

УДК 546.224-31:547.262-304.2

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

¹ Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Министерства образования и науки Украины и НАН Украины,
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина;
email: eksvar@ukr.net

² Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина;
email: gek@onu.edu.ua

³ Одесский национальный медицинский университет,
пер. Валиховский, 2, Одесса, 65082, Украина

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА СЕРЫ(IV) С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ МОНОЭТАНОЛАМИНА

Показано, что ход кривых рН-метрического титрования водных растворов моноэтанолamina (МЭА) газообразным SO_2 имеет аналогичный характер. Предложена схема процессов, реализующихся в реакционной системе $\text{SO}_2 - \text{МЭА} - \text{H}_2\text{O}$. Хемосорбция завершается при мольном соотношении $\text{SO}_2:\text{МЭА} = n:m$ ($n = 1,1 \div 1,2$; $m = 1,0$) и рН $2,10 \div 2,40$.

Ключевые слова: оксид серы (IV), моноэтанолamin, водные растворы, «ониевые» сульфиты.

Оксид серы(IV) — один из основных загрязнителей атмосферы преимущественно техногенного происхождения [1] и поэтому разработка эффективных методов улавливания этого токсиканта (II класса опасности, ПДК = $10 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$) является актуальной задачей. Для извлечения SO_2 из технологических газов широко используются абсорбционные методы [2], в частности, с применением растворов органических оснований. В их числе в последние годы активно изучаются этаноламины, а также их солевые формы [3], для которых имеется опыт практического использования в процессах очистки промышленных отходящих газов от оксида углерода(IV), сероводорода и карбонилсульфида [2].

Цель настоящей работы — изучение взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами моноэтанолamina (МЭА, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Am) методом рН-метрического титрования, причем для выявления возможных корреляций «концентрация МЭА — характеристики абсорбционной системы» в данной работе использован концентрационный диапазон органического основания (МЭА) $0,050 \div 0,20 \text{ М}$. Ранее [4, 5] система $\text{SO}_2 - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ была изучена при концентрации МЭА, равной $0,10 \text{ М}$.

Методика проведения эксперимента детально описана в [6, 7]. На рис. 1 представлены данные рН-метрического титрования водных $0,050 \div 0,20 \text{ М}$ растворов МЭА газообразным оксидом серы(IV) при 293 К .

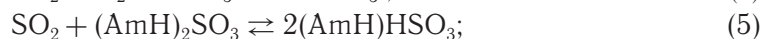
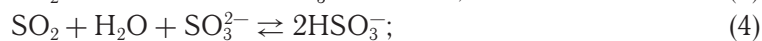
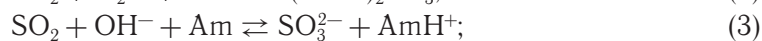
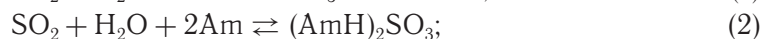
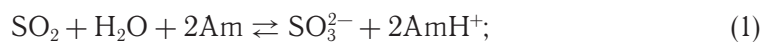
Согласно полученным данным (рис. 1, табл. 1) во всех исследованных системах первый скачок титрования лежит в области рН $9,40 \div 6,80$, а второй — $6,65 \div 2,10$. Вначале при поглощении SO_2 растворами МЭА происходит образование сульфитов (уравнения 1—3; рН $\geq 11,0$), которые преобразуются в гидросульфиты (уравнения 4, 5; первый скачок титрования). Последний процесс завершается при рН $6,65 \div 6,80$. В точке середины первого скачка титрования (рН $7,80 \div 8,20$) начинается процесс (6).

Таблица 1
 Характеристики интегральных и дифференциальных рН-метрических кривых титрования водных растворов МЭА газо-образным оксидом серы(IV)

$C_{MЭА}$ моль/л	I максимум					II максимум				
	SO_2 :МЭА	рН	$\Delta pH_{1/2}$ *	dpH/dpQ_{SO_2}	$S_{1/2}$ **	SO_2 :МЭА	рН	$\Delta pH_{1/2}$ *	dpH/dpQ_{SO_2}	$S_{1/2}$ **
0,050	1,0:1,4	9,60÷÷6,75	1,10	30,5	0,093	1,0:1,0	6,75÷÷2,35	2,00	147,6	0,291
0,075	1,0:1,9	9,50÷÷6,80	1,40	26,5	0,160	0,9:1,0	6,80÷÷2,40	1,40	147,6	0,345
0,10	1,0:2,0	9,60÷÷6,80	1,20	22,8	0,180	0,9:1,0	6,80÷÷2,20	1,05	112,4	0,400
0,15	1,0:2,0	9,40÷÷6,80	1,20	22,4	0,236	0,9:1,0	6,80÷÷2,35	1,15	98,5	0,480
0,20	1,0:2,0	9,60÷÷6,65	1,20	29,8	0,370	0,9:1,0	6,65÷÷2,10	1,80	86,0	1,028

* $\Delta pH_{1/2}$ — высота скачка на интегральной кривой рН-метрического титрования, находящегося между точкой середины скачка титрования и его концом;

** $S_{1/2}$ — площадь поверхности под участком дифференциальной кривой, лежащим между точками соответствующего максимума и последующего минимума



Дальнейшее добавление SO_2 приводит к переходу гидросульфитных соединений в пиросульфитные (уравнения 7, 8), а процессы (1—3) прекращаются [5]. Поскольку при этом $\text{pH} < 7,0$, то начинается реакция (9) и происходит связывание свободного МЭА в гидросульфитный комплекс (уравнение 10).

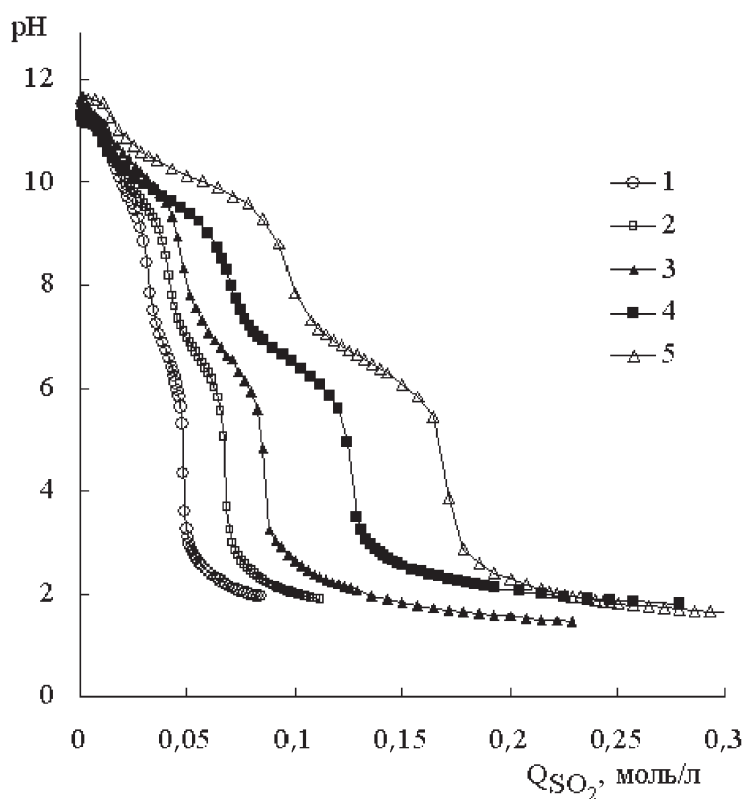
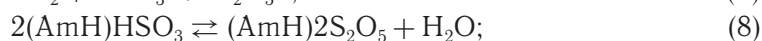


Рис. 1. pH-метрические кривые титрования водных растворов МЭА газообразным SO_2 при 293 К. $C_{\text{МЭА}}^0$ (моль/л): 1 — 0,050; 2 — 0,075; 3 — 0,10 [4]; 4 — 0,15; 5 — 0,20

В точке середины второго скачка титрования (рН 3,25÷4,35) МЭА прекращает вести себя в качестве брэнстедовского основания ($SO_2:MЭА = 0,9÷1,0:1,0$). Последующее понижение рН обусловлено только процессом (9). В точке конца второго скачка титрования при рН 2,10÷2,40 и $SO_2:MЭА = 1,1÷1,2:1,0$ завершается процесс (10). Дальнейшее связывание SO_2 обусловлено его гидратацией (11) и реакцией (9).



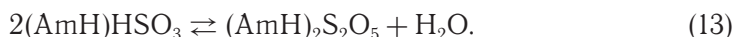
С увеличением $C_{MЭА}^0$ в точке максимума I соотношение $SO_2:MЭА$ изменяется от 1,0:1,4 ($C_{MЭА}^0 = 0,050$ моль/л) до 1,0:2,0 ($C_{MЭА}^0 = 0,10÷0,20$ моль/л) (табл. 1). Для систем $C_{MЭА}^0 = 0,10÷0,20$ моль/л в точке максимума I соотношение $SO_2:MЭА = 1,0:2,0$ при постоянном $\Delta pH_{1/2} = 1,20$ (табл. 1). Для относительно разбавленных растворов ($C_{MЭА}^0 = 0,050÷0,075$ моль/л) величина $\Delta pH_{1/2}$ колеблется в пределах от 1,10 до 1,40.

В изученных системах с ростом $C_{MЭА}^0$ от 0,050 моль/л до 0,15 моль/л значения максимума на дифференциальной кривой (dpH/dpQ_{SO_2}) уменьшаются от 30,5 до 22,4 (табл. 1). При дальнейшем повышении $C_{MЭА}^0$ до 0,20 моль/л величина dpH/dpQ_{SO_2} резко увеличивается.

Значения $S_{1/2}$ изменяются практически прямо пропорционально с $C_{MЭА}^0$ (рис. 2), и зависимость описывается уравнением (12).

$$S_{1/2} = 0,013 + 1,6941; R^2 = 0,96; n = 5. \quad (12)$$

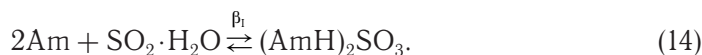
Только для системы с $C_{MЭА}^0 = 0,050$ моль/л в точке максимума II соотношение $SO_2:MЭА$ равняется ожидаемому стехиометрическому значению 1,0:1,0. В остальных случаях ($C_{MЭА}^0 = 0,075÷0,20$ моль/л) соотношение $SO_2:MЭА = 0,9:1,0$. Подобное смещение максимума II (табл. 1), согласно [4], вызвано равновесием типа (13):



С увеличением $C_{MЭА}^0$ от 0,050 моль/л до 0,10 моль/л высота полускачка на интегральной кривой ($\Delta pH_{1/2}$) для максимума II уменьшается от 2,00 до 1,05 (табл. 1). Дальнейшее повышение $C_{MЭА}^0$ до 0,20 моль/л вызывает рост $\Delta pH_{1/2}$ вплоть до 1,80.

Для максимума II, подобно максимуму I, с увеличением величина dpH/dpQ_{SO_2} имеет тенденцию к уменьшению, а $S_{1/2}$ — к увеличению (табл. 1).

Описанные выше эффекты вызваны, очевидно, гидролитическими процессами в системе $SO_2 - NH_2CH_2CH_2OH - H_2O$. Для более четкой интерпретации полученных результатов в данной работе рассчитаны значения констант комплексообразования сульфита моноэтаноламмония β_1 (уравнение 14) согласно процедуре [8]:



Зависимости $\lg \beta_1$ от ионной силы растворов (μ , моль/л) имеют линейный характер (например, рис. 3) и описываются уравнением (15):

$$\lg \beta_1 = A_i + B_i \mu. \quad (15)$$

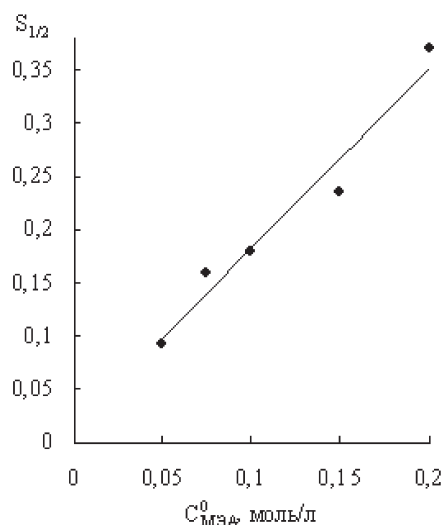


Рис. 2. Зависимость $S_{1/2}$ от $C_{MЭA}^0$ при 293 К

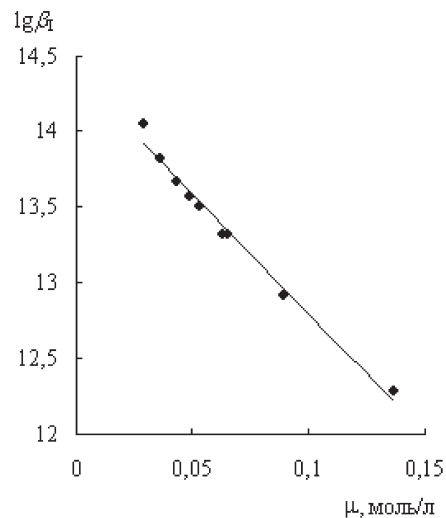


Рис. 3. Зависимость $\lg \beta_1$ от ионной силы (μ , моль/л) в системе $SO_2 - NH_2CH_2CH_2OH - H_2O$ при 293 К ($C_{MЭA}^0 = 0,20$ моль/л)

Параметры уравнения (15) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения параметров A_i и B_i в уравнении (15)

$C_{MЭA}^0$, моль/л	A_i	B_i	R^2	n
0,075	15,87	-71,62	0,957	13
0,10	19,74	-114,5	0,985	13
0,15	13,75	-16,15	0,973	9
0,20	14,37	-15,81	0,986	9

Процесс образования сульфита моноэтаноламмония смещен вправо, так как значения $\lg \beta_1 > 12,2$ (рис. 3). С увеличением общего содержания SO_2 в системах $SO_2 - NH_2CH_2CH_2OH - H_2O$ ионная сила возрастает вследствие накопления сульфит-анионов и моноэтаноламмонийных катионов. При этом уменьшаются концентрационные константы β_1 , на что указывают значения B_i (< 15 , табл. 2).

С увеличением $C_{MЭA}^0$ четкой тенденции в изменении значений A_i и B_i не наблюдается (табл. 3), что, очевидно, связано с гидролитическими эффектами. Кроме того, изменение содержания МЭА в воде может вызывать изменения в структуре раствора за счет перераспределения Н-связей. Однако A_i и B_i взаимно компенсируют друг друга — большему первому значению отвечает меньшее второе и наоборот.

На рис. 4 представлена диаграмма долевого распределения различных форм, образующихся в системе $SO_2 - HOCH_2CH_2NH_2 - H_2O$ в зависимо-

сти от общего содержания оксида серы(IV) при 293 К. С увеличением Q_{SO_2} от $1,5 \cdot 10^{-2}$ до $8,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л наблюдается рост мольных долей «ониевого» сульфита (кривая 8) и этаноламмонийного катиона (кривая 6) относительно $C_{MЭА}^0$ вследствие уменьшения pH и связывания свободного МЭА (кривая 7) в указанные формы. Параллельно происходит увеличение относительного содержания сульфит-анионов (кривая 3) за счет диссоциации «ониевого» сульфита: изменения мольных долей $(HOCH_2CH_2NH_3)_2SO_3$ (кривая 5) и SO_3^{2-} относительно Q_{SO_2} (кривая 3) и $HOCH_2CH_2NH_3^+$ (кривая 7) происходит симбатно. В указанном концентрационном интервале содержание форм $SO_2 \cdot H_2O$, HSO_3^- , $S_2O_5^{2-}$ (кривые 1, 2, 4) пренебрежительно мало. Диаграммы долевого распределения различных форм в системах с МЭА при других температурах имеют аналогичный характер и здесь не приводятся.

Таблица 3

Значения параметров A_i , B_i в уравнении (16)

$C_{MЭА}^0$, моль/л	A_i	B_i	R^2	n
0,075	-0,0098	1,187	0,9913	13
0,10	-0,0065	0,832	0,9788	13
0,15	-0,0101	1,301	0,9857	9
0,20	-0,0064	0,952	0,9929	9

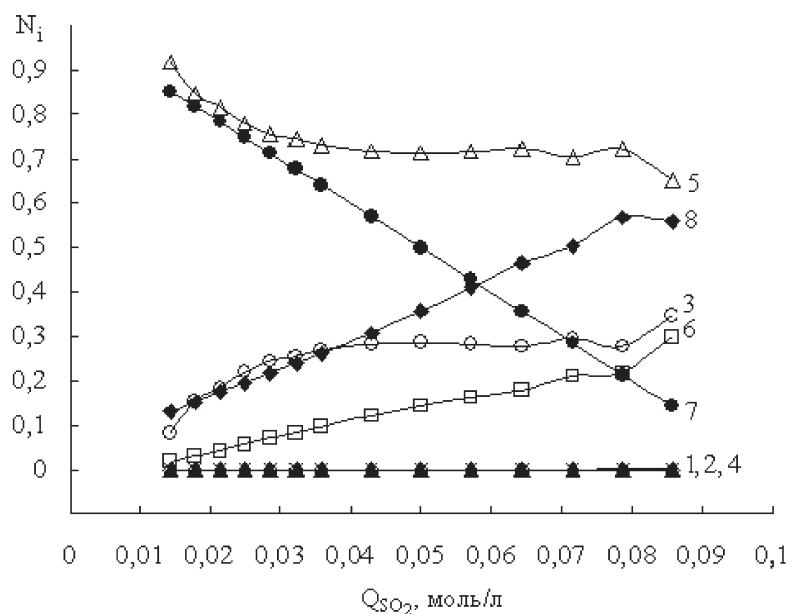


Рис. 4. Диаграмма долевого распределения различных форм в системе $SO_2 - NH_2CH_2CH_2OH - H_2O$ в зависимости от Q_{SO_2} при 293 К ($C_{MЭА}^0 = 0,20$ моль/л). N_i — мольная доля комплекса $(HOCH_2CH_2NH_3)_2SO_3$ (5, 8), $SO_2 \cdot H_2O$ (1), HSO_3^- (2), SO_3^{2-} (3), $S_2O_5^{2-}$ (4), $HOCH_2CH_2NH_2$ (6), $HOCH_2CH_2NH_3^+$ (7), относительно Q_{SO_2} (1—5) и $C_{MЭА}^0$ (6—8)

С увеличением общего содержания SO_2 в системах оксид серы(IV) — моноэтаноламин — вода ионная сила возрастает прямолинейно (например, рис. 5) вследствие накопления сульфит-анионов и этаноламмонийных катионов. Указанная зависимость описывается уравнением (16), параметры которого приведены в табл. 3:

$$\mu = A_i + B_i \cdot Q_{\text{SO}_2}. \quad (16)$$

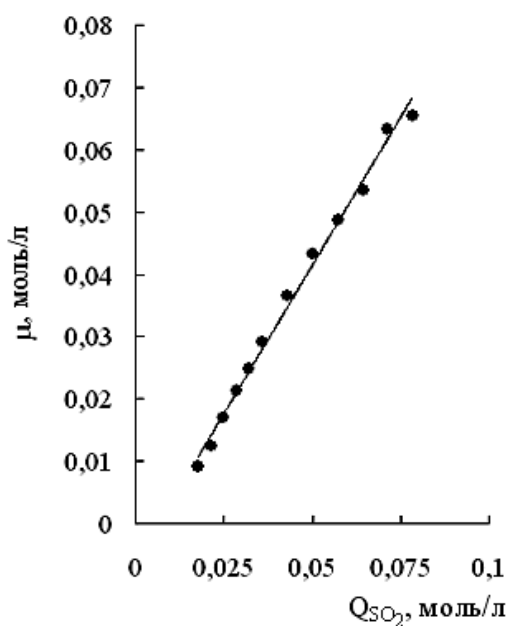


Рис. 5. Зависимость ионной силы (μ , моль·л⁻¹) от общего содержания оксида серы (IV) (Q_{SO_2} , моль/л) в системе $\text{SO}_2 - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ 293 К ($C_{\text{МЭА}}^0 = 0,20$ моль/л)

Таким образом, на модельной системе $\text{SO}_2 - \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{МЭА}}^0 = 0,050 \div 0,20$ моль/л) показано, ход кривых рН-метрического титрования имеет аналогичный характер (первый скачок титрования, как и второй, лежат примерно в одном диапазоне рН). Во всем исследованном концентрационном диапазоне наблюдается завершение процесса хемосорбции (конец второго скачка титрования) при соотношении $\text{SO}_2:\text{МЭА} = n:m$ ($n = 1,1 \div 1,2$; $m = 1,0$) и рН $2,10 \div 2,40$. Установлена зависимость площади поверхности под участком дифференциальной кривой, лежащим между точками соответствующего максимума и последующего минимума от концентрации МЭА. Полученные результаты могут оказаться полезными при разработке методов санитарной очистки воздуха от оксида серы (IV).

Литература

1. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. — М.: Мир, 1997. — 232 с.

2. Очистка технологических газов / Под ред. Семеновой Т. А., Лейтеса И. Л. — М.: Химия, 1977. — 488 с.

3. Гельмбольдт В. О., Хома Р. Е., Эннан А. А. Органические основания в процессах улавливания и утилизации оксида серы (IV) (обзор) // Энерготехнологии и ресурсосбережения. — 2008. — № 4. — С. 51—58.

4. Хома Р. Е., Шестака А. А., Гельмбольдт В. О. Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Вопросы химии и хим. технологии. — 2009. — № 5. — С. 86—89.

5. Шестака А. А. Хемосорбция оксида серы (IV) водными растворами этаноламинов // Друга всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання — 2010». — Харків, 19—22 квітня 2010 р.

6. Хома Р. Е., Никитин В. И., Гавриленко М. И. О взаимодействии диоксида серы с водными растворами карбамида // Ж. прикл. химии. — 2003. — Т. 76. — № 4. — С.533—537.

7. Хома Р. Е., Гавриленко М. И., Никитин В. И. Взаимодействие диоксида серы с водными растворами амидов // Ж. общ. химии. — 2005. — Т. 75. — № 5. — С. 771—777.

8. Ruslan E. Khoma, Alexander A. Shestaka, Alim A. Ennan, Vladimir O. Gelmboldt. Mathematical modeling of the complexation in the systems «sulphur dioxide — ethanolamines — water» // Int. Conf. dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova: Book of Abstracts. May 26—28, 2009, Chisinau, Moldova. — P. 92.

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

¹ Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини Міністерства освіти та науки України і НАН України, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082; eksvar@ukr.net

² Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082; e-mail: rek@onu.edu.ua

³ Одеський національний медичний університет, пер. Валіховський, 2, Одеса, 65082, Україна

ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДУ СІРКИ(VI) З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ МОНОЕТАНОЛАМІНУ

Резюме

Показано, що хід кривих рН-метричного титрування водних розчинів моноетаноламіну (МЕА) газоподібним SO_2 не залежить від вихідної концентрації МЕА та має аналогічний характер. Запропонована схема процесів, що реалізуються в реакційному середовищі SO_2 — МЕА — H_2O . Хемосорбція завершується при співвідношенні $SO_2:ME\Delta = n:m$ ($n = 1,1\div 1,2$; $m = 1,0$) та рН $2,10\div 2,40$.

Ключові слова: оксид сірки(IV), моноетаноламін, водні розчини, «онієві» сульфіти.

R. E. Khoma^{1, 2}, **A. A. Shestaka**¹, **V. O. Gelmboldt**^{1, 3}

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

² Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; email: rek@onu.edu.ua

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

SULPHUR DIOXIDE INTERACTION WITH MONOETHANOLAMINE AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

The trend of curves of monoethanolamine (MEA) aqueous solutions pH-metrical titration with gaseous SO₂ does not depend on the initial MEA concentration and has analogical character. The scheme of processes taking place in the SO₂ — MEA — H₂O reacting system has been suggested. MEA chemical absorption is completed at SO₂:MEA molar ratio 1,1÷1,2:1,0 and pH 2,10÷2,40.

Key words: sulphur dioxide, monoethanolamine, aqueous solutions, «onium» sulphites.