

УДК 546.224-31

**Р. Е. Хома<sup>1,2</sup>, Р. М. Длубовский<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека,  
ул. Преображенская, 3, Одесса, Украина, 65082<sup>2</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082  
e-mail: rek@onu.edu.ua

## ХЕМОСОРБЦИЯ ОКСИДА СЕРЫ (IV) ВОДОЙ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ. КОНСТАНТА ГЕНРИ

В статических условиях исследована хемосорбция оксида серы (IV) водой при 298 К. Построены диаграммы компонентного состава водных растворов оксида серы (IV) в зависимости от общего содержания  $\text{SO}_2$ . Получены концентрационные зависимости эффективной константы Генри ( $H_{S(IV)}^*$ ) в системе  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Сделана оценка вклада гидросульфит- и пиросульфит-ионов в  $H_{S(IV)}^*$ . Получены зависимости констант Генри, диссоциации  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и димеризации  $\text{HSO}_3^-$  от ионной силы раствора. Определено численное значение термодинамической константы Генри.

**Ключевые слова:** оксид серы (IV), водные растворы, ионно-молекулярный состав, константа Генри.

Перспективными хемосорбентами оксида серы (IV) являются N,O-содержащие органические основания (Am) и их водные растворы. Абсорбция оксида серы (IV) водой и водными растворами представляет наряду с практической значимостью и теоретический интерес [1].

Ранее нами детально изучена хемосорбция 100 %  $\text{SO}_2$  водными растворами N,O-содержащих органических оснований (амидов, этаноламинов, ди- и полиаминов): определен состав и природа образующихся соединений, проведена оценка их относительной устойчивости, выделены и охарактеризованы различными физико-химическими методами индивидуальные продукты взаимодействия; довольно подробно описаны химические процессы, протекающие в водной фазе [2-5].

Вопросам растворения  $\text{SO}_2$  в воде и водных растворах посвящено большое количество работ. Механизм растворения оксида серы (IV) в воде и водных растворах в ионном виде довольно хорошо описан авторами работ [6-8], который в общих чертах можно представить в следующем виде:

### Газо-жидкостное равновесие



где  $\text{SO}_2^{\text{г}}$ ,  $\text{SO}_2^{\text{ж}}$  – оксид серы (IV) в газовой фазе и растворенный в воде соответственно. Стадия физического растворения (уравнение 1) быстрая и подчиняется закону Генри [9].

**Межмолекулярное и ион-молекулярное равновесие**



Согласно закону действующих масс:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}, \quad (6)$$

$$K^* = \frac{[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]^2}, \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}. \quad (8)$$

Общее содержание растворенного  $\text{SO}_2$  в воде равно:

$$Q_{\text{SO}_2} = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + [\text{SO}_3^{2-}] \quad (9)$$

С другой стороны:

$$Q_{\text{SO}_2} = \eta \cdot [\text{SO}_2^*] = \eta \cdot H_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{SO}_2}. \quad (10)$$

где  $H_{\text{SO}_2}$  – константа Генри;  $p_{\text{SO}_2}$  – парциальное давление  $\text{SO}_2$  в газо-воздушной смеси (ГВС);  $\eta$  – отношение общего содержания  $\text{SO}_2$  к концентрации  $\text{SO}_2^*$  в растворе [10].

Согласно уравнениям (6)-(8), выражения для  $[\text{HSO}_3^-]$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]$  и  $[\text{SO}_3^{2-}]$  через  $[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  имеют вид:

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{K_1 \cdot [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]}, \quad (11)$$

$$[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] = K^* \cdot [\text{HSO}_3^-]^2 = K^* \cdot \left( \frac{K_1 \cdot [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]} \right)^2; \quad (12)$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]^2}. \quad (13)$$

В итоге уравнение (9) с учетом (11) – (13) преобразуется в (14):

$$Q_{SO_2} = [SO_2 \cdot H_2O] + \frac{K_1 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]} + 2K^* \cdot \left( \frac{K_1 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]} \right)^2 + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} \quad (14)$$

Разделив левую и правую части уравнения (9) на  $[SO_2 \cdot H_2O]$ , получаем:

$$\frac{Q_{SO_2}}{[SO_2 \cdot H_2O]} = 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + 2K^* \cdot \frac{K_1^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \quad (15)$$

Величина  $\eta$  без учета процесса образования пиросульфит-ионов (уравнение 4) определяется выражением следующего вида [10]:

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

Очевидно, авторы [10, 11] (как и многие другие) пренебрегают образованием пиросульфит-ионов в водных растворах.

Условие электронейтральности для системы “ $H_2O - SO_2$ ” имеет вид:

$$[H^+] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2[S_2O_5^{2-}] + 2[SO_3^{2-}]. \quad (17)$$

Пренебрегая вкладом гидроксид-ионов и сульфит-ионов в области  $pH < 4,0$  [12], из уравнений (9) и (17), получаем:

$$[SO_2 \cdot H_2O] = Q_{SO_2} - [H^+]. \quad (18)$$

Эффективная константа Генри численно равна отношению  $Q_{SO_2}$  к  $[SO_2^r]$ , определяется согласно [10, 11]:

$$H_{S(IV)}^* = \frac{Q_{SO_2}}{[SO_2^r]} = \frac{Q_{SO_2}}{p_{SO_2}} = H_{SO_2} \cdot \left( 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \right) \quad (19)$$

С другой стороны, учитывая образование пиросульфит-ионов, уравнения (16) и (19) принимают вид (20) и (21), соответственно.

$$\eta = 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{2K^* \cdot K_1^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \quad (20)$$

$$H_{S(IV)}^* = H_{SO_2} \cdot \left( 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{2K^* \cdot K_1^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \right), \quad (21)$$

Необходимо отметить, что авторы [11] определяли  $H_{S(IV)}$  \* расчетным путем по уравнению (19). Правильность уравнения (19) никем не проверялась.

С целью более детального исследования гетерогенного равновесия в системе “SO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O” и проверки выше написанного проведены исследования взаимодействия SO<sub>2</sub> с водой при 298 К.

### Экспериментальная часть

В исследованиях использовали коммерческий оксид серы (IV) из баллона после предварительной очистки и осушки согласно методике [12]. Для получения дистиллята, не содержащего растворенного кислорода и оксида углерода (IV), через него барботировали азот (предварительно очищенный путём пропускания через щелочной раствор пирогаллола и прокаленный хлорид кальция) или предварительно воду кипятили на протяжении нескольких часов [13]. Разрушение органических примесей и связывание присутствующих в дистиллированной воде ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> проводили по методике [13].

Для исследования процесса взаимодействия оксида серы (IV) с водой при различных парциальных давлениях в статических условиях использовалась экспериментальная установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

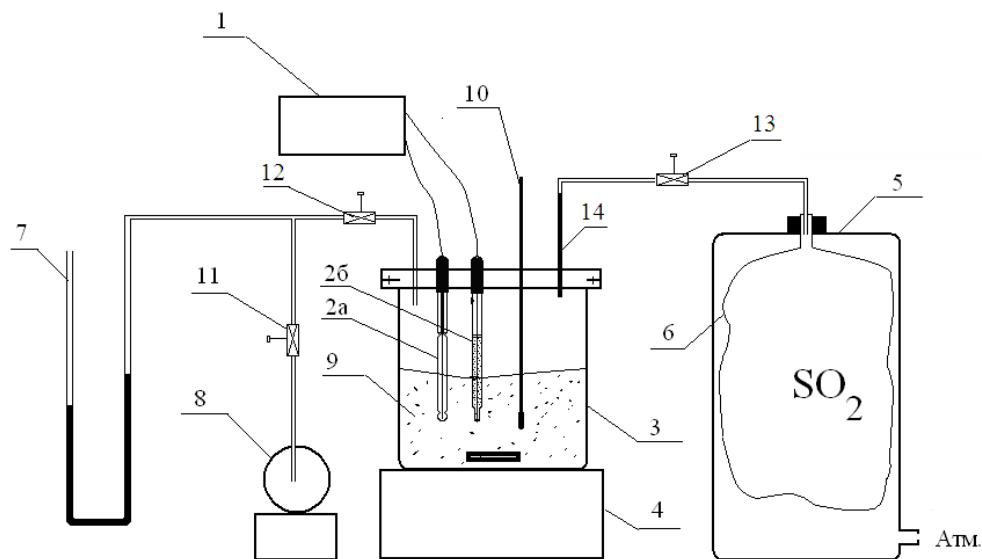


Рис. 1. Принципиальная схема установки потенциметрического исследования хемосорбции SO<sub>2</sub> из ГВС модельными растворами в статических условиях:

1 – рН – метр; 2а – стеклянный электрод; 2б – хлоридсеребряный электрод; 3 – герметичная электрохимическая ячейка; 4 – электрическая мешалка; 5 – стеклянная емкость; 6 – вялая мембрана, заполненная 100 % SO<sub>2</sub>; 7 – ртутный манометр; 8 – микрокомпрессор; 9 – модельный раствор; 10 – термометр; 11, 12, 13 – краны, 14-капилляр.

Работа установки происходит следующим образом. При закрытых кранах 11, 12, 13 включаются рН – метр 1 и мешалка 4, определяется начальное значение рН модельного раствора 9 при установившемся значении температуры, контролируемой по показаниям термометра 10. Затем открываются краны 11 и 12 и с помощью микрокомпрессора 8 в электрохимической ячейке 3 устанавливается необходимое разрежение, соответствующее задаваемому парциальному давлению оксида серы (IV). Его величина контролируется ртутным манометром 7. Закрывается кран 11 и открывается кран 13, сообщаящий ячейку с  $SO_2$ , находящимся внутри вялой мембраны из полимерного материала (ПВХ) в стеклянной емкости 5. Параметры электрохимической ячейки: внутренний диаметр (d) 60 мм, высота (h) 70 мм. Объем модельного раствора 100 мл. Перепад уровней в ртутном манометре фиксировался с помощью катетометра КМ-8.

По мере расходования  $SO_2$ , при протекании химической реакции с модельным раствором падение заданного парциального давления газа в системе автоматически компенсируется его поступлением из вялой мембраны под действием атмосферного давления.

Потенциометрические измерения проводили с помощью рН-метра рН-121. Исследования проводились при 298 К; парциальные давления оксида серы (IV) составляли, кПа: 3,325, 6,5, 13,3, 19,95 и 26,6.

Каждый опыт проводили не менее трех раз. Установлено, что статистическая ошибка эксперимента составляла не более 2,3 % при  $Q_{SO_2} \geq 0,001$  М во всех случаях.

О количестве поглотившегося хемосорбционной системой  $SO_2$  судили по данным предварительно проведенного потенциометрического титрования модельного раствора по методике [3] (рис. 2). Количество вступившего в реакцию  $SO_2$  определяли через каждые 15-30 с йодометрически [14] и по методу Шенигера [15].

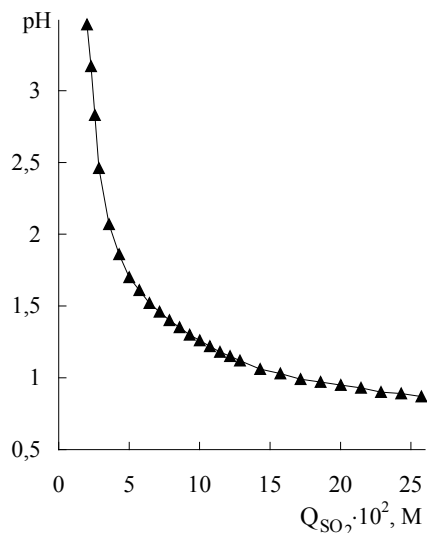


Рис. 2. рН-метрическая кривая титрования воды газообразным  $SO_2$  при 298 К.

Экспериментальным путем установлено, что повышение интенсивности перемешивания более 200 об·мин<sup>-1</sup> практически не влияло на ход рН-метрических кривых, т.е. можно сделать вывод, что процесс взаимодействия оксида серы (IV) с водой в этих условиях протекает в кинетической области. Скорость оборотов мешалки составляла во всех дальнейших исследованиях 400 об·мин<sup>-1</sup>. Кроме того, авторами [9] утверждается, что при концентрациях SO<sub>2</sub> в газовой фазе выше ≈ 4 % (об.) общая скорость процесса растворения оксида серы (IV) в водных растворах лимитируется скоростью стадии его гидратации.

Кинетические кривые поглощения SO<sub>2</sub> водой приведены на рис. 3. Согласно полученным данным, ход кинетических кривых и время достижения насыщения зависит от парциального давления оксида серы (IV) в ГВС. При наступлении фазового равновесия газ-жидкость зависимости  $Q_{SO_2} = f(p_{SO_2})$  и  $pH = f(p_{SO_2})$  описываются уравнениями (22) и (23), соответственно. Параметры уравнений (22) и (23) представлены в табл. 1.

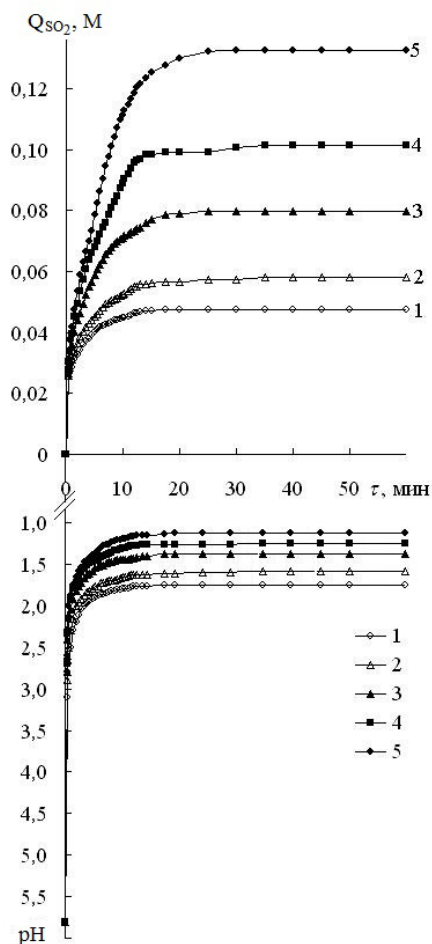


Рис. 3. Изотермы хемосорбции SO<sub>2</sub> водой при 298 К. p(SO<sub>2</sub>), кПа: 3,325 (1); 6,5 (2); 13,3 (3); 19,95 (4); 26,6 (5).

$$Q_{\text{SO}_2} = A_i + B_i \cdot p_{\text{SO}_2} + C_i \cdot (p_{\text{SO}_2})^2 \quad (22)$$

$$\text{pH} = A_i + B_i \cdot p_{\text{SO}_2} + C_i \cdot (p_{\text{SO}_2})^2 \quad (23)$$

Для исследованной системы получена зависимость  $H_{S(\text{IV})}^* = f\left(\frac{1}{[\text{H}^+]}\right)$  (рис. 4), которая описывается уравнением вида:

$$H_{S(\text{IV})}^* = A_i \cdot \left(1 + \frac{B_i}{[\text{H}^+]} + \frac{C_i}{[\text{H}^+]^2}\right), \quad (24)$$

параметры которого представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов  $A_i$ ,  $B_i$  и  $C_i$  в уравнении (22-24)<sup>a</sup>

Уравнение	$A_i$	$B_i$	$C_i$	$R^2$	$n$
(22)	$3,86 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-11}$	0,9998	5
(23)	1,87	$-4,12 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-10}$	0,9974	5
(24)	$5,76 \cdot 10^{-6}$	$-2,54 \cdot 10^{-2}$	$8,36 \cdot 10^{-4}$	0,9954	36

Примечание. а)  $R$  – величина достоверности аппроксимации,  $n$  – количество точек

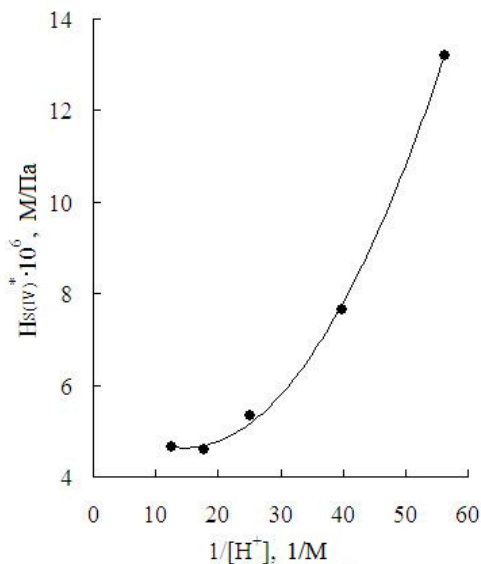


Рис. 4. Зависимость эффективной константы Генри ( $H_{S(\text{IV})}^*$ , МПа) от кислотности среды в системе SO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O при 298 К.

Согласно полученным данным, учитывая идентичность уравнений (19) и (24), для системы  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  рассчитанная  $H_{\text{SO}_2} = 5,76 \cdot 10^{-6}$  М/Па (в  $\approx 2,06 \div 2,57$  раза меньше значения [10, 11, 16]), а константы равновесий (6) и (8) ( $K_1 = B_i$  и  $K_2 = C_i/B_i$ , соответственно) приобретают отрицательные значения. Последнее говорит о неадекватности модели авторов [10, 11], вероятно, не учитывающей образования пиросульфит-ионов (уравнение 8) в области  $\text{pH} < 7,0$ .

Для получения зависимости  $H_{S(IV)}^* = f\left(\frac{1}{[\text{H}^+]}, \frac{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]^2}\right)$  были обработаны данные, приведенные на рис. 3. Значения  $[\text{H}^+]$  и  $Q_{\text{SO}_2}$  для промежуточных  $p_{\text{SO}_2}$  (отличных от приведенных на рис. 3) рассчитаны с использованием выше описанных зависимостей (22) и (23). В результате проведения указанных операций получена графическая зависимость (рис. 5), которая описывается уравнением (25), параметры которого представлены в табл. 2.

$$H_{S(IV)}^* = A_i \cdot \left(1 + \frac{B_i}{[\text{H}^+]} + \frac{C_i \cdot [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]^2}\right) \quad (25)$$

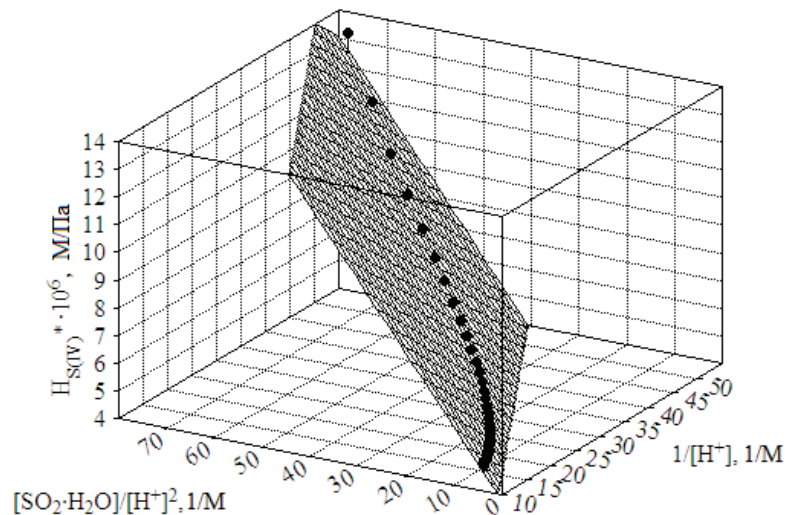


Рис. 5. Изотерма хемосорбции  $\text{SO}_2$  водой при 298 К.

Учитывая идентичность уравнений (21) и (25) и пренебрегая вкладом сульфит-ионов ( $\text{pH} < 1,75$ ), константа Генри численно равна  $5,87 \cdot 10^{-6}$  М/Па, а  $K_1 = 7,77 \cdot 10^{-2}$ . Однако, согласно полученным данным,  $K^*$  (численно равное  $\frac{C_i}{2 \cdot K_1^2}$ ) приобретает отрицательное значение. Очевидно, указанное связанное с тем, что в данном случае при проведении расчетов не учитывались коэффициенты активности ионов.



Путем обработки экспериментальных данных (рис. 3) получены графические зависимости  $\eta = f\left(\frac{1}{[H^+]}\right)$  и  $\eta = f\left(\frac{1}{[H^+]}, \frac{[SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2}\right)$ , представленные на рис. 6 и 7, соответственно, которые описываются уравнениями (26) и (27), параметры которых представлены в табл. 2.

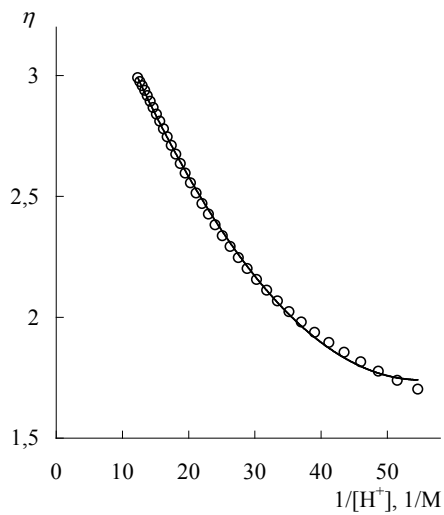


Рис. 6. Зависимость  $\eta$  от кислотности среды в системе  $SO_2 - H_2O$  при 298 К.

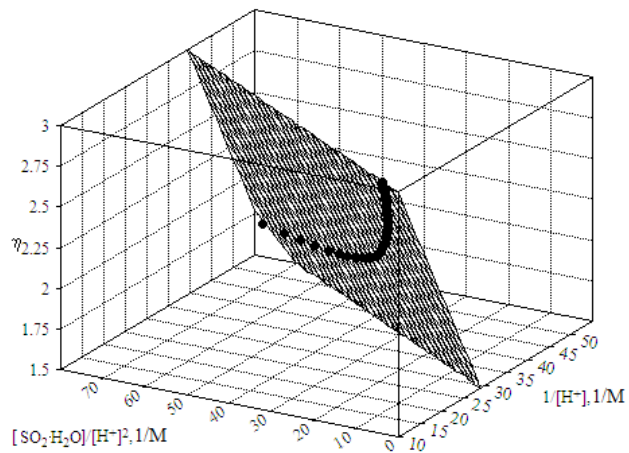


Рис. 7. Концентрационная зависимость  $\eta$  в системе  $SO_2 - H_2O$  при 298 К.

$$\eta = A_i + \frac{B_i}{[H^+]} + \frac{C_i}{[H^+]^2} \quad (26)$$

$$\eta = A_i + \frac{B_i}{[H^+]} + \frac{C_i \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} \quad (27)$$

Таблица 2

Значения коэффициентов  $A_i$ ,  $B_i$  и  $C_i$  в уравнениях (25)-(27)

Уравнение	$A_i$	$B_i$	$C_i$	$R^2$	n
(25)	$5,87 \cdot 10^{-6}$	$-3,49 \cdot 10^{-2}$	$3,92 \cdot 10^{-2}$	0,9976	36
(26)	3,81	$-7,53 \cdot 10^{-2}$	$6,84 \cdot 10^{-4}$	0,9989	36
(27)	3,78	$-7,84 \cdot 10^{-2}$	$2,88 \cdot 10^{-2}$	0,9991	36

Согласно данным, представленным в табл. 2, полученные уравнения (26) и (27) с довольно большой точностью (судя по значениям  $R^2$ ) описывают полученные зависимости, причем свободные члены примерно одинаковы (значения  $A_i$ ). Это же касается и множителей у  $\frac{1}{[H^+]}$  (значения  $B_i$ ).

Сопоставляя уравнения (27) и (20), следует отметить отличие свободного члена в (27) от ожидаемой единицы (1), а  $K_1$  (равное  $B_i$ ) приобретает отрицательное значение. Указанное, вероятно, связано с тем, что  $K_1$  и  $K^*$  в уравнении (20) являются не термодинамическими константами, а концентрационными, зависящими от  $Q_{SO_2}$  [17]. Последнее также объясняет описанное выше отрицательное значение  $K^*$ , которое не соответствует ожидаемому положительному значению в (26).

Необходимо отметить, что вклад гидросульфит- и пиросульфит-ионов в  $H_{S(IV)}^*$  и  $\eta$  сопоставим, на что указывают значения коэффициентов  $B_i$  и  $C_i$  уравнений (25) и (27) (табл. 2).

Очевидно, отмеченное выше связано с тем, что предыдущими исследователями [10, 11, 18-21] в качестве поглотительных систем использовались не чистая вода, а водные растворы щелочей и/или солей. Кроме того, как уже говорилось, авторы [10, 11, 18-21] при расчете равновесия в системе  $SO_2 - H_2O$  не учитывали образование пиросульфит-ионов (уравнение 8) в области  $pH < 7,0$ .

Учитывая закон действующих масс (уравнения 6–8), уравнения материального баланса по сере (9) и условие электронейтральности (17), получаем систему уравнений (6–8, 9, 17).

Решение системы уравнений (6–8, 9, 17) псевдоградиентным методом, сущность которого подробно описана в работе [7], позволило рассчитать компонентный состав и концентрационные константы  $K_1$  и  $K^*$ . На основе полученных данных были построены диаграммы компонентного состава водных растворов оксида серы (IV) при 298 К (рис. 8).

$$N_{SO_2 \cdot H_2O} = \frac{[SO_2 \cdot H_2O]}{Q_{SO_2}} \quad (28)$$

$$N_{HSO_3^-} = \frac{[HSO_3^-]}{Q_{SO_2}} \quad (29)$$

$$N_{S_2O_5^{2-}} = \frac{2[S_2O_5^{2-}]}{Q_{SO_2}} \quad (30)$$

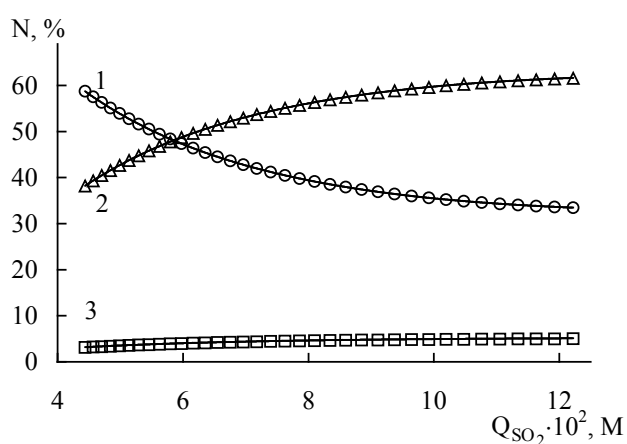


Рис. 8. Диаграмма состава водных растворов оксида серы (IV) в зависимости от  $Q_{SO_2}$  при 298 К.  
 $N$  – мольная доля:  $SO_2 \cdot H_2O$  (1),  $HSO_3^-$  (2),  $S_2O_5^{2-}$  (3)  
 относительно общего содержания  $SO_2$  в системе.

Из данных, представленных на рис. 8, видно, что в системе  $SO_2-H_2O$  при  $Q_{SO_2} \leq 0,058 M$  наблюдается следующая закономерность:  $N_{HSO_3^-} < N_{S_2O_5^{2-}} < N_{SO_2 \cdot H_2O}$ , а при  $0,058 < Q_{SO_2} \leq 0,122 M$  –  $N_{SO_2 \cdot H_2O} < N_{S_2O_5^{2-}}$ . Причем относительное содержание пиросульфит-ионов (от 38,2 до 61,6 %) и гидросульфит-ионов (от 3,1 до 5,0 %) увеличивается за счет уменьшения содержания гидрата  $SO_2$  во всем исследуемом диапазоне концентраций.

Согласно сказанному выше,  $\eta$  в области  $pH < 7,0$  состоит из трех слагаемых:

$$\eta = \eta_{SO_2 \cdot H_2O} + \eta_{HSO_3^-} + \eta_{S_2O_5^{2-}}, \quad (31)$$

которые определяются выражениями (32) – (34).

$$\eta_{\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1 \quad (32)$$

$$\eta_{\text{HSO}_3^-} = \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \quad (33)$$

$$\eta_{\text{S}_2\text{O}_5^{2-}} = \frac{2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]}{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{2K^* \cdot K_1^2 \cdot [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (34)$$

Использование данных по компонентному составу системы  $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$  позволило оценить вклад каждой составляющей в общее значение  $\eta$  (рис. 9).

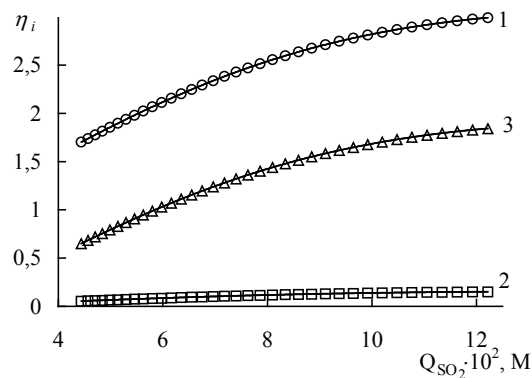


Рис. 9. Концентрационные зависимости  $\eta$  (1),  $\eta_{\text{HSO}_3^-}$  (2) и  $\eta_{\text{S}_2\text{O}_5^{2-}}$  (3) в системе  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при 298 К.

Согласно полученным данным (рис. 8 и 9), относительное содержание пиросульфит-ионов на порядок больше содержания гидросульфит-ионов, что в свою очередь сказывается на вкладе указанных компонентов в общее значение  $\eta$ .

Используя ранее опубликованные нами экспериментальные данные [2, 17] и результаты настоящей статьи, установлена зависимость ионной силы растворов ( $\mu$ , М) (уравнение 30) от активности ионов водорода ( $a_{\text{H}^+}$ , М) в области 278 – 308 К, которая описывается уравнением (31).

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot z_i^2, \quad (30)$$

где  $C_i, z_i$  – концентрация и заряд  $i$ -го иона, соответственно [22].

$$\mu = (1,4625 \pm 0,0092) \cdot a_{\text{H}^+} \quad (31)$$

Как показали исследования, концентрационную зависимость  $pK_1$  и  $pK^*$  от ионной силы системы  $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$  можно представить в виде уравнения (28), параметры которого приведены в табл. 3.

$$pK_i = A_0 + A_1 \cdot \sqrt{\mu} + A_2 \cdot \mu \quad (32)$$

Таблица 3

Значения параметров в уравнении (32) при 298 К

Константа	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	R	n
K <sub>1</sub>	3,48	-12,63	18,86	0,997	34
K*	-4,62	7,14	-7,13	0,999	34

В ходе обработки экспериментальных данных получена зависимость  $H_{SO_2}$  от  $\mu$  (рис. 10), которая описывается уравнением (33).

$$-\lg H_{SO_2} = 5,08 + 13,084 \cdot \mu - 58,886 \cdot \mu^2 \quad (R^2 = 0,9937; n = 27) \quad (33)$$

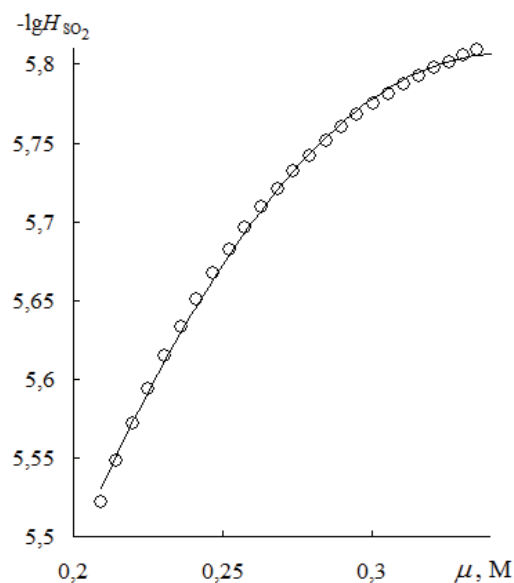


Рис. 10. Зависимость константы Генри ( $H_{SO_2}$ , М/Па) от ионной силы ( $\mu$ , М) в системе SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 298 К.

Применяя определение [22] к уравнению (30), получаем, что десятичный логарифм термодинамической константы Генри равен -5,08. Данное значение термодинамической константы Генри ( $8,32 \cdot 10^{-6}$  М/Па) хорошо согласуется с литературными данными ( $\approx 12,2 \cdot 10^{-6}$  М/Па) [10, 11, 16, 19].

Выявленные в данной работе зависимости планируется в дальнейшем использовать при оценке эффективности связывания SO<sub>2</sub> водными растворами N,O-содержащих органических оснований и описания наблюдаемого при этом гетерогенного равновесия.

## Литература

1. 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.
2. Хома Р.Е. Кисотно-основна взаємодія діоксиду сульфору з водними розчинами амідів. Автореф. дис... канд. хім. наук: 02.00.01 / Фіз.-хім. ін-т ім. О.В.Богатського НАН України. — О., 2005. — 21 с.
3. 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. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427211010034>
4. 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. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427212110067>
5. 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. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>
6. Huss A.J., Eckert C.A. Equilibria and ion activities in aqueous sulfur dioxide solutions // J. Phys. Chem. – 1977. – Vol. 81, No 24. – P. 2268-2270. <http://dx.doi.org/10.1021/j100539a015>
7. Романенко С.А. Компонентный состав водных растворов оксида серы (IV). Дис. ... канд. хим. наук. Л., 1986, 138 с.
8. 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. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00535-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00535-7)
9. Лабутин Н.А., Батиха М.М., Грошев Г.Л. Коротяевский К.Н. Кинетика процесса растворения сернистого ангидрида в воде // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 1997. – Т.40, № 4. – С.55-58.
10. Schwartz S.E., Freiberg J.E. Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: Application to oxidation of SO<sub>2</sub> in aqueous solutions // Atmos. Environ. – 1981. – Vol. 15, No 7. – P. 1129-1144. [http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981\(81\)90303-6](http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981(81)90303-6)
11. 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 SO<sub>2</sub> (g) on water droplets // J. Geophys. Res. – 1987. – Vol. 92, No D9. – P. 10887-10895. <http://dx.doi.org/10.1029/jd092id09p10887>
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – С. 438.
13. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 407 с.
14. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений: Пер. с франц. – М.: Химия, 1965. – 976 с.
15. Климова В.А. Основные методы анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 104 с.
16. Sander R. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. – Mainz, 1999. – P.12.
17. 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. <http://dx.doi.org/10.1007/s11176-005-0308-9>
18. Chang C.-S., Rochelle G.T. Sulfur dioxide absorption into sodium hydroxide and sodium sulfite aqueous solutions // Ind. Eng. Chem. Fundamen. – 1985. – Vol. 24, No 1. – P. 7–11. <http://dx.doi.org/10.1021/i100017a002>
19. Schultes M. Absorption of sulphur dioxide with sodium hydroxide solution in packed columns // Chem. Eng. Technol. – 1998. – Vol. 21, No 2. – P. 201-209. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199802\)21:2<201::AID-CEAT201>3.0.CO;2-W](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199802)21:2<201::AID-CEAT201>3.0.CO;2-W)
20. Boniface J., Shi Q., Li YQ, Cheung J.L., Rattigan O.V., Davidovits P., Worsnop D.R., Jayne J.T., Kolb C.E. Uptake of gas-phase SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, and CO<sub>2</sub> by aqueous solutions // J. Phys. Chem. A – 2000. – Vol. 104, No 32. – P. 7502-7510. <http://dx.doi.org/10.1021/jp000479h>
21. Rabe A.E., Harris J.F. Vapor Liquid Equilibrium Data for the Binary System Sulfur Dioxide and Water // J. Chem. Eng. Data. – 1963. – Vol. 8, No 3. – P. 333–336. <http://dx.doi.org/10.1021/je60018a017>
22. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 360 с.

Стаття надійшла до редакції 08.05.15

Р. Є. Хома<sup>1,2</sup>, Р. М. Длубовський<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, МОН України та НАН України, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082

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

## ХЕМОСОРБЦІЯ ОКСИДУ СІРКИ (IV) ВОДОЮ В СТАТИЧНИХ УМОВАХ. КОНСТАНТА ГЕНРІ

У статичних умовах досліджена хемосорбція оксиду сірки (IV) водою при 298 К. Побудовано діаграми компонентного складу водних розчинів оксиду сірки (IV) залежно від загального вмісту SO<sub>2</sub>. Отримано концентраційні залежності ефективної константи Генрі ( $H_{S(IV)}^*$ ) у системі SO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O. Зроблено оцінку внеску гідросульфит- і піросульфит-іонів в  $H_{S(IV)}^*$ . Отримано залежності констант Генрі, дисоціації SO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O та димеризації HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> від іонної сили розчину. Визначено чисельне значення термодинамічної константи Генрі.

**Ключові слова:** оксид сірки (IV), водні розчини, іонно-молекулярний склад, константа Генрі.

R. E. Khoma<sup>1,2</sup>, R. M. Dlubovskiy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine

<sup>2</sup>Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine; rek@onu.edu.ua

## CHEMISORPTION OF SULFUR (IV) OXIDE BY WATER UNDER STATIC CONDITIONS. HENRY'S CONSTANT

The absorption of sulfur (IV) oxide by water and aqueous solutions has the practical relevance as well as the theoretical interest. The mathematical model showing the relationship of effective Henry's constant ( $H_{S(IV)}^*$ , M/Pa) with Henry's constant ( $H_{SO_2}$ , M/Pa), and mole fractions of SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> and SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> is:

$$H_{S(IV)}^* = H_{SO_2} \cdot \left( 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{2K^* \cdot K_1^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \right),$$

where  $K_1$  and  $K_2$  – dissociation constants of “sulphurous acid” for the first and second degrees, respectively;  $K^*$  – dimerization constant of hydrogensulfite ions;  $[H^+]$  – hydrogen ions molar concentration, M.

For the detailed study of a heterogeneous equilibrium in the SO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O system and checking of the equation above written the chemisorption of sulfur(IV) oxide water under static conditions at 298 K has been investigated. The sorption isotherm of sulfur oxide (IV) water at  $p_{SO_2} = 3,325 \div 26,6$  kPa has been obtained.

The diagram of the component composition of the SO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O equilibrium depending on the total SO<sub>2</sub> content ( $Q_{SO_2} \leq 0,122$  M;  $1,10 \leq pH \leq 1,75$ ). The concentration dependings ( $H_{S(IV)}^*$ ) in the SO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O system have been obtained. According to our data pyrosulfite ions relative content is more in the order of hydrosulfite ions content. The estimation on the contribution HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> and S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> to  $H_{S(IV)}^*$  has been done. The dependencies  $H_{SO_2}$ ,  $K_1$  and  $K^*$  on the ionic strength of the solution have been obtained. The numerical value of the thermodynamic Henry's constant has been determined.

The dependencies identified in this paper are planned to use in assessing of the efficiency of  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  solution binding by of N,O-containing organic bases and thus describing of the observed heterogeneous equilibrium.

**Keywords:** sulfur(IV) oxide, aqueous solutions, ion-molecular composition, Henry's constant.

## REFERENCES

1. Gelmboldt V.O., Khoma R.E., Ennan A.A. Organicheskie osnovaniya v processah ulavlivanija i utilizacii oksida sery (IV) (obzor) [Organic bases in the processes of catching and utilization of sulfur (IV) oxide (Review)] Energy technologies and resource saving, 2008, no 4, pp 51–58.
2. Khoma R.E. Kyslotno-osnovna vzajemodija dioksydu sul'furu z vodnymy rozchynamy amidiv. Avtoref. diss. kand. chim. nauk [Acid-base interaction of sulfur dioxide with amides aqueous solutions. Cand. chem. sci. diss. thesis] Odessa, 2005, 21 p.
3. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gavrilenko M.I., Sokhranenko G.P., Gel'mbol'dt V.O. Complexing of sulfur(IV) oxide with hexamethylenetetramine and hexamethylenediamine in aqueous solutions. Russ. J. Appl. Chem., 2011, vol. 84, no 1, pp. 17-24. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427211010034>
4. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gel'mbol'dt V.O. On interaction of sulfur(IV) oxide with aqueous solutions of ethanolamines Russ. J. Appl. Chem., 2012, vol. 85, no 11, pp. 1667-1675. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427212110067>
5. Khoma R.E. Complex formation of sulfur(IV) oxide with ethylenediamine and its derivatives in water. Russ. J. Gen. Chem., 2015, vol. 85, no 4, pp. 802-809. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>
6. Huss A.J., Eckert C.A. Equilibria and ion activities in aqueous sulfur dioxide solutions // J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, no 24, pp. 2268-2270. <http://dx.doi.org/10.1021/j100539a015>
7. Romanenko S.A. Komponentnyj sostav vodnyh rastvorov oksida sery (IV). Diss. kand. chim. nauk [Component composition of sulfur (IV) oxide aqueous solutions. Cand. chem. sci. diss.] Leningrad, 1986, 138 p.
8. 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, pp. 2663-2671. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00535-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00535-7)
9. Labutin N.A., Batikha M.M., Groshev G.L., Korotaevskii K.N. Izv. Kinetika processa rastvorenija sernistogo angidrida v vode. Izvestiya Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 1997, vol. 40, no. 4, pp. 55-58.
10. Schwartz S.E., Freiberg J.E. Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: Application to oxidation of  $\text{SO}_2$  in aqueous solutions. Atmos. Environ., 1981, vol. 15, no 7, pp. 1129-1144. [http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981\(81\)90303-6](http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981(81)90303-6)
11. 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  $\text{SO}_2$  (g) on water droplets. J. Geophys. Res., 1987, vol. 92, no. D9, pp. 10887-10895. <http://dx.doi.org/10.1029/jd092id09p10887>
12. Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. John Wiley & Sons, New York, 1972, 560 p.
13. Karjakin Ju.V., Angelov I.I. Chistye himicheskie veshchestva. M.: Chemistry, 1974, 407 p.
14. Charlot G. Les Méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale. Edité par Masson & Cie, 1961, 1024 p.
15. Klimova V.A. Osnovnye metody analiza organicheskikh soedinenii [Main Methods for Organic Analysis] Moscow: Khimiya, 1975, 104 p.
16. Sander R. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. Mainz, 1999, p.12.
17. Khoma R.E., Gavrilenko M.I., Nikitin V.I. Interaction of Sulfur Dioxide with Aqueous Solutions of Amides. Russ. J. Gen. Chem., 2005, vol. 75, no 5, pp. 727-733. <http://dx.doi.org/10.1007/s11176-005-0308-9>
18. Chang C.-S., Rochelle G.T. Sulfur dioxide absorption into sodium hydroxide and sodium sulfite aqueous solutions. Ind. Eng. Chem. Fundamen., 1985, no 24 (1), pp. 7–11. <http://dx.doi.org/10.1021/i100017a002>
19. Schultes M. Absorption of sulphur dioxide with sodium hydroxide solution in packed columns. Chem. Eng. Technol., 1998, vol. 21, no 2, pp. 201-209. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199802\)21:2<201::AID-CEAT201>3.0.CO;2-W](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199802)21:2<201::AID-CEAT201>3.0.CO;2-W)
20. Boniface J., Shi Q., Li YQ, Cheung J.L., Rattigan O.V., Davidovits P., Worsnop D.R., Jayne J.T., Kolb C.E. Uptake of gas-phase  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , and  $\text{CO}_2$  by aqueous solutions, J. Phys. Chem. A, 2000, vol. 104, no 32, pp. 7502-7510. <http://dx.doi.org/10.1021/jp000479h>
21. Rabe A.E., Harris J.F. Vapor Liquid Equilibrium Data for the Binary System Sulfur Dioxide and Water. J. Chem. Eng. Data., 1963, vol. 8, no3, pp. 333–336. <http://dx.doi.org/10.1021/je60018a017>
22. Hartley F.R., Burgess C., Alcock R.M. Solution Equilibria, Chichester: Ellis Horwood, 1980, 358 p.