

УДК 546.224-31:547.262-304.2

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГЕТЕРОГЕННОГО РАВНОВЕСИЯ ГАЗ –
ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМЕ ОКСИД СЕРЫ (IV) – ЭТИЛЕНДИАМИН – ВОДА**

Хома Р.Е.^{1,2}, Длубовский Р.М.²

**МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ГЕТЕРОГЕННОЇ РІВНОВАГИ ГАЗ – РІДИНА В
СИСТЕМІ ОКСИД СІРКИ (VI) – ЕТИЛЕНДІАМІН – ВОДА**

Хома Р.Є.^{1,2}, Длубовський Р.М.²

**THE MATHEMATICAL MODEL OF HETEROGENEOUS EQUILIBRIUM IN
THE SULFUR DIOXIDE – ETHYLENEDIAMINE - WATER SYSTEM**

Khoma R.^{1,2}, Dlubovskiy R.²

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина

rek@onu.edu.ua

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН и НАН Украины, Одесса, Украина

eskvar@ukr.net

У статичних умовах досліджена хемосорбція оксиду сірки (IV) водою і водним розчином етилендіаміну. Показано вплив рН та парціального тиску SO₂ на загальну його розчинність в зазначених сорбентах. На основі побудованої математичної моделі виявлено вклади хімічної та фізичної складових в значення загальної розчинності.

Ключові слова: оксид сірки (IV), водні розчини, етилендіамін, константа Генрі

В статических условиях исследована хемосорбция оксида серы (IV) водой и водным раствором этилендиамина. Показано влияние рН и парциального давления SO₂ на общую его растворимость в указанных поглотителях. На основании построенной математической модели выявлены вклады химической и физической составляющих в значение общей растворимости.

Ключевые слова: оксид серы (IV), водные растворы, этилендиамин, константа Генри

The chemisorption of sulfur dioxide by water and ethylenediamine aqueous solution under static conditions has been investigated. The influence of pH and SO₂ partial pressure to the total solubility in these sorbents has been shown. The contribution of chemical and physical components in the total value of the solubility on the basis of the constructed mathematical model has been revealed.

Keywords: sulfur dioxide, aqueous solutions, ethylenediamine, Henry's constant

Оксид серы (IV) является одним из доминирующих газообразных загрязнителей атмосферы техногенного происхождения (до 150 млн. т/год), причем последствия негативного воздействия SO₂ на объекты окружающей среды обнаруживаются на

расстояниях до 1500 км от источника загрязнения в виде так называемых «кислотных дождей» [1]. Ужесточение требований к показателям качества воздушной среды, поиск источников вторичного химического сырья стимулируют разработку новых эффективных методов улавливания и утилизации оксида серы (IV) из технологических газов. В последние годы в качестве абсорбентов в схемах очистки отходящих газов от SO₂ активно изучаются органические основания и их соли [2-4], обладающие рядом преимуществ перед традиционными неорганическими хемосорбентами типа известковых растворов. Настоящая работа выполнена в продолжение систематических исследований взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами N,O-содержащих органических оснований [5-8] и посвящена изучению хемосорбции SO₂ водным 0,1 М раствором этилендиамина (ЭДА) в статических условиях.

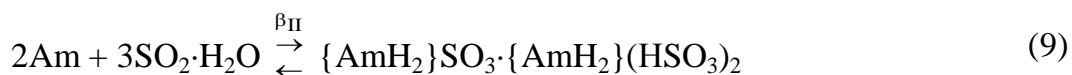
Вопросам растворения SO₂ в воде и водных растворах посвящено большое число работ. Механизм растворения оксида серы (IV) в воде и водных растворах в ионном виде описан авторами работ [9-11] и может быть представлен следующими равновесиями:



где SO₂^Γ, SO₂^ж – оксид серы (IV) в газовой фазе и растворенный в воде соответственно.



Очевидно, что в хемосорбционных системах с участием этилендиамина (Am) наряду с процессами (1)–(5) протекают также реакции (6)–(9) [8]:



С учетом вышеизложенного, материальный баланс по S, N и условие электронейтральности описываются уравнениями (10), (11) и (12), соответственно.

$$Q_{\text{SO}_2} = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + 2 \cdot [\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + [\text{SO}_3^{2-}] + C_I + 3 \cdot C_{II}, \quad (10)$$

где C_I = [{AmH}₂SO₃] и C_{II} = [{AmH₂}SO₃·{AmH₂}(HSO₃)₃].

$$Q_{\text{Am}} = [\text{Am}] + [\text{AmH}^+] + 2 \cdot [\{\text{AmH}_2\}^{2+}] + 2 \cdot C_I + 2 \cdot C_{II} \quad (11)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{AmH}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2 \cdot [\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + 2 \cdot [\text{SO}_3^{2-}] \quad (12)$$

Основываясь на предположении, что первая стадия физического растворения [уравнение (1)] быстрая и подчиняется закону Генри [12], имеем:

$$Q_{SO_2} = \eta \cdot [SO_2^*] = \eta \cdot H_{SO_2} \cdot p_{SO_2}, \quad (13)$$

где H_{SO_2} – константа Генри; p_{SO_2} – парциальное давление SO_2 в газо-воздушной смеси (ГВС) [13].

Эффективная константа Генри, численно равная отношению Q_{SO_2} к $[SO_2^r]$ без учета процессов димеризации [уравнение (4)] и комплексообразования [уравнения (8)-(10)], определяется согласно [13-15]:

$$H_{S(IV)}^* = \frac{Q_{SO_2}}{[SO_2^r]} = \frac{Q_{SO_2}}{p_{SO_2}} = H_{SO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \right). \quad (14)$$

Величина η определяется выражением следующего вида [13]:

$$\eta = \frac{Q_{SO_2}}{[SO_2 \cdot H_2O]}. \quad (15)$$

В итоге, с учетом процессов (4), (8) и (10), получаем уравнения (16) и (17)

$$\eta = \frac{Q_{SO_2}}{[SO_2 \cdot H_2O]} = 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + 2K^* \cdot \frac{K_1^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} + \beta_I \cdot [Am]^2 + \beta_{II} \cdot [Am]^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]^2 \quad (16)$$

$$H_{S(IV)}^* = H_{SO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{2K^* \cdot K_1^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} + \beta_I \cdot [Am]^2 + \beta_{II} \cdot [Am]^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]^2 \right) \quad (17)$$

Однако, данные о поглощении оксида серы (IV) из газо-воздушной смеси водными растворами N,O-содержащих органических оснований в литературе весьма ограничены [4]. Гетерогенный процесс перехода SO_2 из газовой фазы в жидкую с учетом протекания ион-молекулярных реакций в присутствии Am в воде не описан. Для проверки корректности изложенных представлений проведены исследования по взаимодействию SO_2 с водным 0,1 М раствором ЭДА при 298 К в статических условиях.

Методика эксперимента подробно описана в работе [16]. О количестве поглотившегося хемосорбционной системой SO_2 судили по данным предварительно проведенного рН-метрического титрования модельного раствора [8]. Потенциометрические измерения проводили с помощью рН-метра рН-121. Измерения проводили при 298 К; парциальные давления оксида серы (IV) составляли 6.65 - 26.6 кПа.

Изотермы хемосорбции SO_2 водой и водным раствором ЭДА представлены на рис. 1. Согласно полученным данным (рис. 1), полная статическая емкость превышает ожидаемую (до 3.85 раза); хемосорбционное равновесие достигается при рН < 3.2.

Решение системы уравнений, отражающих закон действующих масс [уравнения (3-5, 6-9)], материальный баланс по S и N [уравнения (10, 11)], а также условие электронейтральности [уравнение (12)], с использованием данных рН-метрии

позволило установить компонентный (ионный и молекулярный) состав системы $\text{SO}_2 - \text{ЭДА} - \text{H}_2\text{O}$ [8].

Пренебрегая вкладом Am и AmH^+ , а также гидроксид-ионов, сульфит-ионов и “ониевого” сульфита I в области $\text{pH} < 4,0$ [8-10], из уравнений (10), (11) и (12), получаем:

$$[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = Q_{\text{SO}_2} - 2 \cdot Q_{\text{Am}} - [\text{H}^+] + C_{\text{II}} \quad (18)$$

Полученные графические зависимости $\eta = f(Q_{\text{SO}_2})$, $H_{\text{SO}_2} = f(p_{\text{SO}_2})$ и $H_{\text{S(IV)}}^* = f(p_{\text{SO}_2})$ представлены на рис. 2, 3 и 4, соответственно.

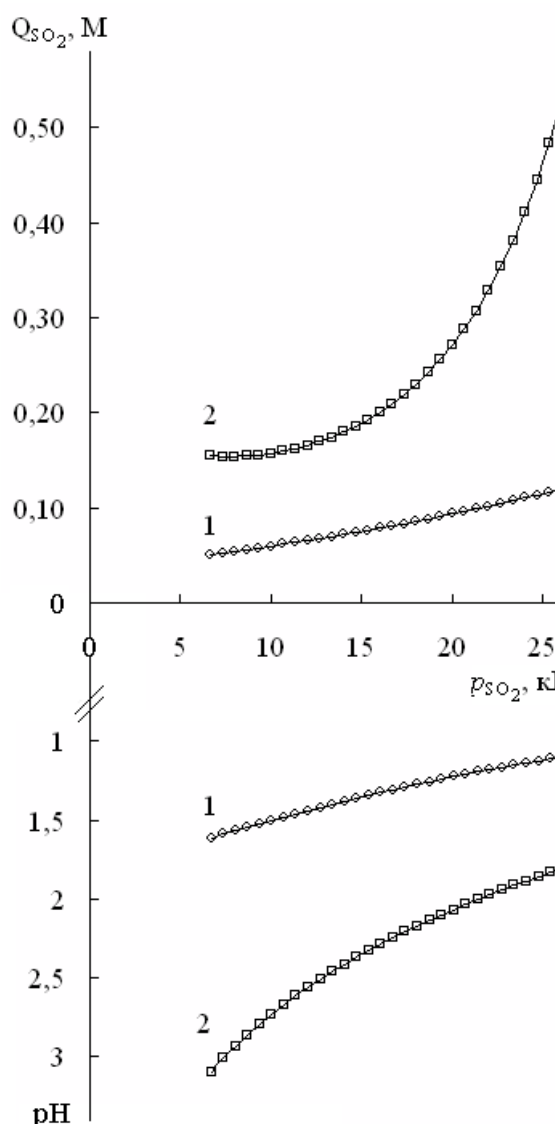


Рис. 1. Изотермы хемосорбции SO_2 водой (1) [16] и водным 0,1 М раствором ЭДА при 298 К.

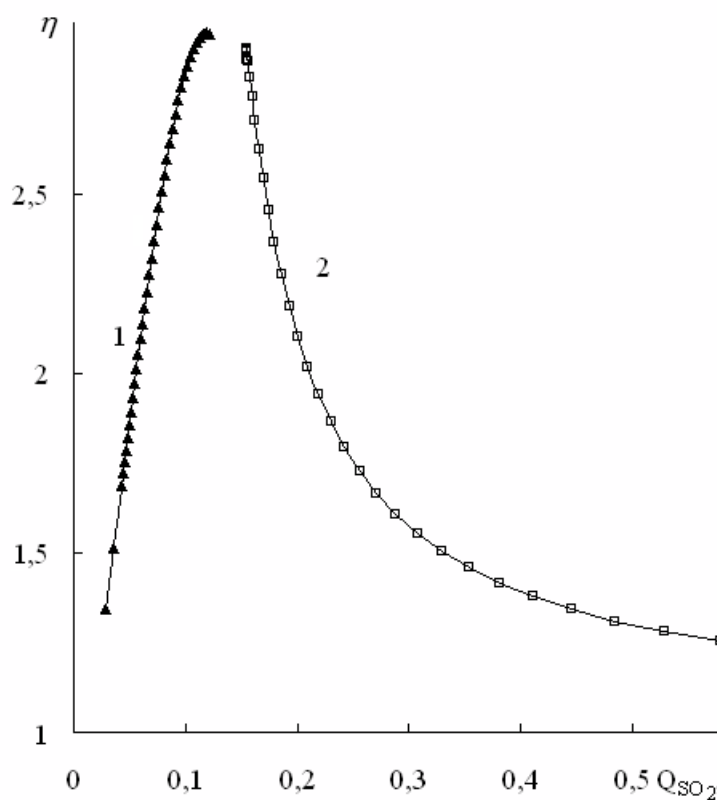


Рис. 2. Зависимость η от Q_{SO_2} и в системах $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (1) [16] и $\text{SO}_2 - \text{ЭДА} - \text{H}_2\text{O}$ (2-5) при 298 К.

Повышение p_{SO_2} (в области 6,65...26,66 кПа) приводит к увеличению физической сорбции SO_2 чистой водой (рис. 3, кривая 1). В системе с ЭДА (кривая 2) с увеличением p_{SO_2} значение H_{SO_2} уменьшается, достигая своего минимального значения ($5,32 \cdot 10^{-6}$ М/Па при 13,33 кПа), а затем увеличивается. При этом ЭДА по

отношению к растворимости оксида серы (IV) в воде обладает высаливающим эффектом (значение H_{SO_2} в водном растворе Am выше, чем в чистой воде, при одном и том же p_{SO_2}) [17, 18], т.е. способствует гидратации SO_2 [уравнения (1, 2)].

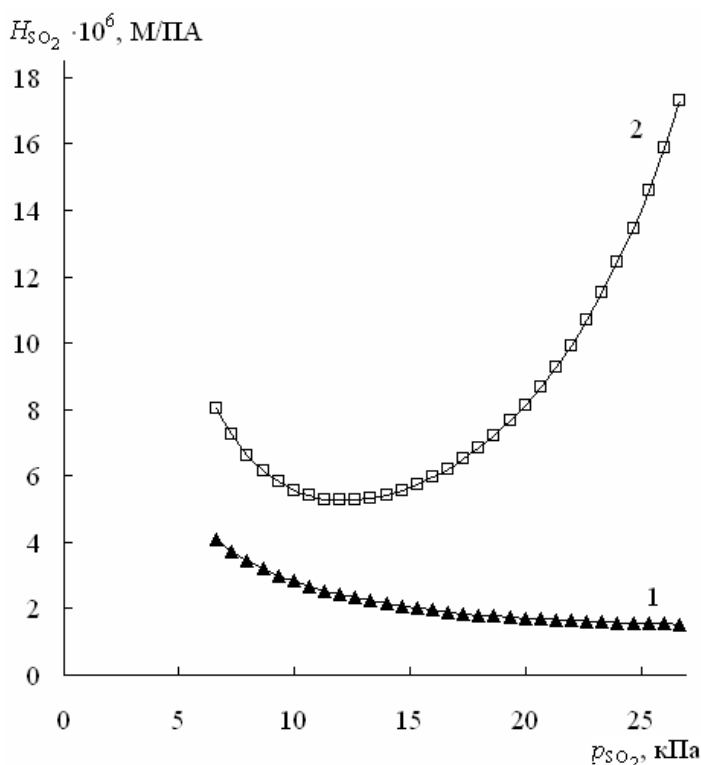


Рис. 3. Зависимость константы Генри (H_{SO_2} , М/Па) от парциального давления SO_2 в ГВС (p_{SO_2} , кПа) в системах $SO_2 - H_2O$ (1) [16] и $SO_2 - ЭДА - H_2O$ (2) при 298 К.

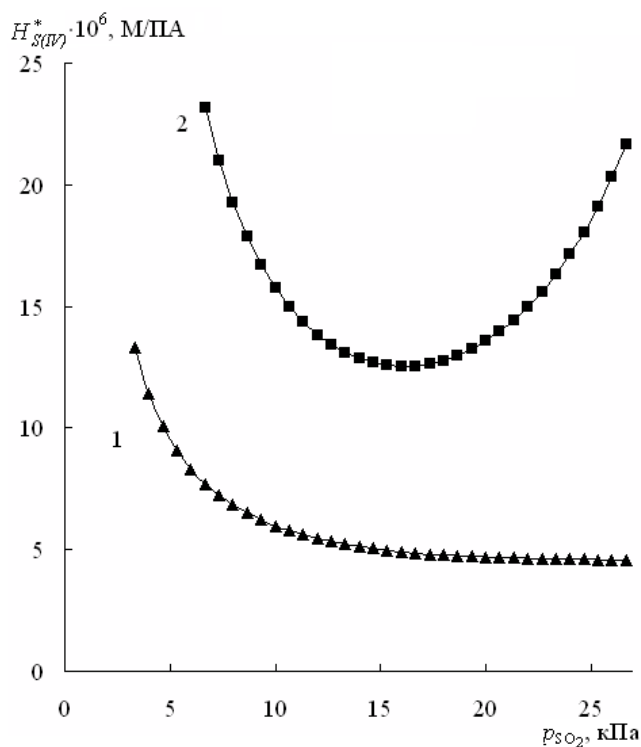


Рис. 4. Зависимость эффективной константы Генри ($H_{S(IV)}^*$, М/Па) от парциального давления SO_2 в ГВС (p_{SO_2} , кПа) в системах $SO_2 - H_2O$ (1) [16] и $SO_2 - ЭДА - H_2O$ (2) при 298 К.

Таким образом, на основании построенной математической модели гетерогенного равновесия газ – жидкость с использованием данных рН-метрии рассчитан компонентный ионно-молекулярный состав систем оксид серы (IV) – этилендиамина – вода. Проведена оценка относительной устойчивости, образующихся в системах “ониевых” солей. В качестве показателя эффективности связывания SO_2 хемосорбционными системами наряду с константами устойчивости “ониевых” солей рекомендуется использовать эффективную константу Генри.

Литература

1. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. – М.: Мир, 1997. – 232 с.
2. Гельмбольдт В.О., Хома Р.Е., Эннан А.А. Органические основания в процессах улавливания и утилизации оксида серы (IV) (обзор) // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 4. – С. 51-58.
3. Huang K., Lu J.-F., Wu Y.-T., Hu X.-B., Zhang Z.-B. Absorption of SO_2 in aqueous solutions of mixed hydroxylammonium dicarboxylate ionic liquids // Chem. Eng. J. – 2013. – Vol. 215–216. – P. 36–44. DOI: 10.1016/j.cej.2012.10.091
4. Hong S.Y., Kim H., Kim Y.J., Jeong J., Cheong M., Lee H., Kim H.S., Lee J.S. Nitrile-functionalized tertiary amines as highly efficient and reversible SO_2 absorbents //

- J. Hazardous Materials. – 2014. – Vol. 264. – P. 136–143. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.11.026
5. Хома Р.Е., Шестака А.А., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И., Гельмбольдт В.О. Комплексообразование оксида серы (IV) с гексаметилентетрамином и гексаметилендиамином в воде // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т. 84, № 1. – С. 18-24. DOI: 10.1134/S1070427211010034
6. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. О взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Журн. прикл. химии – 2012. – Т.86, № 11. – С. 1756-1765. DOI: 10.1134/S1070427212110067
7. Хома Р.Е. Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами морфолина и N-алкилированных производных моноэтаноламина // Вопросы химии и хим. технологии – 2015. – № 5. – С. 42-46.
8. Хома Р.Е. Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этилендиамина и его производных // Журн. общей химии. – 2015. – Т. 85, № 4. – С. 554-562. DOI: 10.1134/S1070363215040052
9. Романенко С.А. Компонентный состав водных растворов оксида серы (IV). Дис. ... канд. хим. наук. Л., 1986, 138 с.
10. Pereda S., Thomsen K., Rasmussen P. Vapor–liquid–solid equilibria of sulfur dioxide in aqueous electrolyte solutions // Chemical Engineering Science. – 2000. – Vol. 55, No 14. – P. 2663-2671. DOI: 10.1016/S0009-2509(99)00535-7
11. Kamps Á.P.-S., Meyer E., Ermatchkov V., Maurer G. Enthalpy of dilution of (SO₂+H₂O) and (SO₂+NH₃+H₂O) in pure water: experimental results and modeling // Fluid Phase Equilibria. – 2005. – Vol. 230, No 1-2. – P. 153–169. DOI: 10.1016/j.fluid.2004.12.008
12. Лабутин Н.А., Батиха М.М., Грошев Г.Л. Коротчаевский К.Н. Кинетика процесса растворения сернистого ангидрида в воде // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол.– 1997. – Т.40, №4. – С. 55-58.
13. Schwartz S.E., Freiberg J.E. Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: Application to oxidation of SO₂ in aqueous solutions // Atmos. Environ. – 1981. – Vol. 15, No 7. – P. 1129-1144. DOI: 10.1016/0004-6981(81)90303-6
14. Gardner J.A., Watson L.R., Adewuyi Y.G., Davidovits P., Zahniser M.S., Worsnop D.R., Kolb C.E. Measurement of the mass accommodation coefficient of SO₂ (g) on water droplets // J. Geophys. Res. – 1987. – Vol. 92, No D9. - P. 10887-10895. DOI: 10.1029/JD092iD09p10887
15. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change. Wiley. – 2006. – P. 294.
16. Хома Р.Е., Длубовский Р.М. Хемосорбция оксида серы (IV) водой в статических условиях. Константа Генри // Вестник ОНУ. Химия. – 2015. – Т. 15, № 2. – С. 61-76. DOI: 10.18524/2304-0947.2015.2(54).50629
17. Конник Э.И. Высаливание-всаливание газообразных неэлектролитов в водных растворах электролитов // Успехи химии. – 1977. – Т. 46, № 6. – С. 1097-1121. DOI: 10.1070/RC1977v046n06ABEH002157
18. Hefter G.T., Tomkins R.P.T. The Experimental Determination of Solubilities. Vol. 6. Wiley. 2006. 658 p. DOI: 10.1002/0470867833