

УДК 621.391:66.069.82[546.224—547.288.15]

Н. В. Літвіненко, М. І. Гавриленко, Г. П. Сохраненко
Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології
м. Одеса, вул. Дворянська, 2

ВЗАЄМОДІЯ В ТРЬОХКОМПОНЕНТНІЙ СИСТЕМІ $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 0°C

Методом ізотермічної розчинності вивчена система $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при температурі 0°C . В якості твердої фази системи реалізується сполука складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{SO}_2$.

Ключові слова: трьохкомпонентна система, діоксид сірки, гексаметилентетрамін

Питання санітарного очищення повітря від шкідливих домішок, особливо від діоксиду сірки, остається одним з актуальних питань сьогодення. Одним з основних джерел забруднення навколишнього середовища діоксидом сірки є теплові електростанції, підприємства хімічної промисловості та кольорової металургії. Концентрація діоксиду сірки в димових газах коливається в межах 0,5-0,6 об. %, що, з урахуванням загального валового викиду, ускладнює пошук ефективних та рентабельних методів очищення [1].

Серед великої кількості сорбентів для очищення газів від діоксиду сірки використовувались ароматичні та аліфатичні аміни, такі як моноетаноламін, діетаноламін, триетаноламін, гексаметилентетрамін, ксілідин, диметиланілін, ортолуїдин та інші. Проводились систематичні дослідження по розробці методів синтезу та хіміко-фізичного дослідження продуктів взаємодії оксиду сірки (IV) із азотовмісними основами [2,3]. Дані дослідження проводились препаративно та із використанням методів фізико-хімічного аналізу, в особливості метода ізотермічної розчинності із встановленням складу твердих фаз по Скрейнемакерсу. Даний метод дозволяє, на відміну від препаративного методу, вивчати взаємодію між речовинами у всьому інтервалі концентрацій всіх компонентів.

На наш погляд, одним з вискоєфективних хемосорбентів діоксиду сірки є водні розчини гексаметилентетраміну (ГМТА), які мають високу поглинальну ємність, не токсичні і, крім того, легко регенеруються [4].

Продовжуючи дослідження по теоретичному обґрунтуванню вибору сорбентів кислів газів та їх регенерації було вивчено комплексоутворення оксиду сірки (IV) з гексаметилентетраміном при температурі 0°C та порівняння одержаних результатів з раніш отриманими даними при 20°C .

В якості вихідних речовин використовували газоподібний SO_2 , попередньо очищений, гексаметилентетрамін (ГМТА) марки "х. ч". Склад точок системи встановлювали по вмісту SO_2 та ГМТА.

Визначення складу рідинних фаз, "залишків" і виділених твердих фаз проводили по наступним методикам: азот визначали по методу Дюма, сірку — по методу Шенігера. [5]

Склад твердих фаз визначають по методу Скрейнмакєрса і підтверджують хімічним аналізом.

Час встановлення рівноваги в системі – 3 години.

Розчинність SO_2 у воді складає при 20°C 11,25 мас. %, а при 0°C – 22,80 мас. % [6].

Розчинність ГМТА у воді складає при 20°C 46,71 мас. %, а при 0°C – 47,30 мас. % [4].

Отримані дані для системи $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при температурі 0°C та при 20°C представлені на рис. 1 та 2 з врахуванням аналітичної екстраполяції променів Скрейнмакєрса в табл. 1 та 2 відповідно.

Як видно з рис. 1 ізотерма розчинності системи $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C складається з двох гілок кристалізації. На першій гілці ізотерми в області низь-

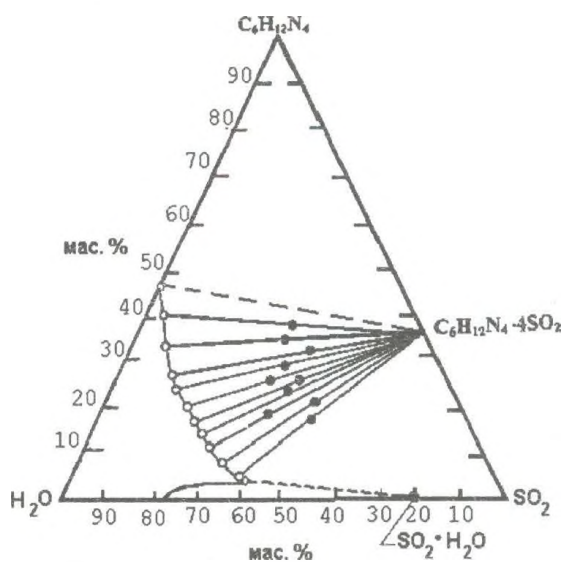


Рис. 1. Фазова діаграма системи $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (0°C)

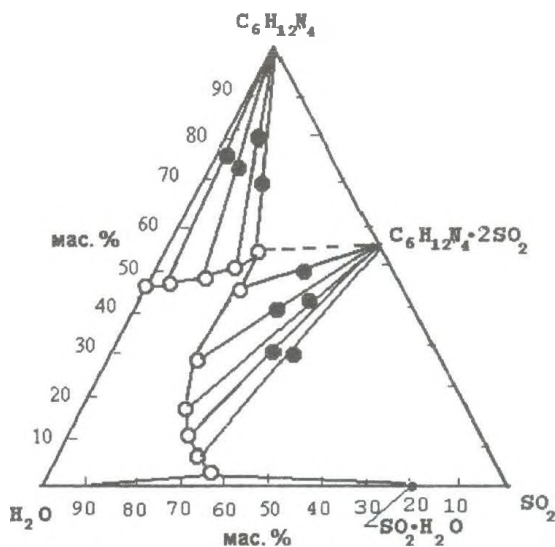


Рис. 2. Фазова діаграма системи $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 20°C

Система $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (0°C)

Склад рідкої фази мас. %		Склад "залишку", мас. %		Склад твердої фази за даними аналітичної екстраполяції променів Скрейнмакерса				Склад твердої фази
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	SO_2	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	SO_2	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	середнє	SO_2	середнє	
5.81	36.04	19.66	50.74	34.50	} $\frac{35.02}{35.35^*}$	65.50	} $\frac{65.98}{64.65^*}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{SO}_2$
7.23	32.77	20.93	48.51	34.35		65.65		
10.79	27.25	16.50	36.59	35.99		64.01		
13.84	23.72	22.19	40.09	35.15		64.85		
16.03	20.11	23.30	36.27	34.50		65.50		
20.19	19.36	25.27	36.93	33.86		66.14		
24.15	15.23	29.73	39.23	34.52		65.48		
30.91	12.28	33.35	42.78	35.29		64.71		
33.11	11.31	35.16	45.64	36.12		63.88		
40.02	5.18	38.05	33.21	35.87				

* Обчислено для $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{SO}_2$

Таблиця 2

Система $\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-H}_2\text{O}$ (20°C)

Склад рідкої фази мас. %		Склад "залишку", мас. %			Склад твердої фази за даними аналітичної екстраполяції променів Скрейнемакерса			Склад твердої фази
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	SO_2	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	SO_2	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	середнє	SO_2	середнє	
6,54	39,42	20,98	44,31	51,85		47,02		
7,96	14,34	28,34	29,10	53,02		46,98		
10,43	19,07	25,49	35,81	52,08		47,12		
17,71	27,19	34,17	37,87	52,04	$\frac{51,68}{52,23^*}$	47,40	$\frac{47,05}{47,76^*}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{SO}_2$
21,44	22,43	38,39	40,41	51,90		46,84		
32,18	24,72	42,83	38,45	51,74		46,95		
37,81	17,67	46,53	34,52	52,99		47,01		
40,29	26,18	44,43	39,35	50,91		47,04		
40,02	16,98	71,97	8,25	99,19		0,81		
39,71	13,82	76,82	5,73	99,14		0,86		
39,90	10,01	68,91	5,82	98,27	$\frac{98,94}{100,00^{**}}$	1,73	$\frac{1,06}{0,00^{**}}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$
39,98	7,33	73,92	3,74	98,90		1,10		
40,50	5,31	58,08	4,05	98,87		1,13		
41,72	3,14	64,08	2,21	99,25		0,75		

* Обчислено для $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ ** Обчислено для $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$

Взаємодія в трьохкомпонентній системі

ких концентрацій гексаметилентетраміну в системі в розчині утворюється гідрат $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В області концентрації ГМТА від 5,81% до 40,02% в якості твердої фази реалізується сполука складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{SO}_2$ у співвідношенні 1:4. Склад виділеної сполуки підтверджен даними хімічного аналізу:

	Знайдено, %:	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - 35,02$; $\text{SO}_2 - 64,98$
		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 : \text{SO}_2 = 4,06 : 1,00$;
Для $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{SO}_2$	обчислено, %:	$\text{SO}_2 - 64,65$; $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - 35,35$
		$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 : \text{SO}_2 = 4,00 : 1,00$

При 20°C в системі $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ утворюються три сполуки (рис.2). На першій гілці ізотерми в області низьких концентрацій ГМТА в системі в розчині утворюється сполука складу $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На другій гілці ізотерми в якості твердої фази реалізується сполука складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ і на третій гілці ізотерми реалізується вихідний ГМТА.

Як відомо з літературних даних [4], на склад утворюваних сполук та спосіб координації в них лігандів має вплив асоціація ГМТА з розчинником, яка залежить від концентрації ГМТА та температури розчину, тобто ГМТА має властивість при низьких температурах утворювати асоціати, що має рішучу роль при комплексоутворенні. При температурах вище 15°C в молекулі ГМТА здатні до взаємодії тільки два атоми азоту, тому реалізується сполука складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{SO}_2$.

Наявність в молекулі ГМТА чотирьох рівнозначних в енергетичному співвідношенні атомів азоту створюють значні перешкоди при встановленні місця та характеру зв'язку з комплексоутворювачем. При температурі 0°C в системі реалізується сполука складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{SO}_2$. Якщо врахувати, що при зменшенні температури розчинність SO_2 збільшується, це цілком виправдано.

Отриманні данні свідчать про те, що спосіб координації ГМТА в комплексах та їх склад залежать від багатьох факторів: методу синтезу, природи розчинника, температури розчину, концентрації реагуючих компонентів.

Можна відзначити, що зміна температури при котрій відбувається хемосорбція SO_2 розчинами ГМТА, суттєво впливає не тільки на розчинність гексаметилентетраміну і SO_2 у воді [4, 6], але і на характер хімічної взаємодії ГМТА і SO_2 .

Таким чином водні розчини ГМТА, як відносно дешеві та легко регенеруємі хемосорбенти, можна рекомендувати для санітарного очищення повітря від діоксиду сірки, особливо при низьких температурах.

Література

1. Семенова Т. А., Лейтес Н. Л. Очистка промышленных газов. – М.: Химия, 1979. –115с.
2. Гавриленко М. И., Сохраненко Г. П., Литвиненко Н. В. Взаимодействие в трехкомпонентной системе $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 5°C // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2001. – вып №4. – С. 115-117.
3. Сохраненко Г. П., Никитин В. И., Карпинчик В. А. Исследование процессов взаимодействия оксида серы с органическими аминами// Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 1994.– 37, — №2., С. 147-151.
4. Имануков Б. И., Лукина Л. И. Взаимодействие ГМТА с неорганическими солями и свойства твердых фаз. – Фрунзе: Илим, 1984. — 103 с.
5. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. –М.: Химия, 1975. – 224 с.
6. Справочник химика. – М, Л.: Химия, т.3, 1964, С. 316.

Н. В. Литвиненко, М. И. Гавриленко, Г. П. Сохраненко
Одесский национальный университет,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ
 $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 0°C**

Резюме

Методом изотермической растворимости с установлением твердых фаз по Скрейнмакерсу изучена система $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C . В виде твердых фаз реализуется соединение состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{SO}_2$.

Ключевые слова: трёхкомпонентная система, диоксид серы, гексаметиленetetрамин

N. V. Litvinenko, M. I. Gavrilenko, G. P. Sokhranenko.
Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

INTERACTION IN TRIPLE-COMPONENT SYSTEM $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ AT 0°C

Summary

The $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system has been studied by the isothermic solubility method at 0°C with determination of solid phases according to Schrenemakex. The compound of the $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4\text{SO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ type have been formed as solid phase.

Keywords: triple-component system, sulfur dioxide, hexametylenetetramine