

УДК 546.224-31

Р. Є. Хома, В. І. Нікітін, Г. П. Сохраненко, М. І. Гавриленко
Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЗАЄМОДІЇ SO₂ З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ АЗОТОВМІСНИХ СПОЛУК

Огляд присвячений аналізу механізмів кислотно-основних взаємодій SO₂ з водними розчинами азотовмісних сполук. Найбільша увага приділена йон-молекулярним реакціям у водних розчинах діоксиду сірки. Проаналізовані процеси комплексоутворення SO₂ у водних середовищах з моно-, ди-, тристаноламінами, карбамідом, гексаметилентетраміном, гексаметилендіаміном та ін. Згідно літературним даним склад та стійкість сполук діоксиду сірки з азотовмісними основами суттєво залежать від природи реагуючих речовин, їх концентрацій та умов дослідження.

Ключові слова: діоксид сірки, азотовмісні основи, водні розчини, кислотно-основні взаємодії.

Вступ

Діоксид сірки (SO₂) є одним із токсичних (ГДК = 10 мг·м⁻³) та найбільш поширених компонентів, що виділяються в атмосферу [1, 2]. Згідно з даними [3, 4], річне забруднення навколишнього середовища SO₂ становить близько 126 + 150 млн. т та в перспективі має тенденцію збільшуватись. На частку теплових електростанцій припадає 58,6 % викидів в атмосферу діоксиду сірки, на частку кольорової та чорної металургії – 36,1 % і 5,3 % – на частку хімічної та нафтопереробної промисловості [5].

Важлива роль SO₂ як поллютанта атмосфери стимулювала розвиток досліджень поглинання цього газу різноманітними системами. Тепер поряд з іншими виділяють абсорбційні методи десульфурізації промислових газів [6]. Більшість з них оснований на хемосорбції SO₂ водними розчинами, зокрема розчинами азотовмісних сполук.

Взаємодія діоксиду сірки з водними розчинами була предметом аналізу численних публікацій. Процес розчинення SO₂ у воді умовно складається із таких стадій [7]:

- 1) фізичне розчинення;
- 2) гідратація з утворенням сірчистої кислоти з її подальшою дисоціацією;
- 3) взаємодія сірчистої кислоти з компонентами рідинної фази.

Автори роботи [8], посилаючись на Черткова [9, 10] припускають, що при концентраціях SO₂ у газовій фазі вище 4 % (об.) загальна швидкість процесу лімітується швидкістю процесу гідратації SO₂.

1. Процеси гідратації SO₂

Розчинність діоксиду сірки у воді за стандартних умов становить близько 40 об'ємів SO₂ на один об'єм H₂O [11] та її залежність від температури описується рівнянням ($R^2 = 0,99$):

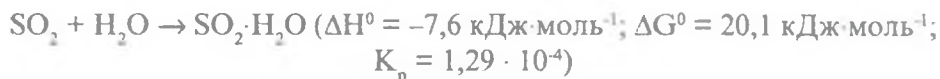
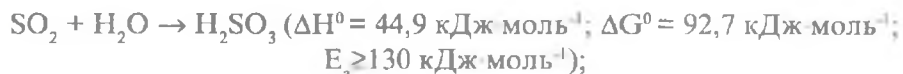
$$P(T) = 7 \cdot 10^{27} \cdot T^{-10,64}, \quad (1)$$

де $P(T)$ – розчинність SO₂ у воді, л/л; T – температура, К.

Водний розчин діоксиду сірки називається “сірчистою кислотою” [12]. Згідно з даними [13, 14] ця кислота у вигляді H₂SO₃ не існує. Більш коректна форма запису - SO₂·H₂O. Основна маса розчиненого діоксиду сірки перебуває у розчині у гідратованій формі SO₂·nH₂O [15]. При охолодженні розчинів можна виділити кристалогідрат клатратного типу SO₂·7H₂O [12].

Теоретичні дослідження, проведені Лі [16] з використанням пакету програм Gaussian94, вказують на те, що довжина зв'язку S-O у SO₂·H₂O становить 2,818 Å, кут S-O-H дорівнює 97,5° (MP2/6-31G(d)) і енергія утворення в SO₂·H₂O становить 0,84 кДж·моль⁻¹ (ΔH_{298}° G2), симетрія C₁. Згідно з Лі, внаслідок утворення дигідрату діоксиду сірки SO₂·2H₂O енергія утворення на 1,72 кДж·моль⁻¹ менша, ніж для моногідрату, бо дві молекули води можуть одночасно зв'язуватися двома водневими зв'язками.

Методом ab initio автори роботи [17] зробили обчислення геометрії, вібраційних частот і обертальних констант для комплексу SO₂·H₂O при 270 К у газовій фазі, що добре погоджуються з експериментальними даними [18, 19]. Відповідно до їх розрахунків:



У роботі [15] наведені результати обчислення утворення водного кластера (H₂O)₄·H₂SO₃ з урахуванням утворення О-Н і S-Н ізомерів.

Слід відзначити, що парова фаза понад водно-сольовими розчинами діоксиду сірки складається не тільки із SO₂, але й з гідрату SO₂·H₂O, а коефіцієнт активності недисоційованої частини $\gamma_n \neq 1$ [20].

2. Йон-молекулярні реакції у водних розчинах SO₂

Механізм розчинення SO₂ у водних розчинах можна представити у такому вигляді [21]:

Газорідинна рівновага:

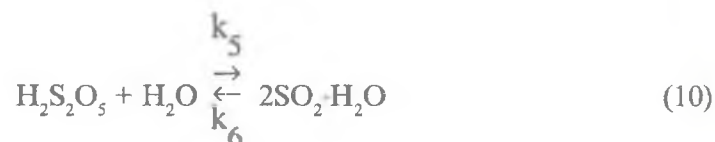
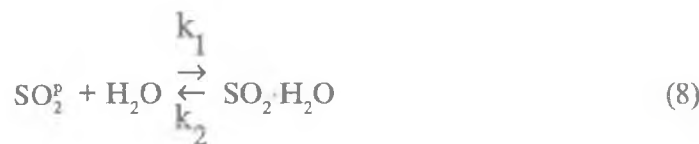


Специфічна рівновага:



де SO_2^g , SO_2^a — діоксид сірки в газовій фазі і розчинений у воді відповідно.

Автори роботи [8] пропонують інший, молекулярний, механізм розчинення діоксиду сірки у воді:



Грунтуючись на припущеннях, що перша стадія фізичного розчинення швидка (рівняння 7) і описується законом Генрі, а третя стадія рівноважна (рівняння 9), з урахуванням лімітуючої дії другої та четвертої стадій (рівняння 8 і 10), автори роботи [40] стверджують, що

$$\frac{dC_{\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}}}{d\tau} = K_I - K_{II} C_{\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}} - K_{III} C_{\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}}^2 \quad (11)$$

де $K_I = k_1 \frac{P}{m}$; $K_{II} = (k_2 - 2k_5 \frac{k_3 P}{k_4 m})$; $K_{III} = 2k_6$; P – парціальний тиск SO_2 ; m – константа Генрі, $C_{SO_2 \cdot H_2O}$ – загальний вміст сірчистої кислоти, який прямо пропорційний загальному вмісту піросірчистої кислоти $C_{H_2S_2O_5}$:

$$C_{H_2S_2O_5} = K_{IV} C_{SO_2 \cdot H_2O}, \quad (12)$$

де $K_{IV} = \frac{k_3 P}{k_4 m}$.

Згідно з даними, представленими у роботах [8, 22] константа K_{IV} практично не залежить від загальної концентрації діоксиду сірки у водних розчинах, що суперечить даним [23, 24]. Оцінка K_{IV} , проведена авторами [8] вказує на те, що зі збільшенням температури від 273 К до 283 К її значення убуває, а далі залишається практично сталим в межах похибки визначення параметру. Цей факт пояснюється [8] тим, що показник експоненти в температурній залежності K_{IV} позитивний у силу співвідношення між енергіями активації констант k_3 і k_4 і показником експоненти в температурній залежності константи Генрі.

Велику кількість робіт проблемі взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами присвятив Полторацький [20, 25-27]. Так, у роботі [25] він із співавторами визначив константи першої та другої ступенів іонізації для розчинів сірчистої кислоти з іонною силою від 0,5 до 6 М, яку створювали за допомогою NaCl, при різних температурах ($t = 298, 323, 348$ К). Крім концентраційних констант першої та другої ступені дисоціації у цій роботі наведена газо-рідинна константа:

$$K_{r/p} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[SO_2]} \quad (13)$$

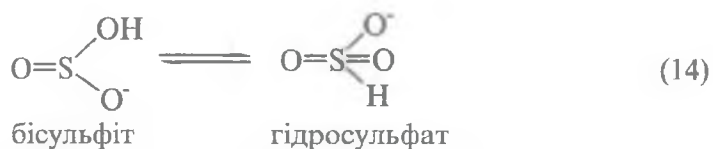
Із температурної залежності констант дисоціації за допомогою рівняння ізобари реакції Полторацьким [20] розраховані термодинамічні функції дисоціації $SO_2 \cdot H_2O$ у водному розчині.

Хусс та Еккерт [28], застосувавши йодометрію, кондуктометрію та спектрофотометрію встановили, що константа рівноваги (3) чисельно дорівнює $(0,0139 \pm 0,0002)$ моль \cdot л⁻¹.

Бісульфіт-гідросульфатна таутомерія

Судячи з даних, які приведені в огляді [29] та в роботі [14], встановлення таутомерної рівноваги “сульфіт” \rightleftharpoons “бісульфіт” (рівняння 5) складніше від звичайної кислотно-основної рівноваги.

Хімічні особливості HSO_3^- здавна змушували припускати існування його в двох формах [30]:



Дослідження кислих розчинів і твердих солей S(IV) [31] за допомогою спектроскопії КР виявило існування Н-S-зв'язку. Однак, незважаючи на численні розрахункові [15, 17, 32, 33] та експериментальні дані, що свідчать на користь існування S(IV) переважно у формі гідросульфату, питання про кількісне співвідношення форм дотепер залишається відкритим.

Так, у роботі [34] за допомогою методу ^{17}O ЯМР було виявлено, що ця рівновага зміщена у бік утворення бісульфіту. Знайдене значення константи рівноваги $[\text{гідросульфат}] / [\text{бісульфіт}] \sim 0,2$, тобто у 200 разів нижче її розрахованої величини (40) [32]. Надійних аргументів для переваги одного значення іншому немає. Однак, згідно [35], ця розбіжність може бути пояснена неоднозначністю в інтерпретації отриманих у [34] експериментальних даних. На користь більшої з цих величин говорять також обмірювані в [36] значення констант швидкості реакцій O_3 з SO_3^{2-} і HSO_3^- , які виявилися рівними $1,5 \cdot 10^9$ і $3,5 \cdot 10^5$ л · моль $^{-1}$ · с $^{-1}$ відповідно. Найбільш імовірно, що обидві реакції є реакціями приєднання O_3 до неподіленої пари електронів атома сірки в сульфит- та бісульфіт-іонах. На думку авторів роботи [14] якби домінуючою формою HSO_3^- був бісульфіт-іон, то константи не повинні відрізнятися настільки сильно. У випадку, якщо домінує гідросульфатна форма, настільки сильне розходження значень констант швидкості подиву не викликає. Питання про константу рівноваги ізомеризації “бісульфіт” \rightleftharpoons “гідросульфат” вимагає подальших досліджень. Автори ж огляду [29], ґрунтуючись на приведених розуміннях, віддають перевагу розрахунковій величині [32]. Тому при розгляді реакційної здатності SO_3^{2-} й HSO_3^- автори роботи [29] вважають, що в кислих розчинах переважає гідросульфат, а величина константи обговорюваної рівноваги дорівнює 40, тобто при кімнатній температурі $\sim 97,5\%$ S(IV) знаходиться у формі гідросульфату.

Згідно з даними, наведеними в огляді [29], концентрація домінуючої гідросульфатної форми (96 %) зі зміною температури практично не змінюється, а концентрація бісульфітної форми при температурному зрушенні рівноваги “бісульфіт” \rightleftharpoons “гідросульфат” змінюється значно.

Іонна рівновага бісульфіт-піросульфит

Питання про перебіг реакції димеризації бісульфіт-іону виникло через те, що переважною формою у водних розчинах діоксиду сірки (область рН 3-6) відповідно до першої константи дисоціації сірчистої кислоти повинні бути бісульфіт-іони [23]. Однак методом перекристалізації не вдалося одержати натрієву, калієву чи амонійну сіль бісульфіту із сульфитних розчинів. У тверду фазу переходила сіль складу $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_5$ [37, 38]. З іншого боку, водні розчини піросульфитів мають фізико-хімічні властивості такі ж самі, як у бісульфітів. Тому передбачається існування у водних розчинах бісульфітів іонної рівноваги, яка описується рівнянням (5).

Згідно даним Романенка, однакові кількості бісульфіт- та піросульфит-іонів знаходяться приблизно в одномольарному розчині [23]. Експериментальні результати, представлені в роботах [39, 40], вказують на те, що в концентрованих роз-

чинах бісульфітів переважною формою є іони піросульфїту, а в розведених – іони бісульфіту.

Питання про взаємозв'язок між бісульфіт- та піросульфїт-іонами у водних розчинах діоксиду сірки і у твердому стані вивчався методами ІЧ- та КР-спектроскопії. У результаті цих робіт з'явилися дані для віднесення частот, характерних для бісульфіт- та піросульфїт-іонів, а також для гідрат-форми і сульфїт-іонів [14, 39, 41-48]. Зіставлення частот в інфрачервоних спектрах твердих солей та розчинів піросульфїтів і бісульфітів свідчить про те, що в кристалічній формі HSO_3^- і $S_2O_3^{2-}$ мають істотно різні смуги поглинання, а у водних розчинах практично ті самі, що належать як бісульфіт-іонам, так і піросульфїт-іонам. Дані ІЧ-спектроскопії цілком підтверджують результати досліджень, проведених методами УФ-, КР-спектроскопії і потенціометрії, щодо існування рівноваги у водних розчинах між піросульфїт- та бісульфіт-іонами і дозволяють судити про вміст даних форм при визначенні концентрації розчиненої солі.

Методом Раман-спектроскопії та УФ-спектрофотометрії [31] встановлено, що константа димеризації бісульфіт-іонів дорівнює 0,132, 0,126, 0,117 та 0,111 при 298, 308, 318 та 328 К відповідно при іонній силі 2,1 М в 1 % розчині етанолу. Ентропія та ентальпія реакції димеризації становлять -0,26 Дж та -8 ентр.од. відповідно при 298 К [16].

Автори [22, 49] при дослідженні механізму реакції взаємодії нітрату та бісульфіту амонію теоретично та експериментально довели, що синтез гідроксиламінідисульфонату при $pH \approx 6$ перебігає через стадію утворення солі піросірчистої кислоти (метабісульфіту) із бісульфіатів та SO_2 .

На думку [23] присутність в розчині йонів з валентністю сірки IV (сульфіт та бісульфіт) і VI спричиняють виникненню окисно-відновних систем, тобто, в водних розчинах SO_2 можливе існування наступних редокс-систем: $S_2O_3^{2-} / HSO_3^-$ та $S_2O_3^{2-} / SO_3^{2-}$, утворених рівноважними формами оксианіонів сірки. Встановлено [23], що потенціал визначальною редокс системою є бісульфіт-піросульфїтна.

Авторами роботи [22] запропонований метод роздільного визначення піросульфїту та гіросульфїту в технічних розчинах гіросульфїту амонію методом потенціометричного титрування гідроксидом натрію до $pH = 6$. Отримані цими авторами дані свідчать про те, що при титруванні технічного розчину гіросульфїту амонію 0,1 Н розчином гідроксиду натрію перший стрибок титрування лежить в області від -320 до -350 мВ і відповідає точці еквівалентності нейтралізації сірчистої кислоти по першому ступеню, а друга точка еквівалентності – відповідно в області 450 – 470 мВ і відповідає нейтралізації піросірчаної кислоти, яка за даними роботи [13] у вільному вигляді не існує.

Автором [23] спектрофотометрично та потенціометрично визначені концентраційні константи дисоціації, так званої, "сірчистої кислоти" і концентраційні константи димеризації гідрокосульфїт-іонів у широкому діапазоні концентрацій і іонних сил від 0,5 до 1,5. Чисельні значення термодинамічних констант дисоціації сірчистої кислоти згідно з даними [23] становлять $K_{13}^0 = (9,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$,

$K_{15}^0 = (7,08 \pm 0,68) \cdot 10^{-8}$. А значення констант димеризації гідроксосульфит-іонів, отримані спектрофотометричним та потенціометричним методами дорівнювали $(6,02 \pm 0,59) \cdot 10^{-3}$ та $(7,94 \pm 1,48) \cdot 10^{-3}$ відповідно [23]. У роботі [24] наведені значення цих концентраційних констант при 273 і 288 К.

Відомо, що електронні спектри водних розчинів SO_2 мають три абсорбційні максимуми при 276, 256 і 210 нм (табл. 1). Так, пік при 276 нм відповідає гідрату діоксида сірки [23, 28, 29, 50]; поглинання близько 256 нм – піросульфит-іону [23, 28, 31]; а пік в області 210 нм – бісульфит-іону [50, 51].

Таблиця 1

Характеристика електронних спектрів поглинання водних розчинів діоксида сірки

Рівноважна форма	λ , нм	ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	Література
$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	276	~500	[28, 29]
$\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$	256	2217	[23]
		5790	[31]
HSO_3^-	256	3,8	[23]
	210	3100	[50]

Дані калориметричних досліджень [52] вказують на те, що стандартні ентальпії іонізації сірчистої кислоти і стандартні ентальпії розчинення Na_2SO_3 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ у воді при 298,15 дорівнюють: $\Delta_{\text{юн}} H_m^0(\text{H}_2\text{SO}_3, \text{р-н}) = -(17,82 \pm 0,18)$ кДж · моль⁻¹; $\Delta_{\text{юн}} H_m^0(\text{HSO}_3^-, \text{р-н}) = -(3,67 \pm 0,06)$ кДж · моль⁻¹; $\Delta_{\text{сол}} H_m^0(\text{Na}_2\text{SO}_3, \text{тв}) = -(13,26 \pm 0,06)$ кДж · моль⁻¹; і $\Delta_{\text{сол}} H_m^0(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5, \text{тв}) = (21,34 \pm 0,07)$ кДж · моль⁻¹ для процесу: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{р})_{\text{надл}} = 2\text{NaHSO}_3(\text{р-н})$. Для рівноваги: $2\text{HSO}_3^-(\text{р-н}) = \text{H}_2\text{O}(\text{р-н}) + \text{S}_2\text{O}_5^{2-}(\text{р-н})$ $K^0 = 0,032$ і $\Delta_r H_m^0 = -4,2$ кДж · моль⁻¹.

Поряд з переліченими вище роботами, які розглядають йонну рівновагу між бісульфит- і піросульфит-іонами, тепер існує думка, що HSO_3^- -іони в концентрованих розчинах не існують, а присутні лише $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ -іони [53].

Однак велике число дослідників у розрахунках іонних і молекулярних рівноваг, що перебігають у водних розчинах діоксида сірки, не враховують процеси, що описуються рівняннями (5) або (9) та (10) [25-29, 50, 51, 54 – 67].

Авторами [55] запропоноване рівняння:

$$H_{\text{эф}} = H \left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2} \right) \quad (15)$$

яке поєднує константу Генрі H , ефективну константу Генрі $H_{\text{эф}}$, кислотність середовища і константи дисоціації так називаної “сірчистої кислоти” по першій і другій стадії K_{a1} і K_{a2} (у позначеннях авторів [55]). Згідно роботі [55] коефіцієнт

масопередачі а SO_2 у воді при 291 К дорівнює $0,175 \pm 0,015$, а його температурна залежність може бути представлена у вигляді рівняння:

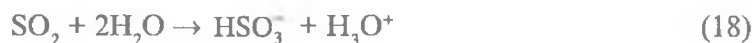
$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{obs}}}{RT}\right) \quad (16)$$

з $\Delta H = -1,81 \pm 0,14$ кДж · моль⁻¹ і $\Delta S = -6,98 \pm 0,50$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹. Встановлено [55], що реакція:



другого порядку, та константа її швидкості становить $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$ л · моль⁻¹ · с⁻¹.

Авторами роботи [54] вказується, що для реакцій (18) та (19) константи швидкостей дорівнюють $(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^7$ с⁻¹ та $(1,7 \pm 0,5) \cdot 10^9$ л · моль⁻¹ · с⁻¹.



Як відомо [68], сульфитні сполуки здатні взаємодіяти з карбонілами. Вивченню реакції сірчистих сполук з кетонами та альдегідами у водних розчинах присвячені роботи [58, 60, 61] та [62] відповідно.

Велика кількість робіт присвячена окисно-відновним процесам, які проходять у водних середовищах з SO_2 . Серед них необхідно відзначити оглядові роботи Голодова [69], Єрмакова [29], Травіної [70].

3. ВЗАЄМОДІЯ SO_2 С АЗОТОВМІСНИМИ ОСНОВАМИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Взаємодія діоксиду сірки з азотовмісними сполуками була предметом аналізу чисельних публікацій.

Вивчення ізотермічної розчинності при 298 К у системах $NH_3-SO_2-P_2O_5-H_2O$ і $NH_3-SO_2-SO_3-P_2O_5-H_2O$ в області рН від 4 до 10 було проведено авторами роботи [71]. Система $NH_3-SO_2-P_2O_5-H_2O$ характеризується областями насичення $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$, $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O$, $(NH_4)_2S_2O_5$, і подвійною сіллю, $2(NH_4)_2SO_3 \cdot NH_4H_2PO_4 \cdot ((NH_4)_5H_2(SO_3)_2PO_4)$. Було отримано п'ять інваріантних точок $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O - (NH_4)_2HPO_4 - (NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O$ при рН 8,33, $NH_4H_2PO_4 - (NH_4)_2HPO_4 - (NH_4)_5H_2(SO_3)_2PO_4$ при рН 5,40, $NH_4H_2PO_4 - (NH_4)_2S_2O_5 - (NH_4)_5H_2(SO_3)_2PO_4$ при рН 5,32, $(NH_4)_2HPO_4 - (NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O - (NH_4)_5H_2(SO_3)_2PO_4$ при рН 5,47, і $(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O - (NH_4)_2S_2O_5 - (NH_4)_5H_2(SO_3)_2PO_4$ при рН 5,38. Такі ж інваріантні точки одержали в системі з SO_3 ; однак також був виявлений $(NH_4)_2SO_4$.

Із водно-ацетонних розчинів Рамаданом [72] синтезовані сульфіти піридину, 2-, 3-, 4-піколінів, аніліну, о-, м-, п- толуїдину та анізидину. На основі елементного аналізу, ІЧ-спектроскопічних даних, даних термогравіметричних досліджень

показано, що вони описуються загальною формулою $(AmH)_2SO_3$ (де AmH – протонувана форма азотовмісної основи) і мають іонний характер.

Згідно даним, наведеним в таблиці 2, склад та стійкість сполук SO_2 з азотовмісними основами суттєво залежать від природи реагуючих речовин, їх концентрацій та умов дослідження.

За допомогою потенціометричних досліджень [75-78] процесу взаємодії діоксиду сірки з водними 0,1 М розчинами карбаміду зафіксовано утворення сполук складу $m(CO(NH_2)_2) \cdot n(SO_2) \cdot l(H_2O)$, де $m:n = 4:1; 2:1; 3:2; 1:1; 4:5; 1:2$ при 273 К. Аналіз температурної залежності pK_{cr} для комплексів, для яких $m:n = 2:1$ та $1:1$ вказує на те, що з ростом температури від 273 до 293 К зменшується міцність сполук, а це в свою чергу підвищує кислотність реакційного середовища, от 293 до 298 К кислотність зменшується, від 298 до 303 К знову кислотність підвищується [75]. На думку авторів [75] з ростом температури не тільки змінюється стійкість комплексів (асоціатів) карбаміду з SO_2 , але й природа зв'язування між ними.

При вивченні зміни концентрації йонів водню та окисно-відновного потенціалу в процесі сорбції діоксиду сірки 0,25 М розчином карбаміду (КА) в діапазоні температур від 288 до 313 К відзначено, що при досягненні кількості поглинутого SO_2 такого значення, що $Q_{SO_2} : C_{КА} = 1 : 2$ зміни в значеннях параметрів реакційної суміші, що визначалися, не спостерігалось [76-80]. Під час експериментальних досліджень авторами [80] отримані рівняння, котрі пов'язують концентрацію йонів водню ($[H^+]$, моль \cdot л $^{-1}$) в 0,25 М розчині карбаміду в залежності від кількості поглинутого ним діоксиду сірки ($Q_{SO_2} < 0,16$ моль \cdot л $^{-1}$) в температурному діапазоні від 288 до 313 К, котрі мають наступний вигляд:

$$[H^+] = A \cdot Q^2 + B \cdot Q + C, \quad (20)$$

де $A = -10^{-5} \cdot T^5 + 0,0207 \cdot T^4 - 12,466 \cdot T^3 + 3750,5 \cdot T^2 - 564073 T + 3 \cdot 10^7$;

$B = 8 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 0,5121 T + 81,289$;

$C = 2 \cdot 10^{-8} \cdot T^5 - 3 \cdot 10^{-5} T^4 + 0,0189 T^3 - 5,594 \cdot T^2 + 828,45 \cdot T - 49052$.

Авторами робіт [78, 81] запропонований механізм хемосорбції SO_2 водними розчинами КА, вивчені закономірності зміни рН у ході поглинання діоксиду сірки 0,5 М розчином КА. Для дослідженої системи видані оцінки параметрів математичної моделі кінетики процесу в інтервалі температур від 283 до 313 К:

$$\frac{d[H^+]}{dt} = K'_1 + K'_2 Q + K'_3 Q^2, \quad (21)$$

де K'_1, K'_2, K'_3 — емпіричні константи в рівнянні з урахуванням дисоціації сірчистої кислоти, а також впливу на цей процес протонізації карбаміду і комплексоутворення. У роботі [81] авторами з кінетичних кривих методом найменших квадратів було визначено середнє значення концентраційних констант K'_1, K'_2, K'_3 при вмісті діоксиду сірки в розчині $0 \leq Q \leq 0,25$ моль/л для різних температур в

області від 283 до 313 К, які мають вигляд: $K'_1 = 8,722 \cdot 10^{-10} \cdot e^{\frac{-\Delta E_1}{RT}}$,

Таблиця 2

Комплексоутворення SO_2 з азотовмісними органічними сполуками у водних розчинах

№ п/п	Система	Концентрація компонентів		Умови дослід- ження	Методи дослідження	Склад сполук	$\text{pK}_{\text{ст}}$ сполук	Літ.
		C_{SO_2} , моль/л	$C_{\text{ам}}$, моль/л					
1.	$\text{SO}_2\text{-HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{-H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$(5 \div 50) \cdot 10^{-5}$	293 К	УФ спектрофото- метрія, $\lambda=280$ нм	$\text{SO}_2\text{-HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$-3,3 \pm 0,20$	[50]
2.	$\text{SO}_2\text{-(HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH-H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$(5 \div 30) \cdot 10^{-5}$	293 К		$\text{SO}_2\text{-(HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	$-3,4 \pm 0,39$	[50]
3.	$\text{SO}_2\text{-(HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N-H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$(5 \div 30) \cdot 10^{-5}$	293 К		$\text{SO}_2\text{-(HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	$-3,0 \pm 0,19$	[50]
4.	$\text{SO}_2\text{-H}_2\text{N(CH}_2)_6\text{NH}_2\text{-H}_2\text{O}$	$(1 \div 8) \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$\text{pH} \approx 4$, 293 К	УФ спектрофото- метрія, $\lambda=230$ нм	$[(\text{CH}_2)_6(\text{NH}_3)_2(\text{HSO}_3)_2]$	$-8,2 \pm 0,12$	[73,74]
5.	$\text{SO}_2\text{-(CH}_2)_6\text{N}_4\text{-H}_2\text{O}$	$(1 \div 8) \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$\text{pH} \approx 4$, 293 К		$[(\text{CH}_2)_6(\text{NH})_4(\text{HSO}_3)_4]$	$-16,5 \pm 0,18$	[73,74]
6.	$\text{SO}_2\text{-H}_2\text{NCONH}_2\text{-H}_2\text{O}$	$0 \div 0,3$	0,1	293 К	рН-метрія	$[(\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{H})_2(\text{S}_2\text{O}_5)]$	$-6,8 \pm 0,11$	[75]
7.	-//-	$0 \div 0,3$	0,1	293 К		$[(\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{H})(\text{HSO}_3)]$	$-3,6 \pm 0,07$	[75]
8.	-//-	$0 \div 0,3$	0,1	273 ÷ 313 К		$n\text{SO}_2 \cdot m\text{CO}(\text{NH}_2)_2$		[75-78]
9.	-//-	$0 \div 0,16$	0,25	278 ÷ 313 К	рН-метрія, редоксметрія	$\text{SO}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$		[76-80]

Закінчення таблиці 2

№ п/п	Система	Концентрація компонентів		Умови дослідження	Методи дослідження	Склад сполук	рK _{ст} сполук	Літ.
		C _{SO₂} моль/л	C _{Am} моль/л					
10.	-//-	0 ÷ 0,25	0,5	273 ÷ 313 К	pH-метрія			[76-78, 81]
11.	-//-	0,1	0,1	298 ÷ 343 К	Кондуктометрія			[82]
12.	(CH ₂) ₆ N ₄ -SO ₂ -H ₂ O			293 К	Метод ізотермічної розчинності	2SO ₂ ·(CH ₂) ₆ N ₄		[83-85]
13.	-//-	Насичені розчини	Насичені розчини	278 К		2SO ₂ ·(CH ₂) ₆ N ₄		[77, 84-86]
14.	-//-	Насичені розчини	Насичені розчини	273 К		3SO ₂ ·2(CH ₂) ₆ N ₄		
15.	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ -SO ₂ -H ₂ O	Насичені розчини	Насичені розчини	293 К		4SO ₂ ·(CH ₂) ₆ N ₄		[87]
						2SO ₂ ·NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₂		
						SO ₂ ·NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₂		[88]

$K'_2 = -1,322 \cdot 10^{-10} \cdot e^{\frac{-\Delta E_2}{RT}}$, $K'_3 = 1,106 \cdot 10^{-10} \cdot e^{\frac{-\Delta E_3}{RT}}$, де $\Delta E_1 = -38,94$; $\Delta E_2 = -41,38$; $\Delta E_3 = -42,80$ (кДж·моль⁻¹).

При дослідженні залежності електропровідності розчину SO₂ від температури встановлено [82], що в діапазоні температур 298 – 353 К спостерігається екстремальна функціональна залежність електропровідності з максимумом при 303 К, але з подальшим підвищенням температури до 353 К електропровідність зменшується. Початкове зростання електропровідності зумовлене [82] збільшенням рухливості сульфатних іонів з підвищенням температури, а наступне спадання електропровідності пов'язане з процесом десорбції діоксиду сірки із розчину, яка відбувалася в герметичній комірці.

Авторами [89] вивчені фізико-хімічні властивості системи моноетаноламін-вода-гліцерин, як сорбенту SO₂, визначені залежності температури замерзання, густини, в'язкості та поглинальної ємності по відношенню до діоксиду сірки від складу сорбційної системи. Встановлено [90] температурну та концентраційну залежність поглинальної ємності водних розчинів етаноламінів щодо діоксиду сірки:

$$P(T, C) = A \cdot C + B \cdot T + D, \quad (23)$$

де (у позначеннях авторів роботи [90]) P – розчинність діоксиду сірки у водних розчинах МЕА, г/л; T – температура розчину, К; C – концентрація водних розчинів, мас. %; A, B, D – постійні коефіцієнти, рівні відповідно 8,5; 1,055; 452,9.

Поряд з цим експериментально визначена [91] повна сорбційна ємність щодо діоксиду сірки водних розчинів моноетаноламіну (МЕА), діетаноламіну (ДЕА), КА та гексаметилентетраміну (ГМТА). Згідно з результатами, приведеним у [91] сорбційна ємність с відносно SO₂ серед розглянутих водних розчинів азотовмісних сполук в області концентрацій $\omega \geq 2$ % зменшується в такій послідовності: $\chi(\text{ГМТА}) > \chi(\text{ДЕА}) > \chi(\text{КА}) > \chi(\text{МЕА})$. Залежність $\chi = f(\omega)$ авторами [91] представлена у вигляді з величиною достовірної апроксимації R²:

$$\text{для МЕА} \quad \chi = 0,1581 + 0,0074\omega, \quad R^2 = 0,9932; \quad (23)$$

$$\text{для ДЕА} \quad \chi = 0,2103 + 0,0068\omega, \quad R^2 = 0,9966; \quad (24)$$

$$\text{для КА} \quad \chi = 0,1827 + 0,0076\omega, \quad R^2 = 0,9850; \quad (25)$$

$$\text{для ГМТА} \quad \chi = 0,1851\omega^{0,25}, \quad R^2 = 0,9845 \quad (26)$$

Проведений аналіз можливості регенерації вивчених розчинів після поглинання ними SO₂ і подальшого використання їх як сорбентів діоксиду сірки [91]. Для цього були використані іоніти АН-2ФН та АВ-16. Відновлення сорбційної ємності водних розчинів ГМТА, КА, ДЕА, МЕА щодо SO₂ відбувалося на 63 – 100 %.

У роботі [92] вивчені фізико-хімічні властивості водних розчинів етаноламінів у відсутності і присутності етиленгліколю і сорбиту (густина, динамічна в'язкість,

температура замерзання, рН, поверхневий натяг та поглинальна ємність відносно SO_2).

Вивчена стабільність 0,05 М розчинів SO_3^{2-} , які зберігались при 298 К у присутності та відсутності повітря і вміщали моно-, триетанол-, етилендіамін та трис(гідроксиметил)-амінометан при рівнях їх концентрацій 0,05 - 0,20 М [93]. Авторами [93] відзначено значний стабілізуючий ефект, який залежить тільки від аміноної групи, при рН 10,5; іонізацію амінів можна подавити за допомогою OH^- , введеного у вигляді NaOH . Методом іонної хроматографії зафіксовано утворення тіосульфату за рахунок диспропорціювання SO_3^{2-} . Показано [93], що в присутності O_2 утворюється дітіонат-іон.

Дослідження хемосорбції діоксиду сірки водними системами ГМТА, МЕА, ДЕА та КА. проводилися в ерліфтному апараті [94, 95].

Опрацювання великої кількості експериментального та теоретичного матеріалу, присвяченого процесам взаємодії діоксиду сірки з водою, яке виконане в цій роботі, показує, що цей процес має достатньо складний механізм. Аналіз літературних даних вказує на те, що при розрахунках йон-молекулярних рівноваг у водних розчинах діоксиду сірки слід враховувати не тільки процеси гідратації SO_2 і дисоціацію $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ за двома стадіями, але і бісульфіт-гідросульфатну таутомерію та димерізацію бісульфіт-іонів у піросульфат-іони. Згідно даним про комплексоутворення SO_2 з етаноламінами, карбамідом, гексаметилентетраміном, гексаметилендіаміном та ін. у воді зроблено висновок, що склад та стійкість утворюємих сполук залежать насамперед від природи реагуючих речовин, їх концентрацій та умов дослідження.

Література

1. *Вредные вещества в промышленности.* / Под ред. Н. В. Лазарева и И. Д. Гадаскиной. — Л.: Химия, 1977. — Т. 3. — С. 65–67.
2. *Карягин Н. П.* Методы очистки атмосферного воздуха. — Горький: Волго-Вятское кн. изд., 1988. — 111 с.
3. *Блохин П. В.* Извлечение диоксида серы из газовых выбросов аминсодержащими промышленными отходами. Дис... канд. хим. наук. — Нижний Новгород, 2000. 134с.
4. *Вилесов Н. Г., Большунов В. Г.* Утилизация промышленных сернистых газов. — Киев: Наукова думка, 1990. — 136 с.
5. *Белов П. С., Голубева И. А., Низова С. А.* Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газов. — М.: Химия, 1991. — 138 с.
6. *Пай З. П.* Методы десульфуризации промышленных газов низкой концентрации // *Химия в интересах устойчивого развития.* — 1999. — № 7. — С. 411–431.
7. *Вилесов Н. Г., Костюковская А. А.* Очистка выбросных газов. — Киев: Техника, 1971. — 194 с.
8. *Лабутин Н. А., Батиha М. М., Грошев Г. Л., Коротаевский К. Н.* Кинетика процесса растворения сернистого ангидрида в воде // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол.* — 1997. — Т. 40, № 4. — С. 55–58.
9. *Чертков Б. А., Пуклина Д. Л.* Влияние температуры на скорость поглощения SO_2 из газов // *Ж. прикл. химии.* — 1960. — Т.33, № 1. — С. 9–15.
10. *Чертков Б. А.* Коэффициенты массопередачи при поглощении SO_2 из газов известковыми суспензиями // *Хим. пром.* — 1962. — № 7. — С. 533–537.
11. *Справочник сернокислотчика* / Под ред. К. М. Малина. М.: Химия, 1971. — С. 73.
12. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1998. — 743 с.
13. *Павлов Н. Н.* Общая и неорганическая химия. — М.: Дрофа, 2002. — 448 с.

14. Zhang Z., Ewing G. E. Infrared spectroscopy of SO_2 aqueous solutions // *Spectrochimica Acta A: Molecular and biomolecular spectroscopy*. — 2002. — V. 58. — № 10. — P. 2105 – 2113
15. Smith A., Vincent M. A., Hillier I. H. Mechanism of Acidic Dissociation in Water Clusters: Electronic Structure Studies of $(H_2O)_nHX$ ($n = 4, 7$; $X = OH, F, HS, HSO_3, OOSO_3H, OOH SO_3$) // *J. Phys. Chem. A*. — 1999. — V. 103. — N 8. — P. 1132 – 1139.
16. Li W.-K., McKee M. L. Theoretical study of OH and H_2O addition to SO_2 // *J. Phys. Chem. A*. — 1997. — V. 101. — N 50. — P. 9778 – 9782.
17. Bishenden E., Donaldson D. J. Ab initio study of $SO_2 + H_2O$ // *J. Phys. Chem. A*. — 1998. — V. 102. — N 24. — P. 4638 – 4642.
18. Matsumura K., Lovas F. J., Suenram R. D. The microwave spectrum and structure of the H_2O-SO_2 complex // *J. Chem. Phys.* — 1989. — V. 91. — p. 5887.
19. Schriver A., Schriver L., Perchard J. P. Infrared photochemistry of weak and medium strength hydrogen-bonded complexes, involving hi as proton donor, trapped in inert matrices // *J. Mol. Spectrosc.* — 1988. — V. 127. — p. 125.
20. Полторацкий Г. М. Коэффициенты активности недиссоциированной доли H_2SO_3 в водном растворе // *Ж. общей химии*. — 1997. — Т. 67, — № 10. — С. 1628 – 1634.
21. Pereda S., Thomsen K., Rasmussen P. Vapor-liquid-solid equilibria of sulfur dioxide in aqueous electrolyte solutions // *Chem. Eng. Sci.* — 2000. — V. 55. — P. 2663 – 2671.
22. Коротаевский К. Н., Лабутин А. Н., Грошев Г. Н., Матора Л. С. Роль метабисульфита в синтезе гидроксиламиндисульфоната // *Хим. пром.* — 1986. — № 4. — С. 222 – 225.
23. Романенко С. А. Компонентный состав водных растворов оксида серы (IV). // Дис. к. х. н. — Ленинград, 1986. 138 с.
24. Нікітін В. І., Хома Р. Є., Гавриленко М. І., Драгутіна О. К. Діаграми складу водних розчинів діоксиду сірки // *Вісник ОНУ* — 2002. — Т. 6, — № 5, Хімія. — С. 44 – 49.
25. Яковлев В. А., Макаренко В. А., Полторацкий Г. М. Константы диссоциации сернистой кислоты при высоких ионных силах // *Ж. прикл. химии*. — 1989. — Т. 62, — № 6. — С. 1362 – 1364.
26. Полторацкий Г. М., Макаренко В. А., Яковлев В. А. Средние ионные коэффициенты активности сернистой кислоты в концентрированных водных растворах хлорида и сульфита натрия // *Ж. прикл. химии*. — 2000. — Т. 73, — № 1. — С. 23 – 29.
27. Полторацкий Г. М. Коэффициенты активности недиссоциированной доли сернистой кислоты, растворенной в концентрированных растворах хлорида и сульфита натрия // *Ж. общей химии*. — 1999. — Т. 69, — № 10. — С. 1620 – 1629.
28. Huss A. J., Eckert C. A. Equilibria and ion activities in aqueous sulfur dioxide solutions // *J. Phys. Chem.* — 1977. — Vol. 81. — № 24. — P. 2268 – 2270.
29. Ермаков А. Н., Поскребышев Г. А., Пурмаль А. П. Окисление сульфита – современное состояние проблемы // *Кинетика и катализ*. — 1997. — Т. 38, № 3. — С. 325 – 338.
30. Некрасов Б. В. Основы общей химии. — М.: Химия, 1969. — Т. 1. — С. 327.
31. Connick R. E., Tam T. M., von Deuster E. Equilibrium constant for the dimerization of bisulfite ion to form $S_2O_5^{2-}$ // *Inorg. Chem.* — 1982. — V. 21, № 1 P. 103 – 107.
32. Guthrie J. P. Tautomeric equilibria and pK_a values for “sulfurous acid” in aqueous solution: a thermodynamic analysis // *Can. J. Chem.* — 1979. — V. 57. — P. 454 – 457.
33. Stromberg A., Gropen O., Wahlgren U., Lindqvist O. Ab initio calculations on the sulfite ion, SO_3^{2-} , and hydrogen sulfite ion HSO_3^- or SO_2OH^- // *Inorg. Chem.* — 1983. — V. 22, № 7. — P. 1129 – 1133.
34. Horner D. A., Connick R. E. Equilibrium quotient for the isomerization of the bisulfite ion from HSO_3^- to SO_3H^- // *Inorg. Chem.* — 1986. — V. 25, № 14. — P. 2414 – 2417
35. Betterton E. A., Hoffmann M. R. Aldehyde-bisulfite adducts: prediction of some of their thermodynamic and kinetic properties // *J. Phys. Chem.* — 1988. — V. 92, № 21. — P. 5962.
36. Hoffmann M.R. On the kinetics and mechanism of oxidation of aequated sulfur dioxide by ozone // *Atmos. Environ.* — 1986. — V. 20, № 6. — P 1145 – 1154.
37. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. — М.: Химия, 1974. — 408 с.
38. Gautney J., Frazier A., William K., Yong K., Hatfield J. D. The Systems $NH_3-SO_2-P_2O_5-H_2O$ and $NH_3-SO_2-SO_3-P_2O_5-H_2O$ at 25°C. // *J. Chem. Eng. Data*. — 1980. — V. 25, № 2. — P. 154 – 158.
39. Simon A., Waldmann K. Wäßrige Disulfit-(Pyrosulfit)-Lösungen und ihr Verhalten in Abhängigkeit von Konzentration und Alkalisierunggrad // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 1955. — B281. — S. 113 – 134.

40. *Golding R. M.* Ultraviolet absorption studies of the bisulphite-pyrosulphite equilibrium // *J. Chem. Soc.* — 1960. — P. 3711 – 3716.
41. *Simon A., Waldmann K.* Über die Konstitution der sauren Sulfit. 4. Das "Zeitphänomen" der sauren Sulfit // *Z. anorg. allg. Chem.* — 1956. — B. 284. — S. 47 – 59.
42. *Simon A., Waldmann K.* Über die Konstitution der sauren Sulfit.3. Die Systeme saures Sulfit (gelöst)/Alkalidisulfit (fest) und saures Sulfit (gelöst)/Schwefeldioxyd (gelöst)//*Z. Anorg. Allg. Chem.* — 1956. — B. 284. — S. 36 – 46.
43. *Simon A., Waldmann K., Steger E.* Über die Konstitution der sauren Sulfit. 5. Die Structur des Disulfit- $(S_2O_5^{2-})$ Ions und über den Reaktionsmechanismus der Disulfitbildung bei der Halbneutralisation der Schwefligen Säure//*Z. Anorg. Allg. Chem.* — 1956. — B. 288. — S. 131 – 147.
44. *Simon A., Waldmann K.* Die Konstitution wäßriger saurer Sulfitlösungen des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums // *Naturwissen.* — 1958. — B. 45. — S. 128 – 133.
45. *Giguere P. A., Falk M.* Infra-red spectrum of solid sulphur dioxide // *Can. J. Chem.* — 1956. — V. 34, № 12. — P. 1833 – 1835.
46. *Jones L. H., McLarent E.* Infrared absorption spectra of SO_2 and CO_2 in aqueous solution // *J. Chem. Phys.* — 1958. — V. 28, № 5. — P. 995 – 997.
47. *Herlinger A. W., Long T. V.* An investigation of the structure of the disulfit ion on aqueous solution using Raman and infrared spectroscopies // *Inorg. Chem.* — 1969. — V. 8, № 12. — P. 2661 – 2665.
48. *Antikainen P. J.* Infra-red absorption spectra of inorganic compounds in aqueous solution // *Suom. Kemistil.* — 1958. — B. 31. — S. 223 – 225.
49. *Лабутин А. Н., Коротаевский К. Н., Ильин В. А., Матвеева Г. Н.* Кинетика реакции синтеза гидроксиламиндисульфоната из нитрата натрия и бисульфита аммония // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. техн.* — 1984. — Т. 27, № 9. — С. 1040 – 1042.
50. *Березіна Л. П., Нікімін В. І., Сохраненко Г. П.* Вивчення складу і стійкості комплексів оксиду сірки (IV) з етаноламінами в водних та неводних середовищах // *Вісник Одеського національного університету.* — 1998. — Т. 5, № 2. — С. 16 – 18.
51. *Deister U., Neeb R., Helas G., Warneck P.* Temperature depece of the equilibrium $CH_2(OH)_2 + HSO_3^- = CH_2(OH)CH_2OHSO_3^-$ in aqueous solution. // *J.Phys.Chem.* — 1986. — V. 90. — № 14. — P. 3213 – 3217.
52. *Vanderzee C. E., Noll L. A.* The standard enthalpies of ionization of sulfurous acid and the standard enthalpies of solution of sodium sulfite and sodium metabisulfite in water at 298.15 K // *J. Chem. Thermodynamics.* — 1987. — V. 19. — № 4 417 – 432.
53. *Meyer B.* Sulfur. Energy and Enviroment.– Amsterdam: Elsevier, 1977. — 419 p.
54. *Tolmachev Y. V., Scherson D. A.* Electrochemical Reduction of Bisulfite in Mildly Acidic Buffers: Kinetics of Sulfur Dioxide-Bisulfite Interconversion // *J. Phys. Chem.* — 1999. — V. 103. — P. 1572 – 1578.
55. *Boniface J., Shi Q., Li Q., Cheung J. L., Rattigan O. V., Davidovits P., Worsnop W. R., Jayne J. T., Kolb C. E.* Uptake of gas-phase SO_2 , H_2S and CO_2 by aqueous solution // *J. Phys. Chem.* — 2000. — V. 104, № 32. — P. 7502 – 7510.
56. *Dash A. C., Jena K. C., Das A.* Reactions of b-*cis*-(diaqua)(triethylenetetramine)cobalt (III) with sulphur (IV) in aqueous medium: A thermal photochemical study // *Indian J. Chem. A.* — 1999. — V. 38, № 7. — P. 660 – 669.
57. *Dash A. C., Das A.* Kinetics and mechanism of the reaction of sulfur (IV) with N,N'-ethylenebis(salicylidininato)manganese (III) in aqueous solution // *J. Chem. Kinet.* — 1999. — V. 31. — № 9. — P. 627 – 635.
58. *Orsnes H., Grat T., Degn H.* Stopped-flow mass spectrometry with rotating ball inlet: application to the ketone – sulfite reaction // *Anal.Chem.* — 1998. — V. 70, № 22. — P. 4751 – 4754.
59. *Orsnes H., Grat T., Degn H.* Measurement of inorganic acids with rotating ball inlet mass spectrometry // *Analytica Chimica Acta.* — 1999. — V. 390. — P. 185 – 192.
60. *Boyce S. D., Hofmann M. R.* Kinetics and mechanime of the formation of hydroxymethenesulfonic acid at low pH. // *J.Phys.Chem.* — 1984. — V. 88, № 20. — P. 4740 – 4746.
61. *Betterton E. A., Hofmann M. R.* Kinetics, mechanism and termodinamics of the formation of methylglyoxal (CH_3COCHO) with S(IV). // *J.Phys.Chem.* — 1987. — V. 91, № 11. — P. 3011 – 3020.
62. *Имад Сарур.* Кинетика и термодинамика реакций сульфитных соединений с альдегидами. / *Дис.... канд. хим. наук.* — Иваново, 1998. 101с.

63. Gerard P., Segantini G., Vanderchuren J. Modeling of dilute sulfur dioxide absorption into calcium sulfite slurries. // Chem. Eng. Sci. — 1996. — V. 51, № 12. — P. 3349 – 3358.
64. Zidar M., Golob J., Veber M. Absorption of Sulfur Dioxide into Aqueous Solutions: Equilibrium $MgO-SO_2-H_2O$ and Graphical Presentation of Mass Balances in an Equilibrium Diagram. // Ind. Eng. Chem. Res. — 1996. — V. 35. — P. 3702 – 3706.
65. Zidar M., Golob J., Veber M. Absorption of Sulfur Dioxide into Aqueous Solutions: Gas Liquid Equilibrium of the $MgO-SO_2-H_2O$ System and Graphical Presentation of operation lines in an equilibrium diagram. // Ind. Eng. Chem. Res. — 1997. — V. 36. — P. 4342 – 4346.
66. Lancia A., Musmarra D., Pepe F. Modeling of SO_2 Absorption into Limestone Suspensions // Ind. Eng. Chem. Res. — 1997. — V. 36, № 1. — P. 197 – 203.
67. Zidar M. Gas-Liquid Equilibrium-Operational Diagram: Graphical Presentation of Absorption of SO_2 in the $NaOH-SO_2-H_2O$ System Taking Place within a Laboratory Absorber // Ind. Eng. Chem. Res. — 2000. — V. 39, № 8. — P. 3042 – 3050.
68. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991. — 560 с.
69. Голодов В. А., Кашикова Л. В. Окисление диоксида серы в водных растворах // Успехи химии. — 1988. — Т. 27, № 1. — С. 1796 – 1814.
70. Травина О. А., Козлов Ю. Н., Пурмаль А. П., Травин С. О. Автоокисление сульфита в щелочных средах. // Кинетика и катализ. — 1997. — Т. 38, № 2. — С. 242 – 246.
71. Gautney J., Frazier A., William K., Yong K., Hatfield J. D. The Systems $NH_3-SO_2-P_2O_5-H_2O$ and $NH_3-SO_2-SO_3-P_2O_5-H_2O$ at 25°C. // J. Chem. Eng. Data. — 1980. — V. 25, № 2. — P. 154 – 158.
72. Рамадан А. М. Синтез и физико-химические исследования продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с ароматическими и гетероциклическими азотсодержащими основаниями // Дис... канд. хим. наук. — Одесса, 1994. 121 с.
73. Курандо С. В. Координационные соединения оксидов серы (IV) и (VI) с азотсодержащими органическими основаниями // Дис... канд. хим. наук. — Одесса, 1995. 130 с.
74. Курандо С. В., Сейфуллина И. И., Никитин В. И. Исследование систем SO_2 -гексаметилендиамин (гексаметиленetetрамин)- H_2O методом спектрофотометрии // Вопросы химии и хим. технологий. — 2002. — №2. — С. 17 – 19.
75. Хома Р. Е., Никитин В. И., Гавриленко М. И. рН-метрическое исследование процесса сорбции диоксида серы 0,1 М раствором карбамида // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. — 2001 г. — Т. 44, № 6. — С. 42 – 44.
76. Хома Р. Е. Сорбція діоксиду сірки водними розчинами карбаміду // Тез. доп. Першої Всеукр. конф. студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. Київ, 2000. — С. 54.
77. Хома Р. Е., Литвиненко Н. В., Гавриленко М. И., Никитин В. И. Эколого-технологические аспекты сорбции диоксида серы водными растворами карбамида и гексаметилентетрамина // Сб. научн. тр. III Международной научно-практической конференции “Экологические проблемы городов, рекреационных зон и природоохранных территорий.” — Одесса, 2000. — С. 296 – 299.
78. Хома Р. Е., Гавриленко М. И., Никитин В. И. Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. — Київ, 2001. — С. 91.
79. Хома Р. Е., Никитин В. И., Гавриленко М. И. Некоторые особенности взаимодействия диоксида серы с водным раствором карбамида // Тез. докл. II Конференции молодых ученых и студентов-химиков южного региона Украины. — Одесса, 1999. — С. 11.
80. Никитин В. И., Хома Р. Е., Гавриленко М. И. Потенциометрическое исследование процесса сорбции диоксида серы водным раствором карбамида // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. — 2000. — Т. 43, № 2. — С. 14 – 16.
81. Гавриленко М. И., Никитин В. И., Хома Р. Е. Кинетика сорбции диоксида серы водными растворами карбамида // Сб. научных трудов Международной научно-технической конференции “Современные проблемы химической технологии неорганических веществ”. — Одесса, 2001. — Т. 1. — С. 38 – 41.
82. Охотникова О. П., Костоглод О. Б., Астрелін И. М., Князев Ю. В. Механізм взаємодії сірчистого ангідриду з розчином карбаміду при очищі викидних газів тукових підприємств. // Сб. научн. тр. Международной научно-технической конференции “Современные проблемы химической технологии неорганических веществ”. — Одесса, 2001. — Т. 2. — С. 156 – 159.

83. Эннан А. А., Гавриленко М. И., Сохраненко Г. П., Березина Л. П., Никитин В. И. О сорбции SO_2 водно-глицериновыми растворами уротропина // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. — 1993. — Т. 36, № 3. — С. 71 – 75.
84. Гавриленко М. І., Сохраненко М. І., Литвіненко Н. В. Вплив температури на механізм взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами гексаметилентетраміну // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. — Київ, 2001. — С. 101.
85. Гавриленко М. И., Сохраненко Г. П., Литвиненко Н. В. Исследование влияния температуры на механизм взаимодействия диоксида серы с водными растворами гексаметилентетрамина // Сб. научных трудов Международной научно-технической конференции “Современные проблемы химической технологии неорганических веществ”. — Одесса, 2001. — Т. 1. — С. 41 – 43.
86. 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 °С // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. — 2001. — Т. 44, № 4 — С. 115 – 116.
87. Гавриленко М. І., Литвіненко Н. В., Сохраненко Г. П. Взаємодія в трьохкомпонентній системі $\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 0 °С // Вісник Одеського національного університету. — 2001, Т. 6, № 5, Хімія, С. 84 – 89.
88. Сохраненко Г. П., Березина Г. П., Карпинчик В. А., Никитин В. И. Комплексообразование оксида серы (IV) с гексаметилендиамином // Ж. неорг. химии. — 1992. — Т. 37, № 10. — С. 2265 – 2268.
89. Волощук Л. С., Гавриленко М. И., Никитин В. И. Физико-химические свойства моноэтаноламин-вода-глицерин // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. — 1998. — Т. 41., № 4. — С. 10 – 12.
90. Яворський В. Т., Савчук Л. В., Берт Е. С., Оленіч Р. Р. Очищення газових викидів від сірки двооксиду водними розчинами етаноламінів // Сб. научных трудов Международной научно-технической конференции “Современные проблемы химической технологии неорганических веществ”. — Одесса, 2001. — Т. 2. — С. 312 – 315.
91. Хома Р. С., Нікітін В. І., Гавриленко М. І. Сорбція діоксиду сірки водними розчинами азотовмісних основ та їх регенерація // Вісник Одеського національного університету. — 2000. — Т. 5, № 5. — С. 39 – 44.
92. Березина Л. П., Нікітін В. І., Сохраненко Г. П., Самоїленко Г. В. Вплив етиленгліколю і сорбіту на фізико-хімічні властивості етаноламінів // Вісник Одеського національного університету. — 2000. — Т. 5, № 2. — С. 3 – 8.
93. Guekezian M., Coichev N. N., Suarez-Iba M E.V., de Amedia N. Ed Stability of sulfur (IV) solutions in the presence of amines and the tendency of sulfite ions to disproportionate in stock solutions // Anal.Lett. — 1997. — V. 30, № 7. — P. 1423 – 1436.
94. Малеев И. Е., Гавриленко М. И., Никитин В. И. Хемосорбционная очистка воздуха от оксида серы (IV) в аппарате эрлифтного типа с внутренним контуром циркуляции, его гидродинамические и массообменные характеристики // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. — 2000. — Т. 43, № 2. — С. 41 – 43.
95. Гавриленко М. І., Нікітін В. І., Малсєв І. Є. Деякі гідродинамічні та масообмінні характеристики ерліфтного апарату в процесі поглинання SO_2 розчинами гексаметилентетраміна // Сб. научных трудов Международной научно-технической конференции “Современные проблемы химической технологии неорганических веществ”. — Одесса, 2001. — Т. 1. — С. 38 – 41.

Хома Р. Е., Никитин В. И., Сохраненко Г. П., Гавриленко М. И.

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра неорганической химии и химической экологии.
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАЕМОДЕЙСТВИЯ SO₂ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Резюме

Обзор посвящен анализу механизмов кислотно-основных взаимодействий SO₂ с водными растворами азотсодержащих соединений. Наибольшее внимание уделено ион-молекулярным реакциям в водных растворах диоксида серы. Проанализированы процессы комплексообразования SO₂ в водных средах с моно-, ди-, триэтанолaminaми, карбамидом, гексаметилентетрамином, гексаметилендиамином и др. Согласно литературным данным состав и устойчивость соединений диоксида серы с азотсодержащими основаниями существенно зависят от природы реагирующих веществ, их концентраций и условий исследования.

Ключевые слова: диоксид серы, азотсодержащие основания, водные растворы, кислотно-основные взаимодействия.

Khoma R. E., Nikitin V. I., Sokhranenko G. P., Gavrilenko M. I.

Odessa National University,
Chemical Faculty, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology.
Dvoryankaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

SO₂ ACID-BASE INTERACTION WITH AQUEOUS SOLUTIONS OF NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS

Summary

The review is devoted to the analysis of mechanisms of SO₂ acid-base interaction with nitrogen-containing compounds in aqueous solutions. The main attention was paid to ion-molecular reactions in aqueous solutions of sulfur dioxide. SO₂ complexation with mono-, di-, and triethanolamine, carbamide, hexamethylenetetramine, hexamethylenediamine, etc. was analyzed. The conclusion has been drawn that the composition and stability of the compounds formed by SO₂ and nitrogen-containing bases depended substantially on a nature and concentrations of reactants, and the experimental conditions.

Keywords: sulfur dioxide, nitrogen-containing compounds, aqueous solutions, acid-base interactions.