЕР і НЕНРР можуть бути обрані як абсорбенти для процесу захоплення SO₂ на основі амінів, при цьому вони мають високий α_c (0,6 моль (SO₂)·моль⁻¹ (BN2)) і нижчий Q_{des} . Однак, якщо ми очікуємо вищий α_c , такий як 0,9 моль (SO₂)·моль⁻¹ (BN2), НЕНРР і НЕР не можуть відповідати вимогам α_c . Таким чином, EDA і PZ можуть бути обрані як абсорбенти для уловлювання SO₂ на основі амінів. У цій ситуації значення Q_{des} EDA і PZ становлять 81,44 (SO₂) і 74,71 кДж·моль⁻¹ (SO₂) відповідно. Значення Q_{des} абсорбенту EDA на 9% вище, ніж у PZ. Таким чином, PZ є високоякісним абсорбентом для захоплення SO₂, коли потрібна більш висока α_c 0,9 моль (SO₂)·моль⁻¹ (BN2).

Чим вище α_c органічних діамінів, тим менша відповідна доза абсорбенту. Таким чином, органічний діаміновий абсорбент із високим α_c може знизити експлуатаційні витрати на процес уловлювання SO₂. Однак вищий α_c призведе до більшого Q_{des} для відповідного абсорбенту. Відповідно, потрібне набагато більше споживання теплової енергії, а експлуатаційні витрати на процес захоплення збільшуються. Тому під час скринінгу органічних діамінових абсорбентів неможливо прагнути лише до високого α_c , ігноруючи зміни значення Q_{des} . Скринінг абсорбенту є багатоцільовою проблемою оптимізації, що включає як α_c , так і Q_{des} у процесі захоплення SO₂ на основі аміну. Зроблено висновок, що значення α_c абсорбенту PZ відносно велике, а значення Q_{des} абсорбентів НЕР і НЕНРР відносно малі.

Математичні моделі можуть кількісно передбачити значення α_c і Q_{des} абсорбенту потрібної системи діамін-сірчана кислота-вода під час процесу захоплення SO_2 на основі аміну.

Значення α_c органічних діамінів змінюється зі збільшенням значення pK_a , а збільшення pK_a безпосередньо призводить до змін ΔH_a . Однак α_c і ΔH_a мають протиріччя у своїх характеристиках. Неможливо домагатися тільки високого α_c , ігноруючи зміну ентальпії реакції депротонування в процесі скринінгу адсорбентів органічних амінів.

Багатооб'єктивний зв'язок між α_c і Q_{des} кожного діаміну визначається кількісно. Згідно [16], порядок α_c такий: $EDA > PZ > HENPP > HEP > DIHER$, а порядок Q_{des} : $EDA > PZ > HENPP > DIHER > HEP$. Відповідно до α_c можна відсіяти органічний абсорбент діаміну з найменшим значенням Q_{des} . Композитний абсорбент із четвертинної системи має кращі характеристики поглинання, ніж абсорбент з однієї потрібної системи. Композитний системний абсорбент $HENPP-PZ-H_2SO_4-H_2O$ має нижче значення Q_{des} , ніж абсорбент $HEP-PZ-H_2SO_4-H_2O$ за однакового α_c .

1.3. Хемосорбція SO_2 водними розчинами

В роботі [48] вперше описано механізм поглинання SO_2 різними абсорбентами і його було розділено на водні та неводні розчинники. Запропоновано чотири прогнознi моделі для абсорбційної здатності SO_2 різних абсорбентів, які є ефективним інструментом для вибору ефективних та низькоенергетичних абсорбентів. Проаналізовано переваги, вузькі місця та напрямки розвитку кожного абсорбенту. Різноманітність органічних амінів дає можливість підвищити ринкову конкурентоспроможність органічних амінів у водних розчинах, а недоліком є високі енерговитрати в процесі регенерації абсорбенту. Водний розчин іонної амінокислоти зменшує випаровування ефективних компонентів абсорбенту та має кращий потенціал поглинання SO_2 ,

ніж водний розчин органічного аміну. Найбільшою перевагою неводних розчинників є уникнення неефективного споживання прихованого тепла. Високопродуктивний скринінг став мостом для застосування водних і неводних розчинників у промислових процесах уловлювання SO_2 . Нарешті, обговорюється потенціал застосування стратегії інтенсифікації процесу в технології захоплення SO_2 , у якій можна уникнути прихованого споживання тепла. Комплексна оцінка процесу вловлювання SO_2 на основі різних абсорбентів є першочерговим завданням сприяння розробці перспективних абсорбентів.

Впровадження політики обмеження викидів SO_2 спонукало заводи застосовувати технологію десульфурації димових газів (ДДГ) щоб відповідати існуючим стандартам викидів SO_2 . Наразі найбільш широко використовуваною технологією ДДГ є вапняново-гіпсовий метод, який перетворює SO_2 у димових газах у сірчистий гіпс. Це дозволяє ефективно контролювати забруднення довкілля викидами SO_2 .

Відповідно до життєвого циклу сіркоочисників, технологію ДДГ можна розділити на дві категорії: одноразові та регенеративні. Одноразові ДДГ відносяться до сіркоочисників, які не можуть бути регенеровані після поглинання SO_2 , а продукти сіркоочищення використовуються як побічні продукти або утилізація відходів, таких як вапняново-гіпсовий та натрієво-кальцієвий метод подвійного лугу. Регенеративний ДДГ – це процес, в якому десульфуратори після поглинання SO_2 можуть бути регенеровані за допомогою теплової або хімічної обробки, і можуть поглинати SO_2 відносно високої чистоти. Десорбований SO_2 може надалі використовуватися як сировина для виробництва сірки, сірчаної кислоти та рідкого SO_2 . Протягом останнього десятиліття залежність Китаю від імпорту сірки залишалася вище 50%, а ресурси сірки були в дефіциті. Існує структурне протиріччя між дефіцитом ресурсів сірки та надлишковими потужностями виробництва ДДГ сірки та надлишковими потужностями з її виробництва. Згідно з даними, наведеними в роботі [48], ресурси сірки у ДДГ еквівалентні загальному обсягу імпортованої

сірки. Оскільки SO_2 є основним переносником сірки, якщо зібраний SO_2 у димових газах використовується як джерело сірки для виробництва сірчаної кислоти та виробництва рідкого SO_2 , це може вирішити протиріччя між дефіцитом сірки та надлишковими потужностями виробництва гіпса із відходящих газів, досягти переробки ресурсів сірки та повного контролю забруднення атмосфери. Таким чином, окупаються витрати на систему абсорбції/десорбції та зниження енергоспоживання енергоспоживання. В даний час хімічні абсорбенти, які можуть бути використані для уловлювання SO_2 з димових газів, включають чисту воду, буферні розчини, водні розчини органічних амінів, амінокислот, органічні неводні розчинники органічних амінів, ІЛ, глибоко евтектичні розчинники (**DES**) тощо. Процес поглинання SO_2 у чистій воді відбувається шляхом фізичної адсорбції та хімічної реакції розчинення SO_2 у воді з утворенням сульфід-іонів. Інші водні абсорбенти посилюють хімічну частину цього процесу, тим самим збільшуючи здатність абсорбенту поглинати SO_2 . Можливість проектування ІЛ розширює їх застосування в області поглинання кислих газів. Автори [49] використовували ІЛ для видалення CO_2 і H_2S з синтез-газу демонструючи потенціал ІЛ у великомасштабному уловлюванні кислих газів в промисловості. DES є простими і недорогими розчинниками, які можуть бути застосовані в різних галузях, таких як екстракція та абсорбція за допомогою скринінгових схем з використанням DES. Однак, уловлювання SO_2 для нових типів абсорбентів, таких як ІЛ та DES, все ще знаходиться на стадії дослідження. Змішані розчини також були випробувані як поглиначі. Змішаний абсорбент N-метилдіетаноламін/імідазол-етилєнглїколь (MDEA/Im-EG) демонструє надзвичайно високу ефективність уловлювання SO_2 при низьких концентраціях SO_2 . Автори роботи [48] вивчили технологію уловлювання SO_2 з точки зору оцінки абсорбенту та інтенсифікації процесу. Вона надає детальне пояснення механізму поглинання SO_2 різними абсорбентами. Показано взаємозв'язок структура-активність між будовою молекулами поглиначів та поглинальними властивостями. Проаналізовано переваги, недоліки та напрямки розвитку

різних абсорбентів, а також запропоновано чотири моделі прогнозування поглинання SO_2 чотирма абсорбентами. Нарешті, проаналізовано механізми, притаманні трьом стратегіям інтенсифікації (інтенсифікація розчинників, інтенсифікація обладнання та узгодження процесів).

Поглинання SO_2 чистою водою є прототипом методу хімічних розчинників. Як тип кислотного газу, SO_2 може бути розчинений у воді як шляхом фізичного, так і хімічного поглинання [50]. Для того, щоб передбачити розчинність SO_2 у воді, дослідники намагаються охарактеризувати процес розчинення SO_2 , поєднуючи закон Генрі та іонізаційні рівноваги. По-перше, SO_2 переходить з газової фази в рідку (1.1),



$$H = \frac{[\text{SO}_{2(aq)}]}{P_{\text{SO}_{2(g)}}} = 1,2 \times 10^{-2} \exp \left(\left(\frac{2850}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right) \quad (1.2)$$

і концентрація SO_2 в газовій фазі підпорядковується закону Генрі, що означає, що кількість SO_2 в розчині пропорційна його парціальному тиску в газовій фазі. $H \cdot (\text{моль} \cdot (\text{м}^3 \cdot \text{Па})^{-1})$ – константа закону Генрі, її зв'язок з температурою $T(\text{K})$ наведено авторами в [48].

Потім відбувається дисоціація SO_2 у воді (реакції 1.3 і 1.4). Реакція R2 є першою дисоціацією SO_2 у воді, в результаті якої утворюється HSO_3^- та H^+ . Реакція 1.4 – це друга стадія дисоціації SO_2 , яка є дисоціацією HSO_3^- з утворенням SO_3^{2-} і H^+ . K_{R1} і K_{R2} – константи рівноваги дисоціації для першої та другої стадії, відповідно, а їх зв'язок з T наведено в роботах Рабе і Харріса та Міллера та ін., як показано в огляді [48].



$$\ln K_{1.3} = \ln \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_{2(aq)}]} - 10,97 + \frac{1972,50}{T} \quad (1.5)$$

$$\ln K_{1.4} = \ln \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} =$$

$$= -357,57 + \frac{5477,10}{T} + 65,31 \times \ln T - 0,16 \times T \quad (1.6)$$

Значення рН свіжої чистої води є нейтральним. При дисоціації SO_2 у воді утворюються іони H^+ , які знижують значення рН води і підкислюють розчин. Тому автодисоціація води також включена в систему хімічного поглинання SO_2 (наприклад, 1.7), і її константа рівноваги K_w фактично є функцією T , як показано [48].



Після поглинання SO_2 чиста вода зберігає загальну електричну нейтральність, де кількість зарядів катіонів дорівнює кількості зарядів аніонів. Тому електрична нейтральність розчину використовується як умова замикання наведеного вище набору рівнянь, як показано в роботі [48]. З відомими константами рівноваги реакцій, ємність поглинання SO_2 чистою водою при різних температурах і парціальному тиску може бути розрахована. Прогностична модель для програмованого розрахунку поглинальної здатності SO_2 у чистій воді показана в експерименті, де ϵ є функціональним допуском і його значення встановлюється за замовчуванням.

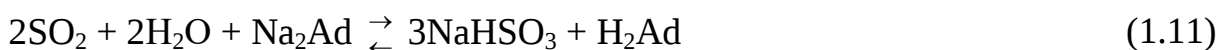
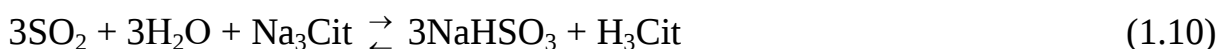
Для подальшого збільшення поглинальної здатності SO_2 , дослідники почали додавати до чистої води лужні розчинники, щоб прискорити реакції (1.3) і (1.4) праворуч: буферні розчини на основі солей натрію, таких як сульфат натрію (Na_2SO_3), дисульфат натрію (Na_2S_2), гідрофосфат натрію (Na_2HPO_4), цитрат натрію (Na_3Cit) та адипат натрію (Na_2Ad). Сульфатний метод, також відомий як процес Веллмана-Лорда, був розроблений компанією Davy McKee Company [51, 52]. Він використовує слабку лужність Na_2SO_3 для уловлювання SO_2 , а потім регенерує SO_2 , використовуючи рівновагу $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaHSO}_3$. Рівняння реакції показано в рівнянні (1.8) [51].



Метод дигідрофосфату натрію, також відомий як процес Labsorb, був розроблений професором Олом Ерга в Норвезькому університеті науки і технологій (NTNU) [53]. У ньому використовується іон HPO_4^{2-} для захоплення SO_2 та утворення іона H_2PO_4^- у воді для збільшення її поглинальної здатності по SO_2 (рівняння 1.9) [53].



Процеси уловлювання SO_2 з використанням Na_3Cit і Na_2Ad були запропоновані в роботах [54, 55], а загальні реакції поглинання показані в рівняннях (1.10), (1.11).



Буферні розчини на основі солей натрію збільшують здатність поглинання SO_2 за рахунок захоплення іонів водню, які утворюються в результаті дисоціації $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рівняння 1.3). Тому, якщо константа рівноваги дисоціації аніонів (наприклад, HSO_3^- , HPO_4^{2-} , HCit^{2-} , H_2Cit^- , H_3Cit) відома, то ємність поглинання SO_2 буферним розчином на основі буферного розчину можна розрахувати, звернувшись до методу розрахунку ємності поглинання SO_2 у воді.

Модель прогнозування поглинальної здатності SO_2 в розчині Na_3Cit показана в роботі [48]. Цю також модель можна застосовувати для прогнозування поглинальної ємності інших буферних розчинів щодо SO_2 . Порівняно з моделлю прогнозування поглинальної здатності чистої води, ця модель лише доповнює концентрацію іонів у буферному розчині на основі слабких кислот та їх натрієвих солей. Розчин Na_3Cit демонструє хороші показники поглинання SO_2 , але ефективність його регенерації є відносно низькою. Для того, щоб покращити ефективність регенерації поглинача Na_3Cit , автори [57] запропонували використовувати композитний абсорбент системи Na-Mg-3Cit для уловлювання SO_2 у димових газах. Порівняно з температурою розкладання NaHSO_3 при 109°C , температура розкладання $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$

становить близько 68°C. Отже, при тій самій температурі регенерації, ефективність регенерації абсорбенту Mg_3Cit_2 є вищою, ніж у абсорбенту Na_3Cit . Ефективність уловлювання SO_2 композитної системи – це поєднанням переваги адсорбційної здатності абсорбенту Na_3Cit з перевагою ефективності регенерації абсорбенту Mg_3Cit_2 . В умовах оптимального співвідношення циклічна поглинальна здатність композитного абсорбенту Na-Mg-3Cit перевищує 0,075 моль SO_2 /100 мл Na-Mg-3Cit, а швидкість десорбції сягає більше 96%. Дослідники [57] використовували змішаний розчин $\text{Na}_3\text{Cit}/\text{NaOH}$ для поглинання SO_2 в суміші SO_2 /повітря у повітряній суміші в абсорбері з повітряно-ліфтовою баштою (ALT). Якщо є надлишок NaOH в поглинальному розчині, то можна досягти майже 100% ефективності видалення.

Однак, надлишок NaOH зменшить швидкість регенерації SO_2 і вплине на оптимальну економічність процесу. Таким чином, при підвищенні ефективності видалення SO_2 слід також оцінювати економічну доцільність процесу десульфурації. Продуктом сіркоочищення натрій-лужного методу є абсорбент методу Веллмана-Лорда. Автори [52] поєднали натрій-лужний метод і метод Веллмана-Лорда для розробки методу сіркоочищення з регульованим продуктом сіркоочищення, як описано в експерименті.

Існують різні типи органічних амінів, їх водні розчини виявляють лужність, яка може подолати обмеження ємності поглинання SO_2 та проблему кристалізації буферних розчинів на основі натрію. Основними типами органічних амінів, які можуть бути застосовані в процесі уловлювання SO_2 є третинні та бінарні аміни [58, 59]. Механізм поглинання SO_2 третинним алкогільаміном показано в рівнянні (1.12), в якому основна аміногрупа зв'язує H^+ , що утворюється при гідролізі SO_2 , щоб сприяти гідролізу SO_2 у воді. Механізм поглинання бінарного аміну SO_2 показаний в (1.13), (1.14).



Бінарні аміни мають дві аміногрупи (-N) з різною основністю. Сильноосновна аміногрупа реагує з сильною кислотою з утворенням напівсолі. Слабоосновна аміногрупа напівсолі поглинає/десорбує SO_2 . Тиск пари

напівсольової форми бінарного аміну майже дорівнює нулю, що вирішує проблему легкої летючості амінних абсорбентів.

Спочатку MEA використовували як розчинник для видалення кислих газів (таких як H_2S і CO_2) з природного газу. Первинні/вторинні алканоламіни з N-H зв'язками (такі як MEA і діетаноламін (**DEA**)) можуть реагувати з CO_2 з утворенням карбаматної солі, що робить їх хорошими розчинниками для декарбонізації [48]. Третинні аміни не мають N-H зв'язків і можуть вступати лише в реакції протонування, що надає їм вищу $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ селективність. Селективне вловлювання SO_2/CO_2 у димових газах також вимагає високої селективності. Тому третинні алканоламіни, такі як MDEA, триетаноламін (**TEA**) та N,N'-диметилмоноетаноламін (**DMMEA**) є потенційними розчинниками для десульфурзації. Згідно [48], ефективність органічних амінів (піперазин (**PZ**), етилендіамін (**EDA**), DEA та MDEA) при десульфурзації з використанням методу статичної барботажної абсорбції, і ранжування поглинальної здатності щодо SO_2 зменшується у ряді $\text{PZ} > \text{EDA} > \text{DEA} > \text{MDEA}$, в той час як рейтинг швидкості десорбції – $\text{MDEA} > \text{EDA} > \text{DEA} > \text{PZ}$. Причиною цього є те, що EDA і PZ є бінарними амінами з двома аміногрупами, які мають сильніше поглинання групами, які мають сильнішу абсорбцію, ніж первинні аміни DEA та MDEA. MDEA має найсильніші десорбційні властивості, і з аналізу молекулярної структури, стерична перешкода протонованого MDEAH^+ є більша, тому при нагріванні реакція, швидше за все, буде протікати в зворотному напрямку, що полегшує десорбцію.

Органічні аміни типу піперазину також є ефективними поглиначами SO_2 . N,N'-біс(2-гідроксипропіл)піперазин (**HPP**) та HENPP були розроблені [48] і мають такі характеристики, як низька температура плавлення, низька летючість та низька токсичність. Автори [60] відібрали п'ять органічних амінів піперазинового типу, а саме PZ, HEP, DIHEP, HPP та HENPP, як адсорбенти SO_2 для вивчення їхньої ефективності поглинання SO_2 в насадковій колонці. Швидкість поглинання п'яти органічних амінів була в такому порядку: $\text{PZ} > \text{HEP} > \text{DIHEP} > \text{HENPP} > \text{HPP}$, а швидкості десорбції були в наступному

порядку $\text{HPP} > \text{НЕНPP} > \text{ВНЕР} > \text{НЕР} > \text{PZ}$, що було протилежним продуктивності поглинання.

Результати показують, що створена математична модель може правильно прогнозувати поглинальну здатність органічних амінів щодо SO_2 . Здатність органічних амінів поглинати SO_2 зростає зі збільшенням pH амінів, а також зростає зі збільшенням значення pK_a . Різні водні розчини органічних амінів мають різну здатність до поглинання SO_2 . Здатність поглинання SO_2 водних розчинів органічних амінів наведено в огляді [48].

Таким чином, проаналізовано літературні дані щодо хемосорбції SO_2 IL та водними розчинами, в тому числі на основі цитратних солей. Перспективним є використання амонієвих цитратів Am, в тому числі і MEA.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Об'єкти дослідження

Для проведення досліджень використовували MEA, Na_3Cit і H_3Cit класифікації “хч” та PEPA (CAS 29320-38-5) без попереднього очищення, характеристики яких наведено в табл. 2.1, а також газоподібний діоксид сірки із балону. Досліджувані розчини готували з використанням дистильованої води, аналогічно [1].

Робочий розчин Na_3Cit . Цитрат натрію масою 25,8060 г розчиняють в дистильованій воді в мірній колбі (1,0 л) і доводять об'єм до мітки тією ж водою. Вміст Na_3Cit складає 0,1 М.

Робочий розчин $(\text{MEAH})_3\text{Cit}$. Моноетаноламін масою 6,0180 г розчиняють в дистильованій воді в мірній колбі (1,0 л), додають 19,2124 г H_3Cit , ретельно перемішують і доводять об'єм до мітки тією ж водою. Вміст $(\text{MEAH})_3\text{Cit}$ складає 0,1 М.

Робочий розчин $(\text{PERAH})_3\text{Cit}$ готують аналогічно $(\text{MEAH})_3\text{Cit}$ із використанням 4,2000 г PEPA.

Робочий розчин MEA – $(\text{MEAH})_3\text{Cit}$ готують аналогічно $(\text{MEAH})_3\text{Cit}$ із використанням 6,0180 г MEA та 9,6062 г H_3Cit

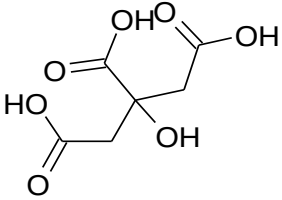
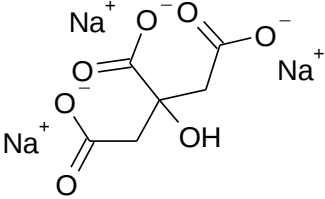
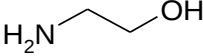
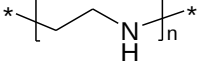
Робочий розчин PEPA – $(\text{PERAH})_3\text{Cit}$ готують аналогічно MEA – $(\text{MEAH})_3\text{Cit}$ із використанням 3,9360 г PEPA та 9,6062 г H_3Cit .

2.2. Методи дослідження

Як методи дослідження взаємодії водних розчинів Na_3Cit , $(\text{MEAH})_3\text{Cit}$, $(\text{PERAH})_3\text{Cit}$, MEA– $(\text{MEAH})_3\text{Cit}$ та PEPA– $(\text{PERAH})_3\text{Cit}$ з SO_2 використані методи рН, редокс і кондуктометричного титрування, які раніше [1, 2] успішно застосовувалися для встановлення компонентного складу систем “ SO_2 – Ам – H_2O ” і розрахунку констант утворення слабодисоційованих сполук

Таблиця 2.1

Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики вихідних сполук

Назва	Лимонна кислота	Цитрат натрію	Моноетаноламін	Поліетилекнопіамін
Позначення	H ₃ Cit	Na ₃ Cit	MEA	PEPA
Структурна формула				
Лінійна формула	HOOC ₃ H ₄ (COOH) ₃	HOOC ₃ H ₄ (COONa) ₃	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	NH ₂ -(CH ₂ CH ₂ NH) _k -H
CAS по	77-92-9	68-04-2	141-43-5	29320-38-5
М, г/моль	192,12	258,06	61,08	42,0
pK _a	3,13; 4,77; 6,41 [61]	3,13; 4,77; 6,41 [61, 67]	9,20 [69]	9,21 [71]
T _{пл.} , °C	153 [61, 62]	300 [67]	10,5 [69, 70]	-32,0 [71, 72]
T _{кип.} , °C	310 [63]	-	170,3 [69, 70]	розкл.
P _{н.п.} , Па (20 °C)	2,21×10 ⁻⁶ [62]	0	53 [69, 70]	<1,33[71, 72]
lgP _{ow}	-1,64 [64]	-1,72 [68]	-1,31 [69, 70]	-3,67 [71, 72]
LD ₅₀ *, мг/кг	> 5000 [65]	5900 [68]	500 [69, 70]	1700 [71]
LC ₅₀ , мг/(м ³ ·ч)	1740 [66]	NA	217 [70]	NA

(іонних асоціатів, іон-молекулярних комплексів тощо) [1, 2, 15]. Методика хроно-рН-, хронопотенціо- та хронокондуктометричного титрування газоподібним діоксидом сірки водних розчинів детально наведена в роботі [1].

2.3. Результати та їх обговорення

2.3.1. Системи $\text{SO}_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2 - (\text{MEAH})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{SO}_2 - (\text{PERAH})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$

На рис. 2.1 – 2.8 наведено криві хронорН-, хронопотенціо- та хронокондуктометричного титрування водних 0,1 М розчинів Na_3Cit , $(\text{MEAH})_3\text{Cit}$ та $(\text{PERAH})_3\text{Cit}$ газоподібним діоксидом сірки.

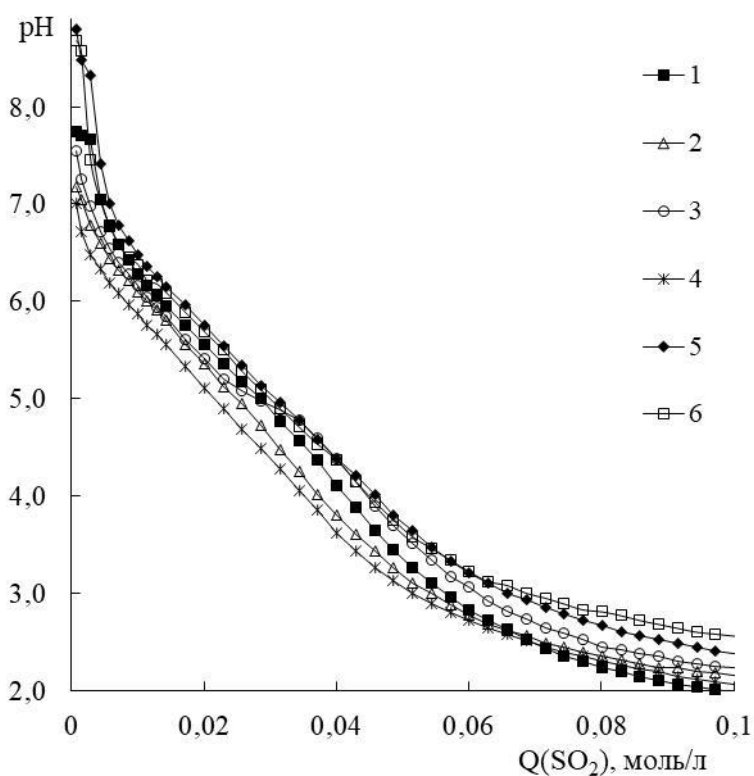


Рис. 2.1. Інтегральні хронорН-метричні криві титрування водного 0,1 М розчину Na_3Cit газоподібним SO_2 .

T (K): 273 – 1; 283 – 2; 293 – 3; 298 – 4; 303 – 5; 313 – 6.

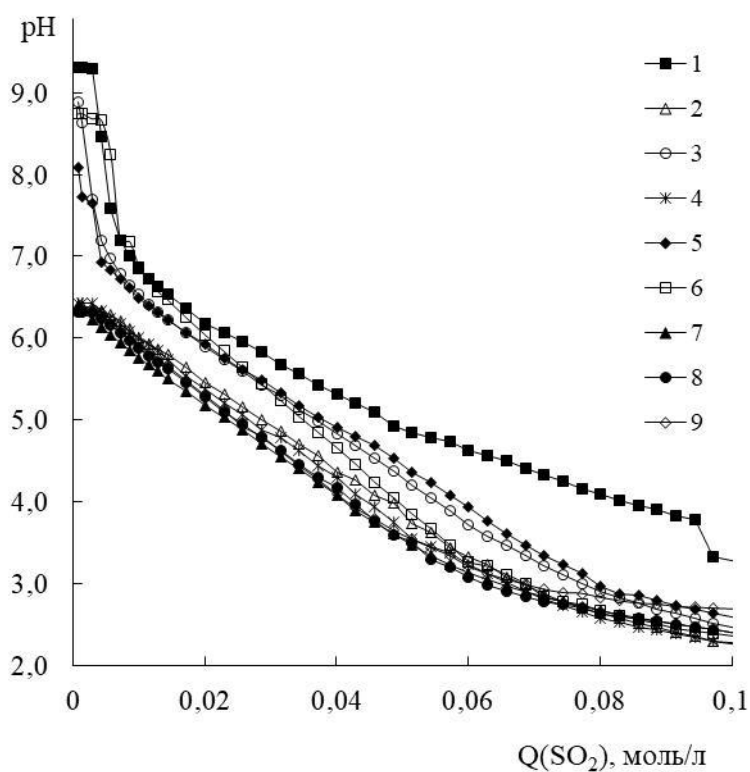


Рис. 2.2. Інтегральні хронорН-метричні криві титрування водного 0,1 М розчину (МЕАН)₃Сіт газоподібним SO₂.
Т (К): 273 – 1; 278 – 2; 283 – 3; 288 – 4; 293 – 5; 298 – 6; 303 – 7; 308 – 8; 313 – 9.

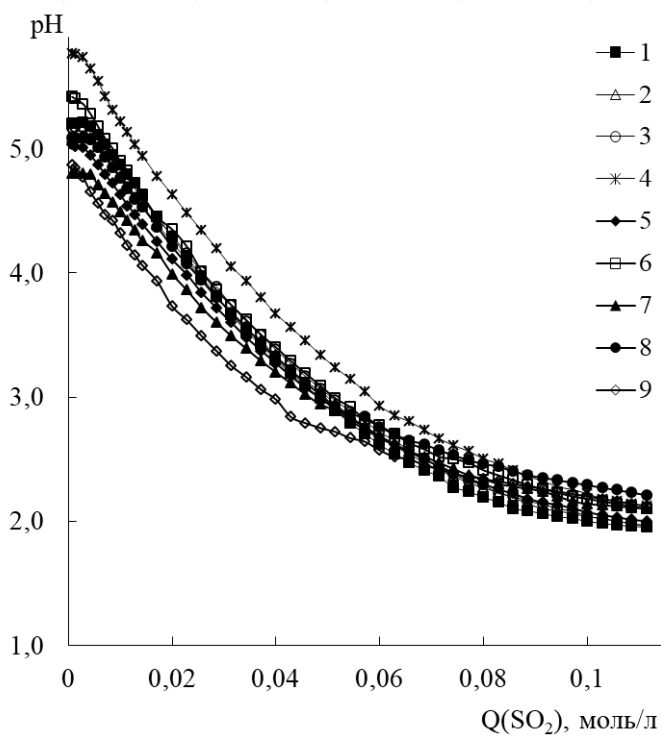


Рис. 2.3. Інтегральні хронорН-метричні криві титрування водного 0,1 М розчину (РЕРАН)₃Сіт газоподібним SO₂.
Т (К): 273 – 1; 278 – 2; 283 – 3; 288 – 4; 293 – 5; 298 – 6; 303 – 7; 308 – 8; 313 – 9.

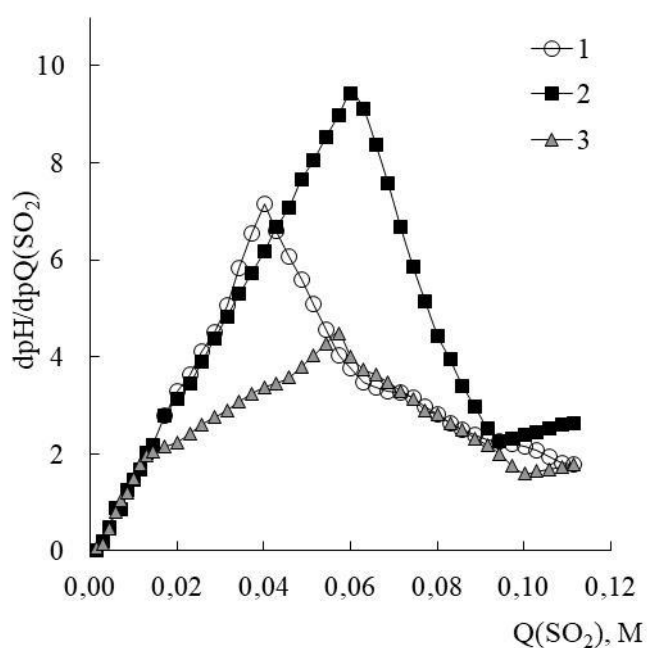


Рис. 2.4. Диференційні рН-метричні криві титрування водних 0,1 М розчинів Na_3Cit (1), $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ (2) та $(\text{PERAN})_3\text{Cit}$ (3) газоподібним SO_2 при 298 К.

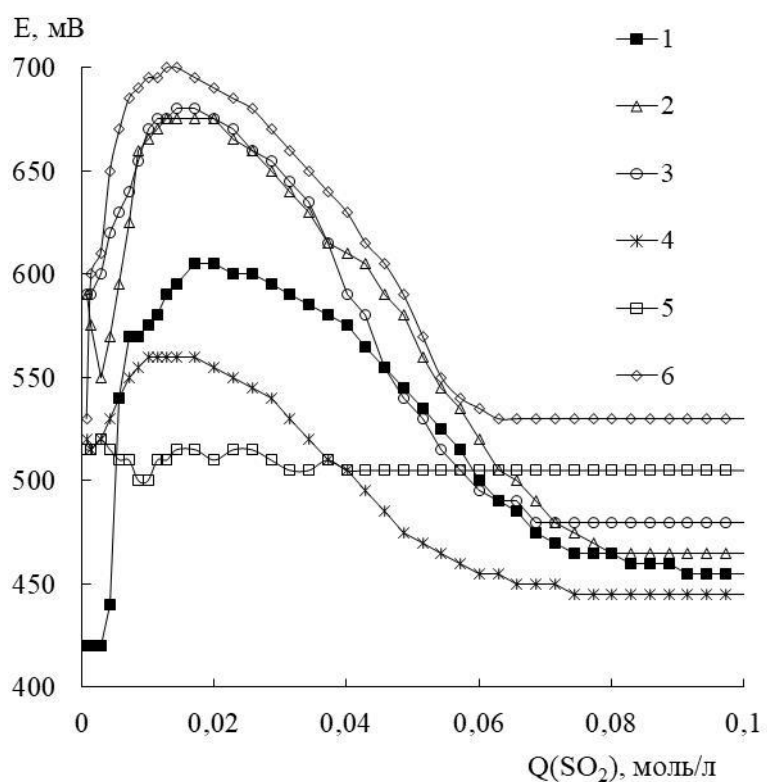


Рис. 2.5. Хронопотенціометричні криві титрування водного 0,1 М розчину Na_3Cit газоподібним SO_2 .

Т (К): 273 – 1; 283 – 2; 293 – 3; 298 – 4; 303 – 5; 313 – 6.

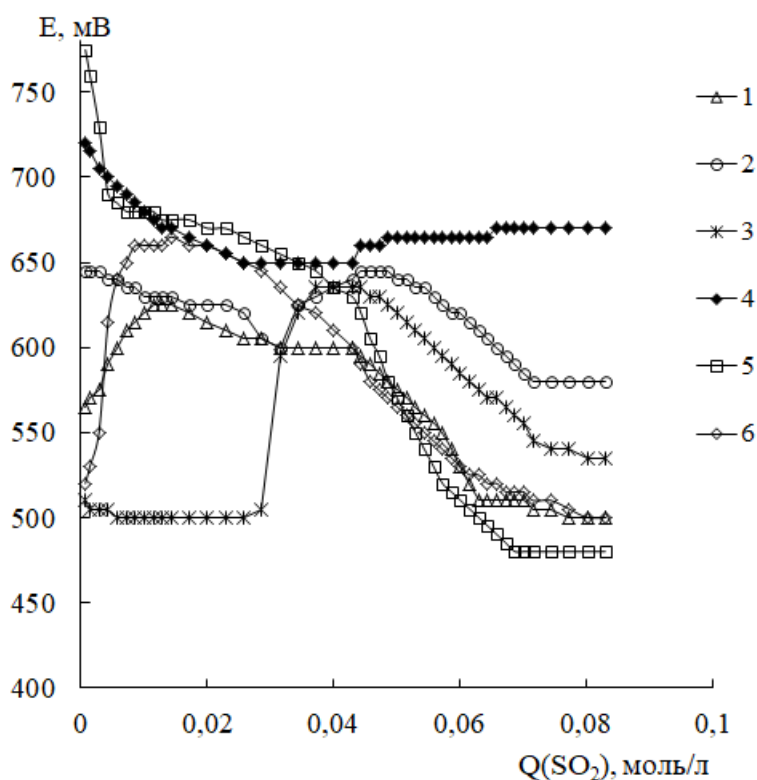


Рис. 2.6. Хронопотенціометричні криві титрування водного 0,1 М розчину $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ газоподібним SO_2 .

T (К): 278 – 1; 283 – 2; 288 – 3; 293 – 4; 298 – 5; 313 – 6.

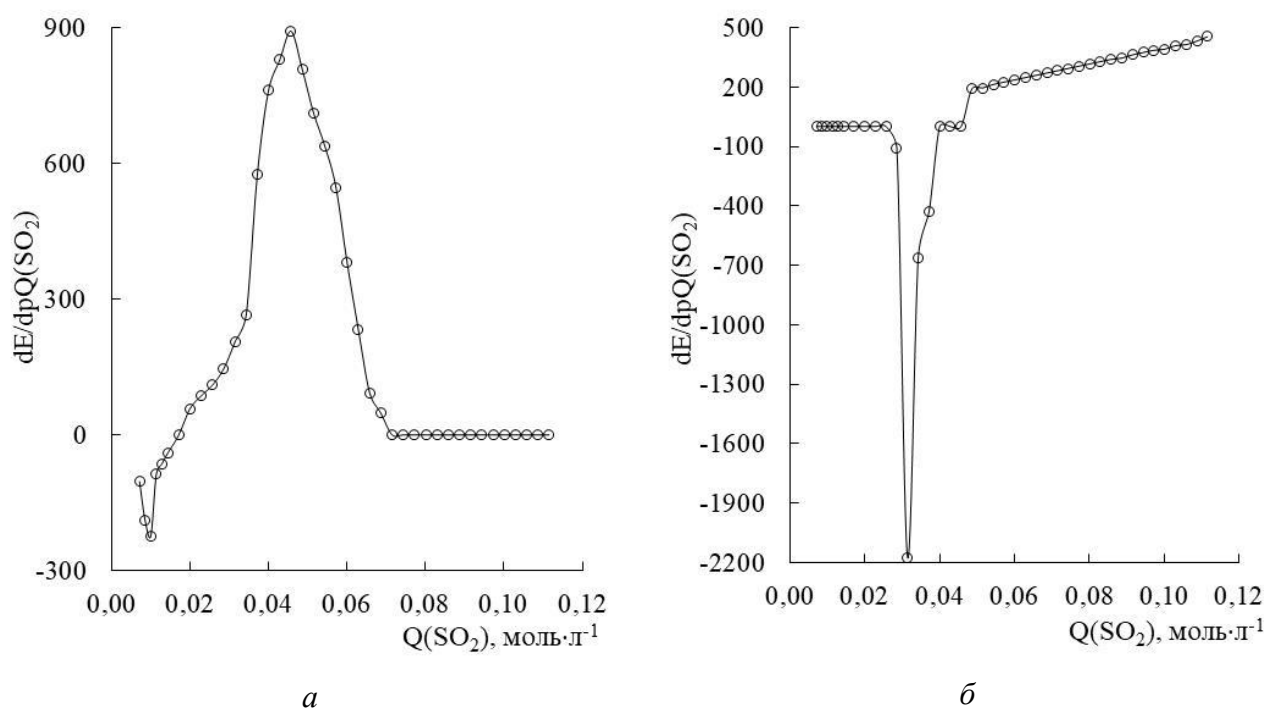


Рис. 2.7. Диференційні редокс-метричні криві титрування водних 0,1 М розчинів Na_3Cit (а) та $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ (б) газоподібним SO_2 при 288 (б) та 293 (а) К.

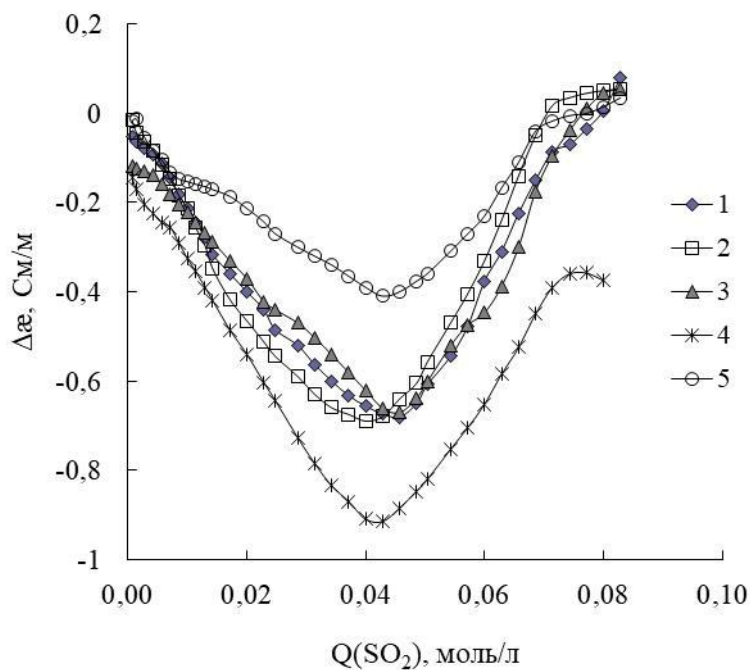


Рис. 2.8. Хронокондуктометричні криві титрування водного 0,1 М розчину Na_3Cit газоподібним SO_2 .

T (K): 273 – 1; 283 – 2; 293 – 3; 303 – 4; 313 – 5.

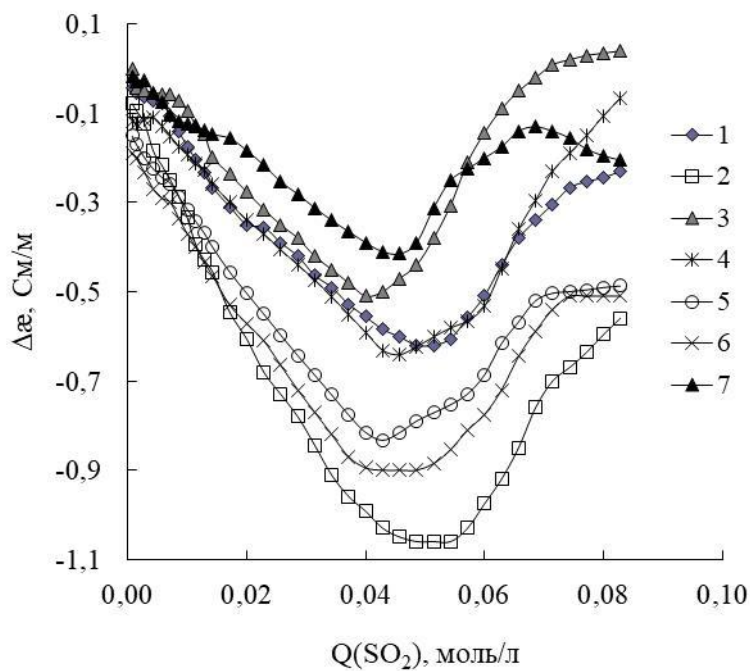


Рис. 2.9. Хронокондуктометричні криві титрування водного 0,1 М розчину $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ газоподібним SO_2 .

T (K): 273 – 1; 278 – 2; 283 – 3; 293 – 4; 298 – 5; 303 – 6; 313 – 7.

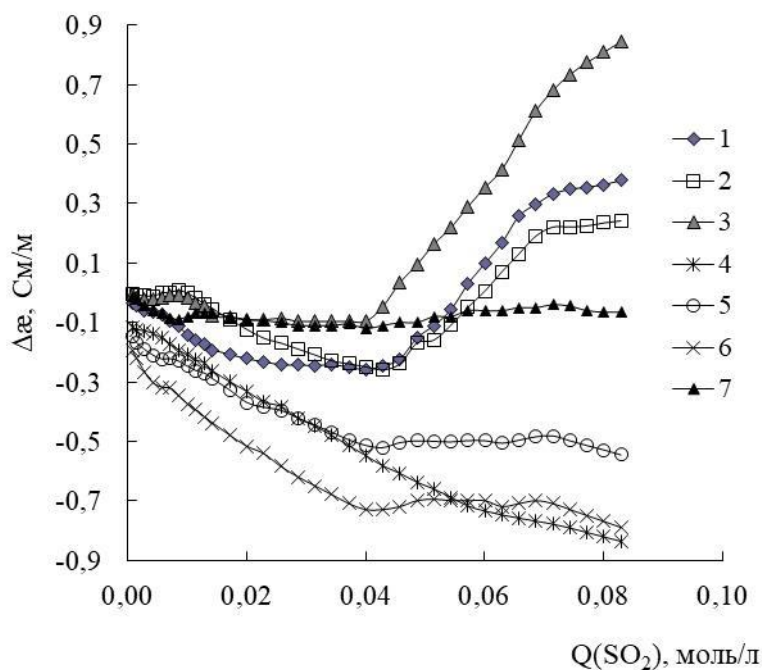


Рис. 2.10. Хронокондуктометричні криві титрування водного 0,1 М розчину $(\text{PERAN})_3\text{Cit}$ газоподібним SO_2 .
 T (К): 273 – 1; 278 – 2; 283 – 3; 293 – 4; 298 – 5; 303 – 6; 313 – 7.

На інтегральних рН-метричних кривих титрування (рис. 2.1 – 2.3) водних розчинів цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполімонію газоподібним діоксидом сірки спостерігається по одному стрибку при мольних співвідношеннях $\text{SO}_2 : \text{Na} = (0,86 \div 0,97) : 2,00$, $\text{SO}_2 : \text{N}_{\text{MEA}} = (0,92 \div 0,98) : 2,00$ та $\text{SO}_2 : \text{N}_{\text{PERA}} = (0,63 \div 0,81) : 2,00$, яким відповідають максимуми на диференційних кривих (див., наприклад, рис. 2.4), на відміну від розчинів MEA та PERA [1], для яких характерно по два ефекти. Це зумовлено тим, що вихідні розчини досліджених цитратів мають слабо лужну реакцію (табл. 2.2; рН $7,61 \div 8,82$ (Na_3Cit), $6,32 \div 6,50$ ($(\text{MEAN})_3\text{Cit}$) та $4,80 \div 5,42$ ($(\text{PERAN})_3\text{Cit}$)), а відмічені ефекти на диференційних кривих спостерігаються в кислому середовищі (табл. 2.2; рН $3,60 \div 3,94$ (Na_3Cit), $3,30 \div 3,96$ ($(\text{MEAN})_3\text{Cit}$) та $3,30 \div 3,74$ ($(\text{PERAN})_3\text{Cit}$)) та пов'язані з утворенням гідросульфідів відповідних катіонів. Відхилення співвідношень $\text{SO}_2 : \text{Na}$, $\text{SO}_2 : \text{N}_{\text{MEA}}$ та $\text{SO}_2 : \text{N}_{\text{PERA}}$ від стехіометрії (1,00 : 2,00) зумовлено додатковими взаємодіями, пов'язаними зі ступінчастим протонуванням цитрат-іонів в указаній області рН [14, 15, 61].

Таблиця 2.2

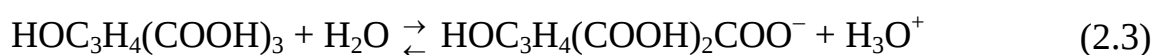
**Характеристики рН-метричних кривих титрування
водних 0,10 М розчинів Na₃Cit, (МЕАН)₃Cit, (РЕРАН)₃Cit газоподібним SO₂**

Т, К	1-ий максимум			2-ий максимум		
	SO ₂ : Am(Na)	pH	dpH/dpQ _{SO₂}	SO ₂ : Am(Na)	pH	dpH/dpQ _{SO₂}
Na ₃ Cit						
273	0,429	3,88	8,21	—	—	—
283	0,429	3,60	7,32	—	—	—
293	0,476	3,90	8,56	—	—	—
298	0,404	3,62	7,15	—	—	—
303	0,486	3,81	7,60	—	—	—
313	0,476	3,94	7,49	—	—	—
(МЕАН) ₃ Cit						
273	0,472	3,78	13,47	—	—	—
278	0,472	3,78	18,71	—	—	—
283	0,458	3,96	14,51	—	—	—
288	0,472	3,55	14,97	—	—	—
293	0,486	3,30	18,51	—	—	—
298	0,458	3,61	13,33	—	—	—
303	0,472	3,47	10,48	—	—	—
308	0,486	3,30	15,43	—	—	—
313	0,458	3,65	10,15	—	—	—
3(РЕРАН) ₃ Cit						
273	0,404	3,30	3,73	0,543	2,79	4,26
278	0,315	3,66	3,62	0,515	2,94	4,43
283	0,315	3,74	3,62	0,515	2,97	4,03
288	0,572	3,04	4,48	—	—	—
293	0,458	3,07	3,57	—	—	—
298	0,572	2,82	4,49	—	—	—
303	0,543	2,81	3,41	—	—	—
308	0,515	2,92	4,03	—	—	—
313	0,343	3,16	2,90	—	—	—

Від'ємні значення $\Delta\epsilon$ вказують на утворення слабодисоційованих сполук в системах $\text{SO}_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2 - (\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{SO}_2 - (\text{PERAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2.8 - 2.10; табл. 2.3). У розчинах із ПЕРА позитивні значення $\Delta\epsilon$ ($Q_s > 0,50 \text{ M}$; $T = 273 - 283 \text{ K}$) свідчать про підвищення ступеня дисоціації існуючих в системі сполук (H_2O , $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HSO_3^-), або з утворенням нових сильнодисоційованих сполук і підвищеною рухливістю новоутворених іонів [1].

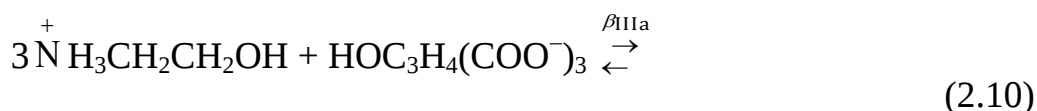
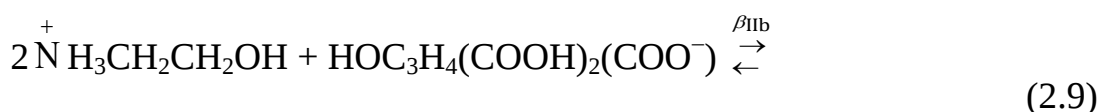
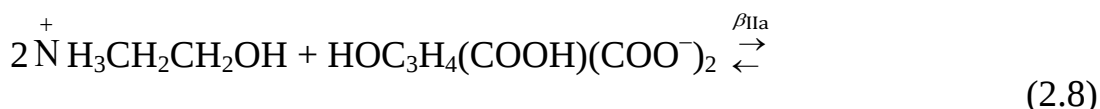
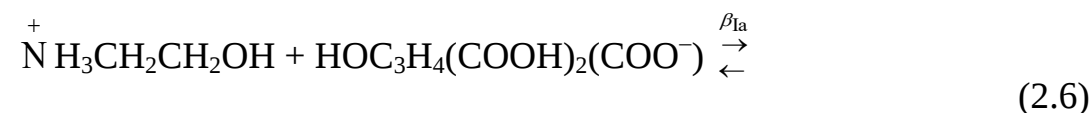
У системі $\text{SO}_2 - (\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2.9; табл. 2.3) відносне зменшення $\Delta\epsilon$ з ростом вмісту діоксиду сірки до $0,040 \text{ M}$ (при $303, 283 \text{ K}$) та $0,050 \text{ M}$ (при $273, 278, 293$ та 313) спричинено утворенням сульфїту моноетаноламонію, подібно [1], а подальше зростання Q_{SO_2} супроводжується відносним збільшенням питомої електропровідності, що спричинено утворенням гідросульфїту та піросульфїту моноетаноламонію. Зі збільшенням температури в діапазоні $283 - 303 \text{ K}$ спостерігається відносне зменшення $\Delta\epsilon$ при одних і тих же значеннях Q_{SO_2} в області $0,01 \div 0,05 \text{ M}$.

Згідно даним [14, 74] в водних розчинах $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ перебігають реакції автопротолізу води (2.1), протонування МЕА (2.2), та ступінчатої дисоціації H_3Cit (2.3)–(2.5). Крім того утворюються іонна пара (**Ia**), трійники (**IIa**), (**IIb**) і квартет (**IIIa**) (реакції 2.6–2.10).



**Характеристики кондуктометричних кривих титрування
водних розчинів (МЕАН)₃Cit та 3(РЕРАН)₃Cit**

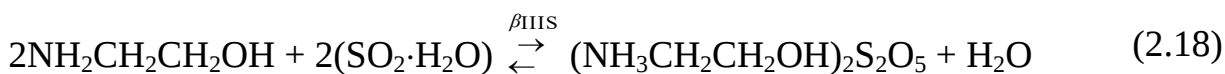
Т, К	І-й ефект		ІІ-й ефект		ІІІ-й ефект		ІV ефект	
	SO ₂ : Ам (вигляд)	Δæ, СМ·М ⁻¹	SO ₂ : Ам (вигляд)	Δæ, СМ·М ⁻¹	SO ₂ : Ам (вигляд)	Δæ, СМ·М ⁻¹	SO ₂ : Ам (вигляд)	Δæ, СМ·М ⁻¹
(МЕАН) ₃ Cit								
273	0,200 (злам)	-0,35	0,510 (злам)	-0,608	0,740 (злам)	-0,276	—	—
278	0,480 (злам)	-1,06	0,540 (злам)	-1,060	0,710 (злам)	-0,76	—	—
283	0,071 (злам)	-0,06	0,400 (мін)	-0,510	0,710 (злам)	0,02	—	—
293	0,043 (злам)	-0,114	0,457 (мін)	-0,640	0,570 (злам)	-0,565	—	—
298	0,428 (мін)	-0,833	0,570 (злам)	-0,729	0,714 (злам)	-0,503	—	—
303	0,400 (злам)	-0,895	0,510 (злам)	-0,885	0,740 (злам)	-0,51	—	—
313	0,171 (злам)	-0,156	0,457 (мін)	-0,415	0,686 (макс)	-0,13	—	—
(РЕРАН) ₃ Cit								
273	0,143 (злам)	-0,192	0,404 (мін)	-0,258	0,715 (злам)	0,332	—	—
278	0,072 (макс)	0,002	0,429 (мін)	-0,259	0,715 (злам)	0,221	—	—
283	0,057 (злам)	-0,017	0,143 (злам)	-0,078	0,400 (злам)	-0,096	0,744 (злам)	0,734
293	0,572 (злам)	-0,717	—	—	—	—	—	—
298	0,572 (злам)	-0,222	0,429 (мін)	-0,520	0,486 (злам)	-0,498	0,629 (злам)	-0,506
303	0,400 (мін)	-0,729	0,486 (злам)	-0,699	0,686 (злам)	-0,700	—	—
313	0,086 (мін)	-0,090	0,129 (макс)	-0,070	0,286 (злам)	-0,110	0,400 (злам)	-0,12



При взаємодії SO_2 із розчинами $(\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ перебігають реакції (2.11)–(2.18) з утворенням гідрату діоксиду сірки, сульфит, гідросульфит і піросульфит аніонів, а також моноетаноламонійні сульфит (**IS**), гідросульфит (**IIS**) та піросульфит (**IIIS**) [1, 75].



де SO_2^{r} , SO_2^{p} – оксид сірки (IV) у газовій фазі та розчинений у воді відповідно.



З врахуванням закону діючих мас (рівняння 2.1 – 2.18), матеріального балансу за азотом (2.19), цитратами (2.20) та сіркою (2.21) маємо систему математичних рівнянь (2.1– 2.22) [75].

$$Q_{\text{N}} = [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + C_{\text{Ia}} + C_{\text{Ib}} + 2C_{\text{IIa}} + 2C_{\text{IIb}} + 3C_{\text{IIIa}} + 2C_{\text{IS}} + C_{\text{IIS}} + 2C_{\text{IIIS}} \quad (2.19)$$

$$Q_{\text{Cit}} = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2\text{COO}^-] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + C_{\text{Ia}} + C_{\text{Ib}} + C_{\text{IIa}} + C_{\text{IIb}} + C_{\text{IIIa}} \quad (2.20)$$

$$Q_{\text{SO}_2} = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + [\text{SO}_3^{2-}] + C_{\text{IS}} + C_{\text{IIS}} + 2C_{\text{IIIS}} \quad (2.21)$$

$$[\text{H}^+] + [\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + C_{\text{Ib}} + C_{\text{IIb}} = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + 2 \cdot [\text{SO}_3^{2-}] \quad (2.22)$$

де $C_{\text{IS}} = [(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{SO}_3]$,

$C_{\text{IIS}} = [(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{HSO}_3]$,

$C_{\text{IIIS}} = [(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{S}_2\text{O}_5]$,

$C_{\text{Ia}} = [\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{COO}^-)\}]$,

$C_{\text{Ib}} = [\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3\}]$,

$C_{\text{IIa}} = [\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_2\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2\}]$,

$C_{\text{IIb}} = [\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_2\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{COO}^-)\}]$,

$C_{\text{IIIa}} = [\{\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_3\{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3\}]$.

Рішення вказаної системи рівнянь з використанням даних рН-метрії (рис. 2.2) дозволило розрахувати компонентний (іон-молекулярний) склад розчинів $\text{SO}_2 - (\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2.11).

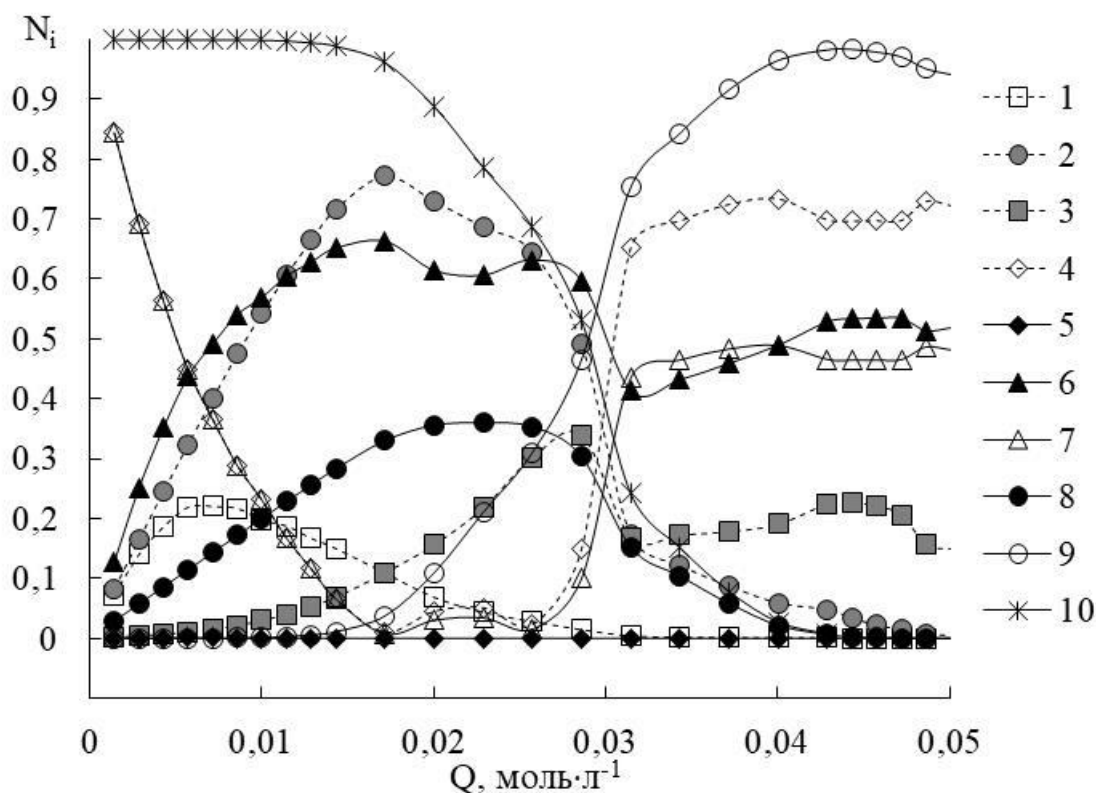


Рис. 2.11. Діаграми часткового розподілу різних форм взаємодії у системі $\text{SO}_2 - (\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ залежно від Q_{SO_2} при 293 К. N_i – мольна частка Cit^{3-} (1), HCit^{2-} (2), H_2Cit^- (3), $\text{C}_{\text{IIa}} + \text{C}_{\text{IIb}} + \text{C}_{\text{IIa}}$ (4, 7), $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+$ (5), $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (6), C_{IS} (8, 10), HSO_3^- (9) відносно загально вмісту цитратів (1–4), азоту (5–8) та сірки (9, 10).

На рис. 2.11 наведена діаграма часткового розподілу різних форм взаємодії у системі $\text{SO}_2-(\text{MEAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$ залежно від загального вмісту діоксиду сірки при 293 К. Зі збільшенням Q_{SO_2} (від $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л до $1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л) спостерігається збільшення відносного вмісту моноетаноламонійного катіону (крива 6) за рахунок дисоціації іонного квартету **IIa** (криві 4, 7). В області утворення іонного квартету **IIa** та йон-молекулярного комплексу **IIb** (табл. 2.2) зростання загального вмісту SO_2 супроводжується частковим

зв'язуванням вказаного катіону в амонієвий сульфід **IS** (крива 8). Перехід йонного триплету **IIb** в сполуку **IIa** $0,26 \text{ моль/л} < Q_{\text{SO}_2}$ супроводжується зменшенням відносного вмісту асоціату **IS** (крива 8) та різким збільшенням ступеню зв'язування моноетаноламіну та цитрату в триплет **IIa** (криві 4 і 7). На всій розрахованій ділянці кривої $\text{pH} = f(Q_{\text{SO}_2})$ спостерігається зростання мольної частки гідросульфід-іонів (крива 9; $Q_{\text{SO}_2} > 0,01 \text{ моль/л}$) та зменшення частки амонієвого сульфідіу (крива 10) відносно загального вмісту SO_2 . Відносний вміст гідрату SO_2 , сульфід і піросульфід іонів, а також вільного MEA не перевищує 0,7 %.

Розраховані концентраційні макроконстанти утворення іонних асоціатів β_{IIIb} , $\beta_{\text{Ia}} - \beta_{\text{IIa}}$, β_{Ib} і β_{IIb} . В умовах експерименту від'ємні десяткові логарифми зазначених констант утворення ($\text{p}\beta_i$) $< -1,0$.

Значення концентраційних та термодинамічних констант β_{IIIb} утворення амонієвих сульфідів у розчинах $\text{SO}_2 - (\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ практично не відрізняються від таких же в розчинах $\text{SO}_2 - \text{MEA}$ [1]. Залежності $\text{p}\beta_i$ (для сполук **Ib**, **IIa** та **IIIa**) від іонної сили розчинів (μ , M) мають лінійний характер (рівняння 2.23), а **IIb** залежності $\text{p}\beta_{\text{IIb}} = f(\mu)$ складніші (рівняння 2.24). Параметри вказаних рівнянь наведено в табл. 2.4.

$$\text{p}\beta_i = A_i + B_i \cdot \mu \quad (2.23)$$

$$\text{p}\beta_{\text{IIb}} = A_i + B_i \cdot \mu^{0.5} + C_i \cdot \mu \quad (2.24)$$

За визначенням [73] коефіцієнти A_i у рівняннях (2.23) та (2.24) є від'ємними десятковими логарифмами умовних термодинамічних констант $\beta_{\text{Ia}} - \beta_{\text{IIa}}$. З підвищенням температури відбувається перегрупування зв'язків у іонних асоціатах **IIa**, **IIIa** та сполуки **Ib**, на що вказує відсутність чіткої залежності $\text{p}\beta_{\text{IIIa}}^T = f(T)$, а також спостережуване зміцнення сполук **IIa** та **Ib** (значення A_i в рівнянні (2.23); табл. 2.4).

Параметри рівнянь (2.23) для сполук Ів, Іа та ІІа та (2.24) для асоціату ІІв в розчинах $\text{SO}_2\text{--}(\text{MEAH})_3\text{Cit--H}_2\text{O}$

	ІІа					Іа			
	A_i	B_i		R^2	$Q_{\text{SO}_2}:Q_{\text{Am}}$	A_i	B_i	R^2	$Q_{\text{SO}_2}:Q_{\text{Am}}$
283	—	—	—	—	—	-5,5475	9,1823	0,9868	0,0715÷0,143
288	-12,53	28,51	—	0,9142	0,0715÷0,172	—	—	—	—
293	-16,16	41,93	—	0,9384	0,0715÷0,129	-8,0976	21,55	0,9690	0,286÷0,515
303	-9,078	16,76	—	0,9735	0,0572÷0,257	—	—	—	—
313	-15,10	38,30	—	0,9492	0,0572÷0,486	—	—	—	—
	ІІв					Ів			
	A_i	B_i	C_i	R^2	$Q_{\text{SO}_2}:Q_{\text{Am}}$	A_i	B_i	R^2	$Q_{\text{SO}_2}:Q_{\text{Am}}$
283	-21,11	115,72	-191,1	0,9900	0,172÷0,372	-17,438	69,80	0,9839	0,400÷0,515
288	-13,28	63,59	-88,61	0,9993	0,200÷0,315	-20,239	87,86	0,9653	0,343÷0,458
293	-9,083	0	23,97	0,7959	0,172÷0,257	—	—	—	—
303	-1,730	0	0	—	0,286	0,05	0	—	0,3146

З ростом температури абсолютні значення $p\beta_{\text{Ib}}^T$ зменшуються. Вказана залежність описується рівнянням виду (2.25) в області температур 283 – 303 К

$$p\beta_{\text{Ib}}^T = 264,15 - 88312/T, \quad (2.25)$$

де T – абсолютна температура, К.

2.3.2. Системи SO_2 – 3МЕА – (МЕАН) $_3$ Cit – H_2O та SO_2 – 3РЕРА – (РЕРАН) $_3$ Cit – H_2O

На рис. 2.12-2.16 представлено дані рН- та кондуктометричного дослідження хемосорбції діоксиду сірки буферними розчинами 3МЕА – (МЕАН) $_3$ Cit – H_2O та 3РЕРА – (РЕРАН) $_3$ Cit – H_2O . Для вказаних буферних систем спостерігаються температурні залежності $\text{pH}^0 = f(T)$, які описуються відповідними рівняннями:

$$\text{pH}_T - \text{pH}_{298} = 9,97 - 0,0336 \cdot T; R^2 = 0,9778; n = 9, \quad (2.26)$$

$$\text{pH}_T - \text{pH}_{298} = 8,16 - 0,0274 \cdot T; R^2 = 0,9658; n = 8. \quad (2.27)$$

Проте, чітких температурних залежностей $\text{pH} = f(T)$ при хемосорбції SO_2 даними буферними системами не прослідковується, що зумовлено специфікою їх іон-молекулярного складу.

Аналізуючи дані, наведені на рис. 2.1-2.3, 2.12 та 2.13, за значенням рН хемосорбційні системи при 293 К можна розташувати в такі послідовності:

- при $Q(\text{SO}_2) < 0,02$ моль/л 3МЕА–(МЕАН) $_3$ Cit– H_2O > 3РЕРА–(РЕРАН) $_3$ Cit– H_2O > (МЕАН) $_3$ Cit > Na_3 Cit > (РЕРАН) $_3$ Cit;
- при $0,02 < Q(\text{SO}_2) < 0,05$ моль/л 3МЕА–(МЕАН) $_3$ Cit– H_2O > (МЕАН) $_3$ Cit > Na_3 Cit > 3РЕРА–(РЕРАН) $_3$ Cit– H_2O > (РЕРАН) $_3$ Cit;
- при $0,05 < Q(\text{SO}_2) < 0,10$ моль/л (МЕАН) $_3$ Cit > 3МЕА–(МЕАН) $_3$ Cit– H_2O $\geq$ Na_3 Cit > 3РЕРА–(РЕРАН) $_3$ Cit– H_2O $\geq$ (РЕРАН) $_3$ Cit.

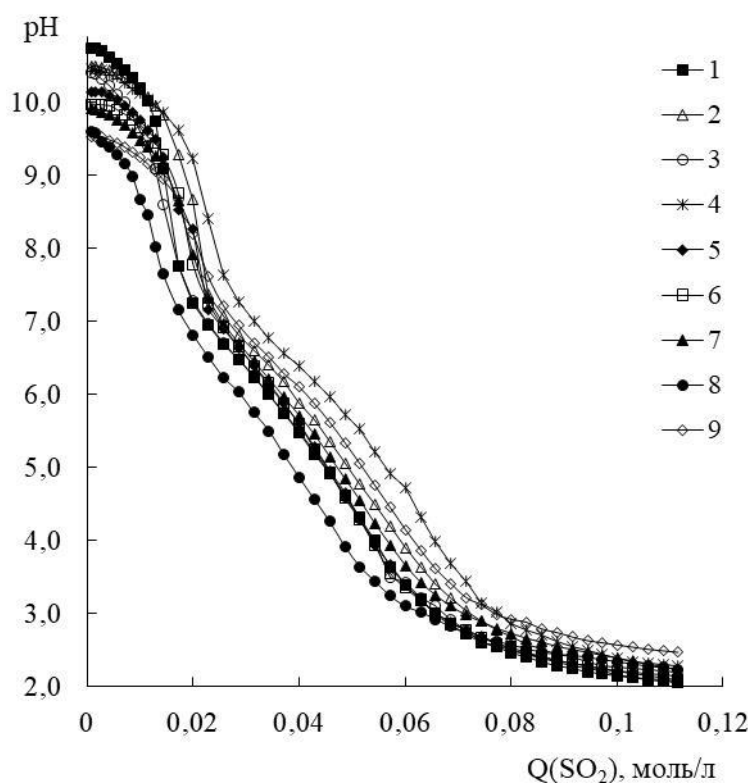


Рис. 2.12. Інтегральні хроно-рН-метричні криві титрування буферного розчину 3МЕА–(МЕАН)₃Сіт газоподібним SO₂.
Т (К): 273 – 1; 278 – 2; 283 – 3; 288 – 4; 293 – 5; 298 – 6; 303 – 7; 308 – 8; 313 – 9.

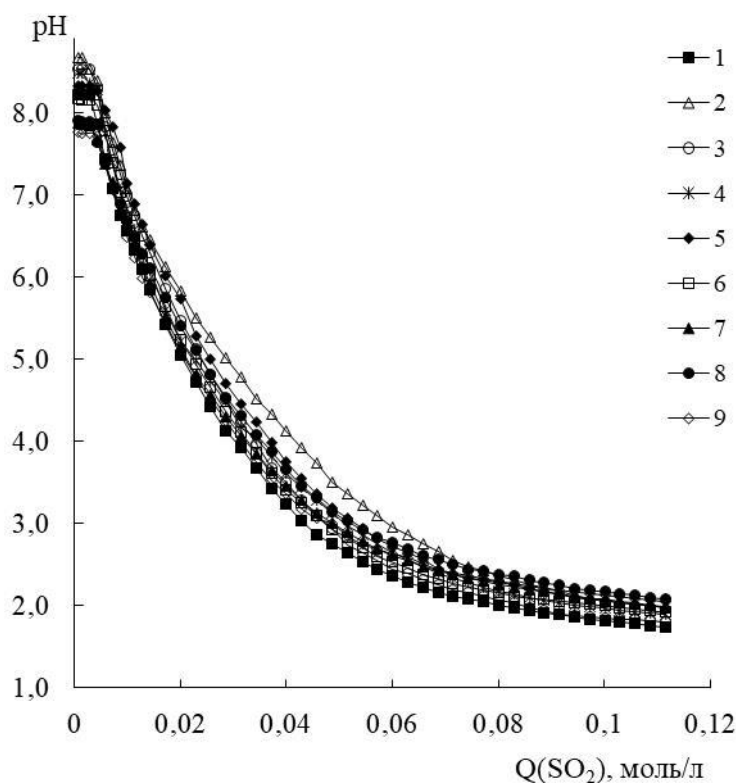


Рис. 2.13. Інтегральні хроно-рН-метричні криві титрування буферного розчину 3РЕРА–(РЕРАН)₃Сіт газоподібним SO₂.
Т (К): 273 – 1; 278 – 2; 283 – 3; 288 – 4; 293 – 5; 298 – 6; 303 – 7; 308 – 8; 313 – 9.

У випадку буферної системи 3МЕА–(МЕАН)₃Сіт–Н₂О спостерігається по два стрибки на інтегральних (рис. 2.12; табл. 2.5) та по два максимуми на диференціальних (наприклад, рис. 2.14) рН-метричних кривих при

співвідношеннях $\text{SO}_2 : \text{N}_{\text{MEA}} = (0,34 \div 0,52) : 2,00$ і $(0,49 \div 0,63) : 1,00$, на відміну від буферного розчину із РЕРА (рис. 2.13, 2.14; табл. 2.5), для якого характерно лише по одному ефекту на вказаних кривих при $\text{SO}_2 : \text{N}_{\text{РЕРА}} = (0,68 \div 0,86) : 2,00$. Це зумовлено тим, що вихідні розчини із МЕА мають більш лужне середовище ($\text{pH } 9,53 \div 9,74$), ніж розчини із РЕРА ($\text{pH } 7,76 \div 8,67$).

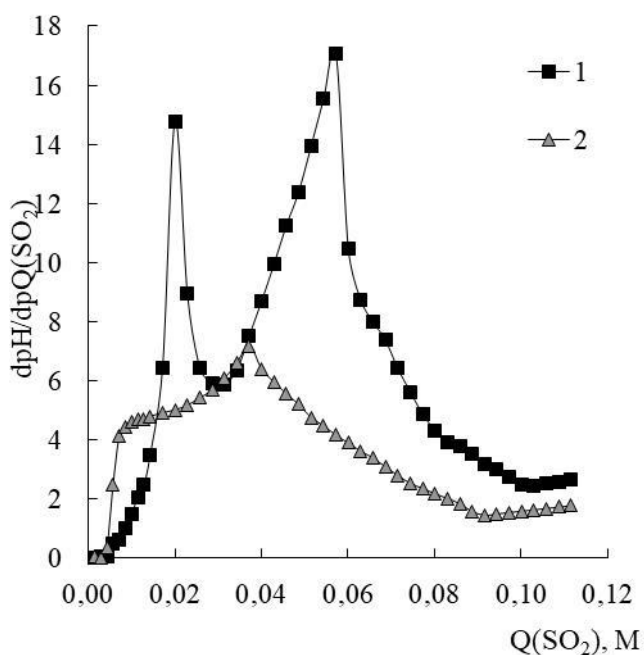


Рис. 2.14. Диференційні рН-метричні криві титрування буферних розчинів ЗМЕА–(МЕАН)₃Cit (1) та ЗРЕРА–(РЕРАН)₃Cit (2) газоподібним SO_2 при 298 К.

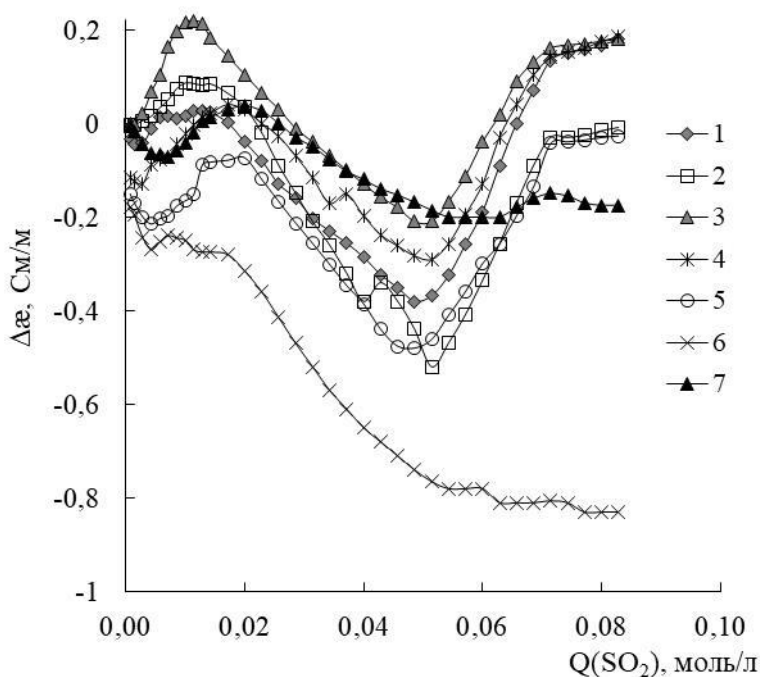


Рис. 2.15. Хроно-кондуктометричні криві титрування буферного розчину ЗМЕА–(МЕАН)₃Cit газоподібним SO_2 .

T (К): 273 – 1; 278 – 2; 283 – 3; 293 – 4; 298 – 5; 303 – 6; 313 – 7.

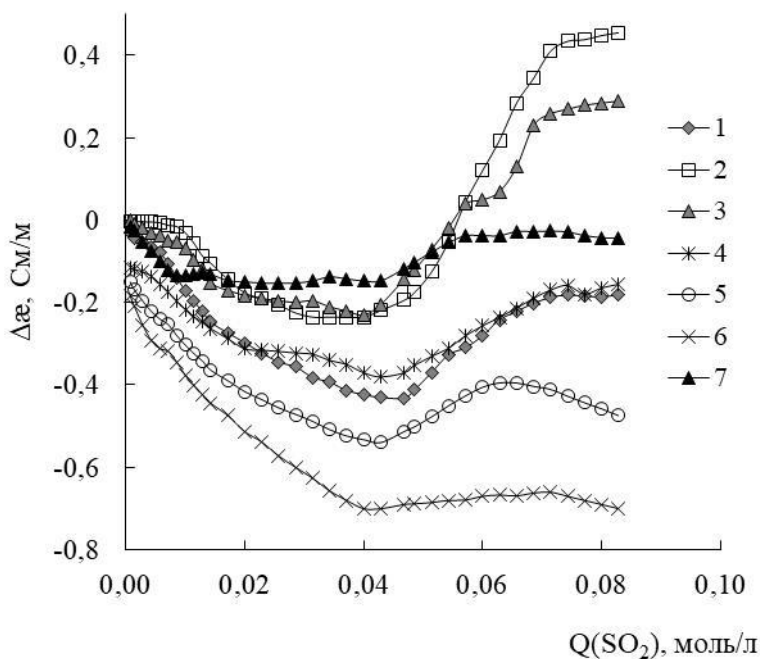


Рис. 2.16. Хроно-кондуктометричні криві титрування буферного розчину ЗРЕРА-(РЕРАН)₃Cit газоподібним SO₂.
Т (К): 273 – 1; 278 – 2; 283 – 3; 293 – 4; 298 – 5; 303 – 6; 313 – 7.

При одних і тих же значеннях Q_{SO_2} для розчинів SO₂ – Na₃Cit – H₂O та SO₂ – (МЕАН)₃Cit – H₂O спостерігається збільшення значень ϵ з підвищенням температури в області 273 – 313 К; значення $\Delta\epsilon$ зменшуються в системах SO₂ – (МЕАН)₃Cit – H₂O, SO₂ – (РЕРАН)₃Cit – H₂O, SO₂ – ЗМЕА – (МЕАН)₃Cit – H₂O та SO₂ – ЗРЕРА – (РЕРАН)₃Cit – H₂O (рис. 2.9, 2.10, 2.15, 2.16) під час нагрівання в області 283 – 303 К. Це зумовлено йон-молекулярним складом досліджених систем.

При поглинанні діоксиду сірки буферним розчином ЗМЕА – (МЕАН)₃Cit – H₂O $\Delta\epsilon$ набуває позитивних значень (рис. 2.15) лише на окремих ділянках кривих $\Delta\epsilon = f(Q_{SO_2})$ при 273 К ($0,005 < Q_{SO_2} < 0,020$ моль/л), 278 К ($0,002 < Q_{SO_2} < 0,020$ моль/л), 283 К ($0,002 < Q_{SO_2} < 0,030$ моль/л), 293 К ($0,012 < Q_{SO_2} < 0,025$ моль/л) та 313 К ($0,013 < Q_{SO_2} < 0,025$ моль/л); за інших умов експерименту $\Delta\epsilon \leq 0$ См·м⁻¹. Для буферної системи з РЕРА при хемосорбції SO₂ значення $\Delta\epsilon$ від'ємні (рис. 2.16), окрім Т = 278 та 283 К (криві 2 та 3) при $Q_{SO_2} : Q_N \geq 0,55$.

**Характеристики рН-метричних кривих титрування
буферних розчинів 3МЕА–(МЕАН)₃Cit та 3РЕРА–(РЕРАН)₃Cit
газоподібним діоксидом сірки**

Т, К	1-ий максимум			2-ий максимум		
	SO ₂ : Am(Na)	pH	dpH/dpQ _{SO₂}	SO ₂ : Am(Na)	pH	dpH/dpQ _{SO₂}
3МЕА–(МЕАН)₃Cit						
273	0,172	7,75	16,92	0,572	3,64	16,61
278	0,200	8,67	8,96	0,601	3,9	14,16
283	0,172	7,75	10,74	0,572	3,5	21,10
288	0,258	7,63	15,05	0,629	4,32	19,80
293	0,200	8,26	18,97	0,543	3,94	15,33
298	0,200	7,77	14,79	0,486	4,58	13,67
303	0,200	7,91	10,91	0,572	3,94	13,02
308	0,129	8,02	8,41	0,486	3,92	12,91
313	0,229	7,61	10,0	0,601	4,15	14,16
313	0,343	3,16	2,90	–	–	–
3РЕРА–3(РЕРАН)₃Cit						
273	0,372	3,42	7,48	–	–	–
278	0,4862	3,51	8,36	–	–	–
283	0,3718	3,68	8,34	–	–	–
288	0,3146	4,18	7,25	–	–	–
293	0,3718	3,98	7,48	–	–	–
298	0,3718	3,61	7,19	–	–	–
303	0,429	3,28	6,01	–	–	–
308	0,404	3,66	6,84	–	–	–
313	0,3432	3,75	6,35	–	–	–

Кондуктометричні криві (рис. 2.15, 2.16; табл. 2.6), на відміну від рН-метричних (рис. 2.12-2.14), характеризуються трьома або чотирма ефектами. Це пов'язано зі специфічними перегрупуваннями в системах водневих зв'язків при хемосорбції SO₂ досліджуваними буферними розчинами, до яких більш чутлива кондуктометрія.

При введенні в розчин 3МЕА – (МЕАН)₃Cit – Н₂О діоксиду сірки спостерігається зменшення значень Δε на ділянках 0,020 < Q_{SO₂} < 0,050 моль/л у дослідженому температурному діапазоні (рис. 2.15). Подальше додавання

**Характеристики кондуктометричних кривих титрування
водних розчинів ЗМЕА–(МЕАН)₃Cit та ЗРЕРА–(РЕРАН)₃Cit газоподібним діоксидом сірки**

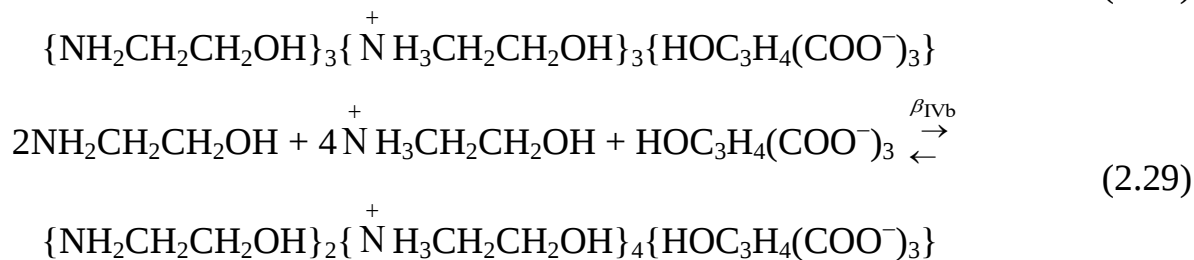
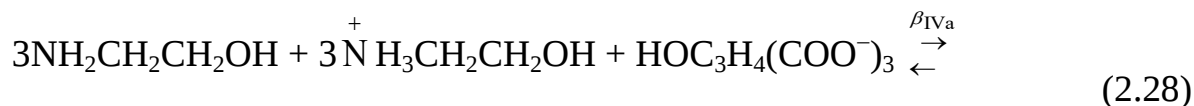
Т, К	І-й ефект		ІІ-й ефект		ІІІ-й ефект		ІV ефект	
	SO ₂ : Ам (вигляд)	Δæ, СМ·М ⁻¹	SO ₂ : Ам (вигляд)	Δæ, СМ·М ⁻¹	SO ₂ : Ам (вигляд)	Δæ, СМ·М ⁻¹	SO ₂ : Ам (вигляд)	Δæ, СМ·М ⁻¹
ЗМЕА–(МЕАН) ₃ Cit								
273	0,11 (макс)	0,026	0,486 (мін)	-0,38	0,714 (злам)	0,134	–	–
278	0,11 (макс)	0,086	0,466 (злам)	-0,38	0,514 (мін)	-0,52	0,714 (злам)	-0,030
283	0,10 (макс)	0,22	0,486 (мін)	-0,21	0,714 (злам)	0,16	–	–
293	0,17 (макс)	0,04	0,514 (мін)	-0,29	0,714 (злам)	0,14	–	–
298	0,428 (мін)	-0,215	0,20 (макс)	-0,074	0,486 (мін)	-0,480	0,714 (злам)	-0,043
303	0,0429 (мін)	-0,27	0,71 (макс)	-0,24	0,151 (злам)	-0,28	0,540 (злам)	-0,780
313	0,071 (мін)	-0,07	0,02 (макс)	0,04	0,543 (мін)	-0,20	0,628 (злам)	-0,20
ЗРЕРА–3(РЕРАН) ₃ Cit								
273	0,143 (злам)	-0,248	0,468 (мін)	-0,432	0,743 (злам)	-0,182	–	–
278	0,071 (злам)	-0,013	0,310 (злам)	-0,236	0,400 (злам)	-0,236	0,743 (злам)	0,434
283	0,100 (злам)	-0,068	0,143 (злам)	-0,015	0,400 (мін)	-0,231	0,710 (злам)	0,258
293	0,200 (злам)	-0,313	0,314 (злам)	-0,326	0,428 (мін)	-0,381	0,743 (злам)	-0,159
298	0,143 (злам)	-0,364	0,428 (мін)	-0,540	0,629 (макс)	-0,396	–	–
303	0,400 (злам)	-0,701	0,714 (макс)	-0,661	–	–	–	–
313	0,017 (мін)	-0,123	0,129 (злам)	-0,129	0,429 (злам)	-0,148	0,571 (злам)	-0,038

сорбтиву супроводжується зростанням значень $\Delta\epsilon$ аж до $Q_{SO_2} \approx 0,070$ моль/л (окрім $T = 293$ K); далі залежності $\Delta\epsilon = f(Q_{SO_2})$ виходять на стаціонарні ділянки.

Додавання SO_2 до буферної системи ЗРЕРА–(РЕРАН)₃Cit–H₂O спричинює зменшення значень $\Delta\epsilon$ при $0,010 < Q_{SO_2} < 0,040$ моль/л в дослідженому температурному діапазоні. При $(0,040 \div 0,045 \text{ моль/л}) < Q_{SO_2}$ відбувається зростання значень $\Delta\epsilon$ аж до $Q_{SO_2} 0,063$ моль/л (при 298 K) і вище (при інших температурах).

Кожна окрема крива $\Delta\epsilon = f(Q_{SO_2})$ під час хемосорбції SO_2 вказаними буферними системами при певній температурі характеризується своїми ефектами (рис. 2.15, 2.16; табл. 2.6).

У випадку буферних розчинів ЗМЕА–(МЕАН)₃Cit–H₂O та ЗРЕРА–(РЕРАН)₃Cit–H₂O, окрім реакцій (2.1) – (2.18), існує ймовірність утворення йон-молекулярних комплексів згідно таких рівнянь:



На основі експериментальних даних (рис. 2.12), з використанням математичної моделі, що враховує закон діючих мас (рівняння 2.1 – 2.18, 2.28, 2.29), матеріальний баланс за N (2.30), Cit (2.31) та S (2.21), розраховано йон-молекулярний склад розчинів SO_2 –ЗМЕА–(МЕАН)₃Cit–H₂O (наприклад, рис. 2.17).

$$Q_N = [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + [\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + C_{\text{Ia}} + C_{\text{Ib}} + 2C_{\text{IIa}} + 2C_{\text{IIb}} + \\ + 3C_{\text{IIIa}} + 2C_{\text{IS}} + C_{\text{IIS}} + 2C_{\text{IIIS}} + 6C_{\text{IVa}} + 6C_{\text{IVb}} \quad (2.30)$$

$$Q_{\text{Cit}} = [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2\text{COO}^-] + \\ + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2] + [\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3] + \\ + C_{\text{Ia}} + C_{\text{Ib}} + C_{\text{IIa}} + C_{\text{IIb}} + C_{\text{IIIa}} + C_{\text{IVa}} + C_{\text{IVb}} \quad (2.31)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] + C_{\text{Ib}} + C_{\text{IIb}} + C_{\text{IVb}} = \\ = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + 2 \cdot [\text{SO}_3^{2-}] \quad (2.32)$$

де $C_{\text{IVa}} = \{\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_3 \{\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_3 \{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3\}$,

$C_{\text{IVb}} = \{\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_2 \{\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}_4 \{\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COO}^-)_3\}$.

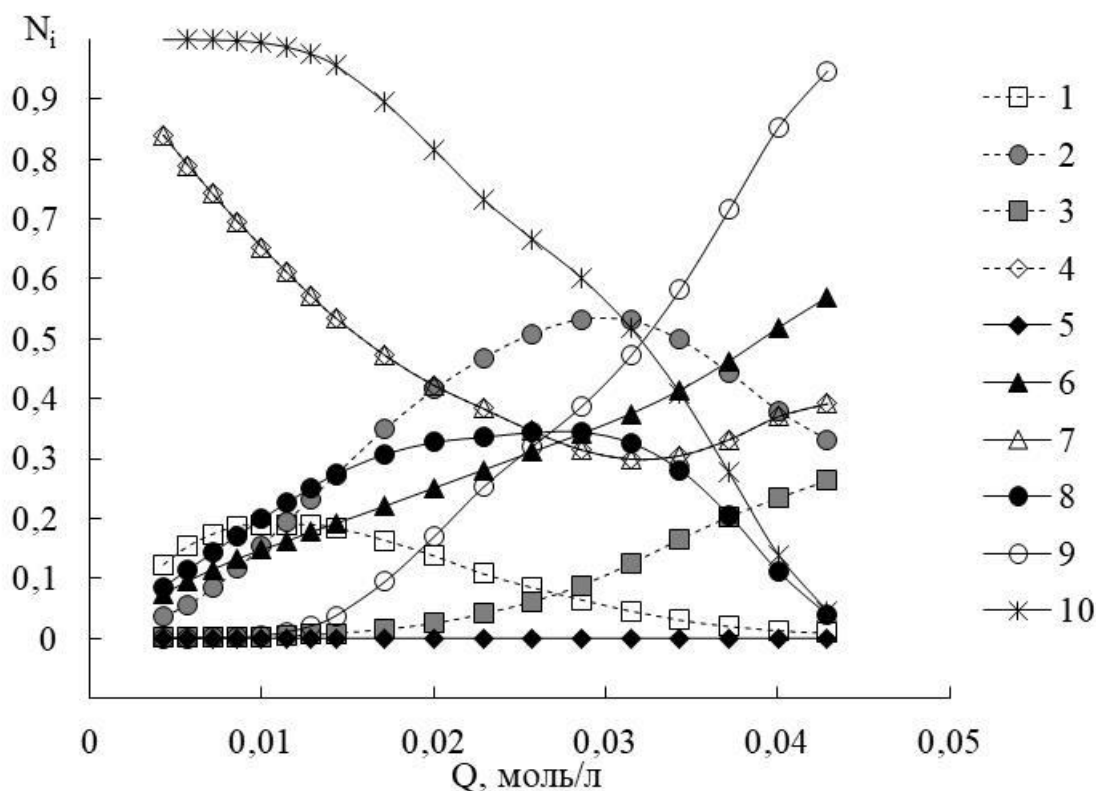
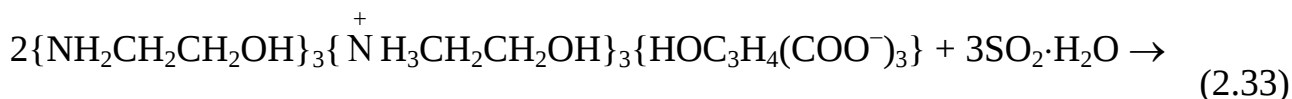
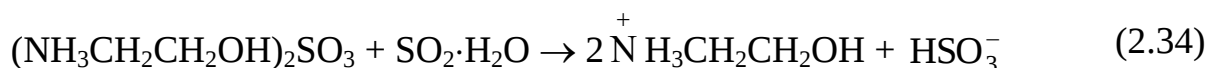


Рис. 2.17. Діаграми часткового розподілу різних форм взаємодії у системі SO_2 – $3\text{MEA}-(\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$ залежно від Q_{SO_2} при 293 К. N_i – мольна частка Cit^{3-} (1), HCit^{2-} (2), H_2Cit^- (3), C_{IVa} (4, 7), $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (5), $\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (6), C_{IS} (8, 10), HSO_3^- (9) відносно загально вмісту цитратів (1–4), азоту (5–8) та сірки (9, 10).

Згідно розрахунків (рис. 2.17), хемосорбція водним розчином ЗМЕА- $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ діоксиду сірки відбувається за рахунок його зв'язування у сульфїт моноетаноламонію **IS** (крива 10) при $Q_{\text{SO}_2} < 0,0572$ моль/л в результаті реакції (2.33). Це супроводжується збільшенням мольної частки цитрат аніонів (крива 1) та моноетаноламонійних катіонів (крива 6), а також зменшенням відносного вмісту сполуки **IVa** (криві 4, 7).



Подальше додавання SO_2 супроводжується збільшенням відносного вмісту гідросульфїт аніонів (крива 9) та моноетаноламонійних катіонів (крива 6) в результаті реакції (2.34).



При цьому мольна частка сполуки **IS** відносно загального вмісту N (крива 8) проходить через максимум при $Q_{\text{SO}_2} : Q_{\text{N}} = 1,0 : 4,0$; мольна частка цитрат-аніонів (крива 1) проходить через максимум при $Q_{\text{SO}_2} : Q_{\text{N}} = 1,0 : 10,0$. Це супроводжується частковим протонуванням цитрат аніонів з утворенням гідроксидитрат (крива 2) та дигідроксидитрат (крива 3) аніонів. Відносний вміст $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)_2$ (крива 2) проходить через максимум при $Q_{\text{SO}_2} = 0,0286$ моль/л, а $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2\text{COO}^-$ (крива 3) – зростає на всій розрахованій ділянці.

Вміст незв'язаного MEA (у вигляді вільної основи), недисоційованої H_3Cit , сульфїт та піросульфїт аніонів, а також $\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ не перевищує 0,02 відн. од. Потрібно відмітити, що іонні триплети **IIa** та **IIb** під час хемосорбції SO_2 даним буферним розчином в досліджених концентраційному (Q_{SO_2}) та температурному діапазонах не реалізуються, на відміну від розчину $(\text{MEAN})_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O}$.

Концентраційні залежності виду $\mu = f(Q_{SO_2})$ мають складний характер у зв'язку з багатокомпонентністю хемосорбційної системи під час поглинання SO_2 (при 283-288 та 298-313 К) в силу вище сказаного. Так як при 293 К між МЕА та H_3Cit реалізується лише йон-молекулярний комплекс **IVa**, то спостерігається така лінійна залежність:

$$\mu = 0,0177 + 1,0261 \cdot Q_{SO_2}; n = 14; R^2 = 0,9940 \quad 2.35$$

Використовуючи отримані дані щодо компонентного складу буферних розчинів $3MEA-(MEAH)_3Cit-H_2O$ при хемосорбції SO_2 , розраховано концентраційні константи утворення сполук **Ia**, **Ib**, **IIIa**, **IVa** та **IVb**. Залежності $p\beta_{Ib} = f(\mu)$ описуються рівнянням (2.23), параметри якого наведено в табл. 2.7

Таблиця 2.7

Параметри рівняння (2.23) для сполук Ia, Ib, IIIa, IVa та IVb в розчинах $SO_2-3MEA-(MEAH)_3Cit-H_2O$

T, K	A_i	B_i	R^2	$Q_{SO_2}:Q_{Am}$
Ia				
303	-5,44	79,27	0,9954	0,315÷0,458
313	19,11	-274,7	0,9890	0,286÷0,400
Ib				
283	-3,94	6,63	0,9895	0,315÷0,949
288	-5,08	-9,78	0,9741	0,257÷0,486
IIIa				
288	-17,33	-102,56	0,9978	0,0715÷0,200
313	-6,873	41,14	0,9995	0,0286÷0,143
IVa				
293	-12,16	-45,31	0,9885	0,014÷0,529
313	22,835	-382	0,8303	0,172÷0,257
IVb				
283	-18,14	15,30	0,9920	0,072÷0,286
303	18,23	-377,0	0,9935	0,175÷0,263

З ростом температури спостерігається послаблення зв'язків у сполуках **Ia**, **IIa**, **IVa** та **IVb**, на що вказує збільшення значень $p\beta_i$, чисельно рівних коефіцієнтам A_i в рівнянні (2.23) (табл. 2.7); та зміцнення комплексу **Ib**.

Таким чином, проведена оцінка кислотно-основної взаємодії при хемосорбції діоксиду сірки водними буферними розчинами на основі цитратів моноетаноламонію та поліетиленполамонію у порівнянні із цитратом натрію

ВИСНОВКИ

На основі даних хроно-рН-, хроно-потенціо- та хроно-кондуктометричного дослідження встановлено особливості кислотно-основної взаємодії при хемосорбції SO_2 модельними буферними розчинами на основі Na_3Cit , $(\text{MEAN})_3\text{Cit}$ та $(\text{PERAN})_3\text{Cit}$.

1. Встановлено склад сполук, що утворюються при поглинанні SO_2 розчинами $\text{Na}_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$, $(\text{MEAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$, $(\text{PERAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{MEA}-(\text{MEAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$ та $\text{PERA}-(\text{PERAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$ при 273 – 313 К.
2. Показано, що при одних і тих же Q_{SO_2} значення рН буферних розчинів під час хемосорбції діоксиду сірки при 293 К зменшуються в таких послідовностях
 - при $Q(\text{SO}_2) < 0,02$ моль/л $3\text{MEA}-(\text{MEAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O} > 3\text{PERA}-(\text{PERAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O} > (\text{MEAN})_3\text{Cit} > \text{Na}_3\text{Cit} > (\text{PERAN})_3\text{Cit}$;
 - при $0,02 < Q(\text{SO}_2) < 0,05$ моль/л $3\text{MEA}-(\text{MEAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O} > (\text{MEAN})_3\text{Cit} > \text{Na}_3\text{Cit} > 3\text{PERA}-(\text{PERAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O} > (\text{PERAN})_3\text{Cit}$;
 - при $0,05 < Q(\text{SO}_2) < 0,10$ моль/л $(\text{MEAN})_3\text{Cit} > 3\text{MEA}-(\text{MEAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O} \geq \text{Na}_3\text{Cit} > 3\text{PERA}-(\text{PERAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O} \geq (\text{PERAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$.
3. При одних і ти же значеннях Q_{SO_2} для буферних розчинів $\text{SO}_2-\text{Na}_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$ та $\text{SO}_2-(\text{MEAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$ відмічено збільшення значень α з ростом температури при 273 – 313 К; значення $\Delta\alpha$ зменшуються в системах $\text{SO}_2-(\text{MEAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2-(\text{PERAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2-3\text{MEA}-(\text{MEAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$ та $\text{SO}_2-3\text{PERA}-(\text{PERAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$ під час нагрівання при 283 – 303 К, що спричинено їх йон-молекулярним складом.
4. На основі розроблених математичних моделей розраховано йон-молекулярний компонентний склад буферних розчинів $\text{SO}_2-(\text{MEAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$ та $\text{SO}_2-3\text{MEA}-(\text{MEAN})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$ при 283 – 313 К та концентраційні і термодинамічні константи утворення іонних асоціатів $(\text{MEAN}^+)_2\text{SO}_3$, $\{\text{MEAN}^+\}\{\text{H}_2\text{Cit}^-\}$ (**Ia**), $\{\text{MEAN}^+\}_2\{\text{HCit}^{2-}\}$ (**Ia**), $\{\text{MEAN}^+\}_2\{\text{H}_2\text{Cit}^-\}$ (**Ib**),

$\{\text{MEAH}^+\}_3\{\text{Cit}^{3-}\}$ (**IIIa**), та іон-молекулярних комплексів $\{\text{MEAH}^+\}\{\text{H}_3\text{Cit}\}$ (**Ib**), $\{\text{MEA}\}_3\{\text{MEAH}^+\}_3\{\text{Cit}^{3-}\}$ (**IVa**), $\{\text{MEA}\}_2\{\text{MEAH}^+\}_4\{\text{Cit}^{3-}\}$ (**IVb**).

5. В буферній системі $\text{SO}_2-(\text{MEAH})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$ з ростом температури відбувається перегрупування зв'язків у іонних асоціатів **IIa**, **IIIa** та сполуки **Ib**, на що вказує відсутність чіткої температурної залежності $p\beta_{\text{IIIa}}^T$, а також зміцнення сполук **IIa** та **Ib**.
6. В буферній системі $\text{SO}_2-3\text{MEA}-(\text{MEAH})_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{O}$ з підвищенням температури відбувається послаблення зв'язків у сполуках **Ia**, **IIIa**, **IVa** та **IVb**, а у сполуці **Ib**, навпаки, посилення.

За результатами дипломної роботи опубліковано:

1. Хома Р.Є., Беньковська Т.С., Циганенко К.В., Карич А.М., Кононченко А.Р. *Кисотно-основна та електрохімічна поведінка розчинів моноетаноламін (поліетиленполіамін) – лимонна кислота – вода*. J. Chem. Technol. 2024. Vol. 32, N 1. P. 30-42. DOI: 10.15421/jchemtech.v32i1.292412
2. Беньковська Т.С., Ватраль О.С., Циганенко К.В., Карич А.М., Кононченко А.Р. *Цитратні буферні системи – хемосорбенти кислих або/і основних газів*. Збірник тез доповідей XXII Наукової молодіжної конф. “Проблеми та досягнення сучасної хімії” 14-15 вересня 2023 р., м. Одеса. С. 30.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Хома Р.Є. *Кислотно-основна взаємодія та сульфоокиснення при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів*: Дис. ... докт. хім. наук: 02.00.01. 2019, Київ. 427 с.
2. Хома Р.Є., Бєньковська Т.С., Гельмбольдт В.О., Клімов Д.Г., Горліченко М.Г. *Склад та відносна стійкість продуктів взаємодії оксиду сірки (IV) з водними розчинами таурату калію та моноетаноламонію. Хемосорбент пролонгованої дії*. Вісник ОНУ. Хімія. 2023. Т. 28. № 3. С. 35-51. DOI: 10.18524/2304-0947.2023.3(86).297810
3. Патент України на корисну модель UA94660, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. № u201405985; заявл. 02.06.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
4. Патент України на корисну модель UA94661, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. № u201405986; заявл. 02.06.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
5. Патент України на корисну модель UA 107184, МПК B01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого волокнистого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Абрамова Н.М., Длубовський Р.М., Гусельникова Н.О. № u201511537; заявл. 23.11.2015; опубл. 25.05.2016, Бюл. № 10.
6. Патент України на корисну модель UA 113022, МПК C09K 21/10, B01D 39/00, D06M 11/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., u201606322; заявл. 10.06.2016, опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.
7. Патент України на корисну модель UA121424, МПК B01D 39/00, D06M 13/00, C07C 229/16 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу* Еннан А.А.-А, Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М.- № u201704528; заявл. 10.05.17, опубл. 11.12.17, Бюл. № 23.

8. Патент України на корисну модель UA115534, МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту *Еннан А.А., Хома Р.Є., Галак А.В., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М.*- № u201608804; заявл. 15.08.16, опубл. 25.04.17, Бюл. № 8.
9. Патент України на корисну модель UA124684, МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. *Еннан А.А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М.* - № u201707156. Заявл. 07.07.2017.Опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8.
10. Патент України на корисну модель UA129785, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. *Еннан А.А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В.* № u201805458; заявл. 16.05.2018; опубл. 12.11.2018, Бюл. № 21.
11. Bekassy-Molnar E., Marki E., Majeed J.G. *Sulphur dioxide absorption in air-lift-tube absorbers by sodium citrate buffer solution*. Chem. Eng. Process. 2005. Vol. 44, N 9. P. 1039-1046. DOI: 10.1016/j.cep.2005.02.001
12. Jiang X., Liu Y., Gu M. *Absorption of Sulfur Dioxide with Sodium Citrate Buffer Solution in a Rotating Packed Bed*. Chin. J. Chem. Eng. 2011. Vol. 19, N 4. P. 687-692. DOI: 10.1016/s1004-9541(11)60042-6
13. Sun Z., Zhou Y., Jia S., Wang Y., Jiang D., Zhang L. *Enhanced SO₂ Absorption Capacity of Sodium Citrate Using Sodium Humate*. Catalysts. 2021. Vol. 11, N 7. An 865. DOI: 10.3390/catal11070865
14. Хома Р.Є., Бєньковська Т.С., Циганенко К.В., Карич А.М., Кононченко А.Р. *Кислотно-основна та електрохімічна поведінка розчинів моноетаноламін (поліетиленполіамін) – лимонна кислота – вода*. J. Chem. Technol. 2024. Vol. 32, N 1. P. 30-42. DOI: 10.15421/jchemtech.v32i1.292412
15. Хома Р.Є., Бєньковська Т.С., Осадчий Л.Т., Ішков Ю.В. *Кислотно-основна та електрохімічна поведінка розчинів лимонна кислота – цитрат натрію – вода*. Вісник ОНУ. Хімія. 2023. Т. 28. № 2. С. 33-42. DOI: 10.18524/2304–0947.2023.2(85).286600

16. Wang D., Xie J., Li G., Meng W., Li J., Li D., Zhou H. *Multiobjective Evaluation of Amine-Based Absorbents for SO₂ Capture Process Using the pK_a Mathematical Model*. ACS Omega. 2022. Vol. 7, N 3. P. 2897–2907. DOI: 10.1021/acsomega.1c05766
17. Li X., Zhu C., Ma Y. *Removal of SO₂ using ammonium bicarbonate aqueous solution as absorbent in a bubble column reactor*. Front. Chem. Sci. Eng. 2013. Vol. 7. P. 185–191. DOI: 10.1007/s11705-013-1326-5
18. Tailor R., Sayari A. *Grafted propyldiethanolamine for selective removal of SO₂ in the presence of CO₂*. Chem. Eng. J. 2016. Vol. 289. P. 142–149. DOI: 10.1016/j.cej.2015.12.084
19. Wang L., Zhang Y., Liu Y., Xie H., Xu Y., Wei J. *SO₂ absorption in pure ionic liquids: Solubility and functionalization*. J. Hazard. Mater. 2020. Vol. 392. An 122504. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122504
20. Lydakis D., Fysarakis I., Papadimitriou M., Kolioradakis G. *Optimization study of sulfur dioxide application in processing of sultana raisins*. Int. J. Food. Prop. 2003. Vol. 6, N 3. 393–403. DOI: 10.1081/jfp-120020117
21. Holbrey J.D., Rogers R.D. *Green industrial applications of ionic liquids: technology review*. In: Rogers R.D., Seddon K.R. (Eds.) Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry. 2002. P. 446–458. DOI: 10.1021/bk-2002-0818.ch034
22. Li H., Jiao X., Chen W. *Solubility of sulphur dioxide in polar organic solvents*. Phys. Chem. Liq. 2014. Vol. 52. P. 349–353. DOI: 10.1080/00319104.2013.830720
23. Kim H.S., Kim M., Cheong M. *Functionalized tertiary amines as SO₂ absorbents*. In: Proceedings of the World Congress on Civil, Structural, and Environmental Engineering. Prague, Czech Republic. 2016. P. 112–116. DOI: 10.11159/icesdp16.112
24. Shannon M.S., Irvin A.C., Liu H., Moon J.D., Hindman M.S., Turner C.H., Bara J.E. *Chemical and physical absorption of SO₂ by N-Functionalized imidazoles*:

- experimental results and molecular-level insight*. Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54. P. 462–471. DOI: 10.1021/ie503752h
25. Zhao J., Ren S., Hou Y., Zhang K., Wu W. *SO₂ absorption by carboxylate anion based task-specific ionic liquids: effect of solvents and mechanism*. Ind Eng. Chem. Res. 2016. Vol. 55, N 50. P. 12919–12928. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02801
 26. Hou Y., Zhang Q., Gao M., Ren S., Wu W. *Absorption and Conversion of SO₂ in Functional Ionic Liquids: Effect of Water on the Claus Reaction*. ACS Omega. 2022. Vol. 7, N 12. P. 10413–10419. DOI: 10.1021/acsomega.1c07139
 27. Zhang H., Jiang B., Yang N., Zhang N., Tantai X. *Highly efficient and reversible absorption of SO₂ from flue gas using diamino polycarboxylate protic ionic liquid aqueous solutions*. Energy Fuels. 2019. Vol. 33, N 9. P. 8937–8945. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b01745
 28. Zeng S., Gao H., Zhang X., Dong H., Zhang X., Zhang S. *Efficient and reversible capture of SO₂ by pyridinium-based ionic liquids*. Chem. Eng. J. 2014. Vol. 251. P. 248–256. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.040>
 29. Yan S., Han F., Hou Q., Zhang S., Ai S. *Recent advances in ionic liquid-mediated SO₂ capture*. Ind. Eng. Chem. Res. 2019 Vol. 58, N 31. P. 13804–13818. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b01959
 30. Wan Z., Zhang T., Liu Y., Liu P., Zhang J., Fang L., Sun D. *Enhancement of desulfurization by hydroxyl ammonium ionic liquid supported on active carbon*. Environ. Res. 2022. Vol. 213. An 113637. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113637
 31. Sun Y., Zhang Y., Zhang L., Jiang B., Gu W., Yang H. *SO₂ capture using pH-buffered aqueous solutions of protic triamine-based ionic liquid*. Energy Fuels. 2017. Vol. 31, N 4. P. 4193–4201. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b03260
 32. Qi Y., Hu X., Liu Y., Sun D., Li R., Zhu H. *Highly efficient and reversible absorption of SO₂ by hydroxyl ammonium ionic liquids at low partial pressure*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 2019. Vol. 94, N 10. P. 3325–3332. DOI: 10.1002/jctb.6143

33. Meng X.C., Wang J.Y., Xie P.T., Jiang H.C., Hu Y.Q., Chang T. *Structure and SO₂ absorption properties of guanidinium based dicarboxylic acid ionic liquids*. Energy Fuel. 2018. Vol. 32, N 2. P. 1956–1962. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02962
34. Li X., Zhang T., Liu Y., Qi Y., Liu P., Fang L., Sun D. *Absorption mechanism and thermodynamics of SO₂ using pH-buffered ionic liquid aqueous solution*. Int. J. Environ. Sci. Technol. 2023. DOI: 10.1007/s13762-023-05064-8
35. Cui G., Lin W., Ding F., Luo X., He X., Li H., Wang C. *Highly efficient SO₂ capture by phenyl-containing azole-based ionic liquids through multiple-site interactions*. Green Chem. 2014. Vol. 16. P. 1211–1216. DOI: 10.1039/c3gc41458b
36. Yang B., Zhang Q., Fei Y., Zhou F., PeixueWang Y. *Deng Biodegradable betainebased aprotic task-specific ionic liquids and their application in efficient SO₂ absorption*. Green Chem. 2015. Vol. 17. P. 3798–3805. DOI: 10.1039/c5gc00691k
37. Zeng S., Zhang X., Gao H., He H., Zhang X., Zhang S. *SO₂-Induced Variations in the Viscosity of Ionic Liquids Investigated by in Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Simulation Calculations*. Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54. P. 10854–10862. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01807
38. Li X., Zhang L., Zheng Y., Zheng C. *Effect of SO₂ on CO₂ absorption in flue gas by ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate*. Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54, N 34. P. 8569–8578. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b02208
39. Zeng S., He H., Gao H., Zhang X., Wang J., Huang Y., Zhang S. *Improving SO₂ capture by tuning functional groups on the cation of pyridinium-based ionic liquids*. RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 2470–2478. DOI: 10.1039/c4ra13469a
40. Cui G., Zhang F., Zhou X., Li H., Wang J., Wang C. *Tuning the basicity of cyano-containing ionic liquids to improve SO₂ capture through cyano-sulfur interactions*. Chem.-Eur. J. 2015. Vol. 21. P. 5632–5639. DOI: 10.1002/chem.201405683

41. Cui G., Huang Y., Zhang R., Zhang F., Wang J. *Highly efficient and reversible SO₂ capture by halogenated carboxylate ionic liquids*. RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 60975–60982. DOI: 10.1039/c5ra09752e
42. Cui G., Zhang F., Zhou X., Huang Y., Xuan X., Wang J. *Acylamido-based anion-functionalized ionic liquids for efficient SO₂ capture through multiple-site interactions*. ACS Sustain. Chem. Eng. 2015. Vol. 3. P. 2264–2270. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00526
43. Chen K., Lin W., Yu X., Luo X., Ding F., He X., Li H., Wang C. *Designing of anion-functionalized ionic liquids for efficient capture of SO₂ from flue gas*. AIChE J. 2015. Vol. 61. P. 2028–2034. DOI: 10.1002/aic.14793
44. Kent R.L., Eisenberg B. *Better data for amine treating*. Hydrocarbon Proc. 1976. Vol. 55. P. 87–90.
45. Xu G.W., Zhang C.F., Qin S.J., Zhu B.C. *Solubility of CO₂ in aqueous methyldiethanolamine solutions and the mathematical models*. Chin. J. Chem. Eng. 1993. Vol. 44. P. 677–684.
46. Li C.Y. *An improved mathematical model of equilibrium solubility of H₂S and CO₂ in H₂S-CO₂-MEDA-H₂O system*. Pet. Process. 1998. Vol. 29. P. 51–56.
47. Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Gelmboldt V.O. *Chemisorption of Sulfur (IV) Oxide by Aqueous Solutions of Ethanolamines Under Static Conditions*. Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86, N 8. P. 1811-1818. DOI: 10.1134/S1070363216080065
48. Xie J., Wang D., Liu L., Shao T., Zhou H., Zhang D. *An Overview of Flue Gas SO₂ Capture Technology Based on Absorbent Evaluation and Process Intensification*. Ind. Eng. Chem. Res. 2024. Vol. 63. P. 6066–6086. DOI: 10.1021/acs.iecr.4c00405
49. Wang Y., Liu X., Kraslawski A., Gao J., Cui P. *A novel process design for CO₂ capture and H₂S removal from the syngas using ionic liquid*. J. Clean. Prod. 2019. Vol. 213. P. 480–490. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.12.180

50. Cheng C., Li J., Cao J., Guo J., Cen W. The absorption of SO_2 by *morpholine cyclic amines with sulfolane as the solvent for flue gas*. J. Hazard. Mater. 2021. Vol. 408. An 124462. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124462
51. Chu G., Fei J., Cai Y., Liu Y., Gao Y., Luo Y., Chen J. *Removal of SO_2 with sodium sulfite solution in a rotating packed bed*. Ind. Eng. Chem. Res. 2018. Vol. 57. P. 2329–2335. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04993
52. Sun Y., Xie J., Huang W., Li G., Li S., Cui P., Xu H., Qu Z., Yan N. *Novel product-adjustable technology using wellman-lord method coupled with sodium-alkali for SO_2 removal and regeneration from smelting gas*. Fuel. 2021. Vol. 288. An 119714. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119714
53. Bernhardsen I.M. *Removal of SO_2 from lue gas – Study of the Regenerable Labsorb Process*. Specialisation project, NTNU 2014. 99 p.
54. Jiang X., Liu Y., Gu M. Absorption of sulphur dioxide with sodium citrate buffer solution in a rotating packed bed. *Chin. J. Chem. Eng.* 2011. Vol. 19. P. 687–692. DOI: 10.1016/s1004-9541(11)60042-6
55. Bekassy-Molnar E., Marki E., Majeed J. *Sulphur dioxide absorption in air-lift-tube absorbers by sodium citrate buffer solution*. Chem. Eng. Process 2005. Vol. 44. P. 1039–1046. DOI: 10.1016/j.cep.2005.02.001
56. Crea F., De Stefano C., Millero F.J., Sharma V.K. *Dissociation constants for citric acid in NaCl and KCl solutions and their mixtures at 25 °C*. J. Solution Chem. 2004. Vol. 33. P. 1349–1366. DOI: 10.1007/s10953-004-1046-z
57. Wang J., Huang W., Xu H., Cui P., Qu Z., Yan N. *High-efficient cyclic absorption of sulfur dioxide in Na-Mg- Cl^{3-} compound system for wet flue gas desulfurization*. Sep. Purif. Technol. 2023. Vol. 320. An 124138. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124138
58. Zhu J., Zhao P., Zhang Q., Yang S., Yan Q. *Modeling and Experiment al studies on chemical absorption of Sulphur dioxide with ethylenediamine-phosphoric acid solution in a theta-ring packed tower for purification of flue gas*. Sep. Purif. Technol. 2021. Vol. 255. An 117764. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117764

59. Wang D., Xie J., Zhou H., Liu L., Li H., Li G., Fan X. *Multiscale energy reduction of amine-based absorbent SO₂ capture technology: Absorbent screening and process improvement*. Sep. Purif. Technol. 2022. Vol. 301. An. 121949. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121949
60. Sun Z., Guo Z., Chen J., Lu X., Wei F. *Performances and mechanism of piperazine-based organic amines removal of SO₂*. Chem. Ind. Eng. Progr. 2019. Vol. 38. P. 46–51.
61. Apelblat A. *Citric acid*. Springer, 2014, 357 p.
62. Verhoff F.H., Bauweleers H. *Citric acid*. in Ullmann's Encyclopedia Ind. Chem. 2014. 11 p. 10.1002/14356007.a07_103.pub3
63. *Citric acid*. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Citric-Acid#section=Solubility>
64. Apelblat A., Manzurola E. *Extraction of Citric Acid by n-Octanol and n-Hexanol*. Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1988. Vol. 92, N 7. P. 793–796. DOI: 10.1002/bbpc.198800195
65. *CHL report for citric acid*. Version 3. Belgium, 2018. 77 p.
66. Kim J., Park C.-M., Choi S.H., Yang M.J., Lee J.-Y., Jeon B.-S., Ku H.-O., Kim M.-S. *Assessment of acute inhalation toxicity of citric acid and sodium hypochlorite in rats*. J. Veterinary Sci. 2023. Vol. 24, N 2. An e22. DOI: 10.4142/jvs.22253
67. *Sodium citrate*. EHS Support. 2021. 8 p. URL: <https://www.santos.com/wp-content/uploads/2021/04/Sodium-citrate-March-2021.pdf>
68. *Sodium Citrate, Dihydrate*. LabChem. Safety Data Sheet. 2020. 6 p. URL: <https://ehslegacy.unr.edu/msdsfiles/36924.pdf>
69. Хома Р.Є., Еннан А.А.-А., Чеботарьов О.М., Водзінський С.В., Маянська А.О. *Термодинаміка дисоціації етаноламмонійних катіонів у водних розчинах*. Вісник ОНУ. Хімія. 2017. Т. 22, № 1. С. 6-19. DOI: 10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707

70. *Monoethanolamine*. URL:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Monoethanolamine#section=Carcinogen-Classification>
71. *Polyamine B*. SDS AkzoNobel. 2014. 125 p. URL:
<https://www.alliancechemicals.com/wp-content/uploads/2011/10/PolyamineBSDS.pdf>
72. *Polyethylene Polyamine*. ChemBK. URL:
<https://www.chembk.com/en/chem/Polyethylene%20Polyamine>
73. Hartley F.R., Burgess C., Alcock R.M. *Solution Equilibria*. Ellis Horwood Limited.: Chichester, West Sussex, England, 1980. 1980. 361 p.
74. Хома Р.Є., Бєньковська Т.С., Циганенко К.В., Водзінський С.В., Топоров С.В. *Цитратні буферні системи*. Тези доповідей Київської конф. з аналітичної хімії “Сучасні тенденції аналізу – 2022”. 26-28 жовтня 2022, Київ. С. 90.
75. Бєньковська Т.С., Ватраль О.С., Циганенко К.В., Карич А.М., Кононченко А.Р. *Цитратні буферні системи – хемосорбенти кислих або/і основних газів*. Збірник тез доповідей XXII Наукової молодіжної конф. “Проблеми та досягнення сучасної хімії” 14-15 вересня 2023 р., м. Одеса. С. 30.