

УДК 661.833

**НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ТИОСОЕДИНЕНИЙ НАТРИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ГАЗОВ**

Канд.хим.наук	Г.К.Бишимбаева
	Ш.М.Умбетова
Докт.техн.наук	В.К.Бишимбаев
Докт.техн.наук	У.Ж.Джусипбеков

Приведены физико-химические основы переработки сероводородсодержащих техногенных газов на тиосоединения, являющиеся ценными реагентами во многих областях промышленности. Анализ продуктов поглощения сероводорода щелочными, содовыми и аммиачными растворами методами химического и физико-химического анализов показал, что в инертной среде образуются сульфид-гидросульфид-полисульфидные системы, а при наличии кислорода воздуха – преимущественно тиосульфатно-полисульфидные продукты.

Деятельность целого ряда отраслей промышленности сопровождается большим количеством разнообразных и сложных по составу выбросов в атмосферу, вызывая экологическое загрязнение воздушного бассейна районов, прилегающих к промышленным предприятиям.

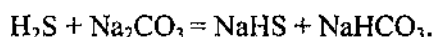
Нефтеперерабатывающие и коксохимические производства выбрасывают в атмосферу большое количество таких вредных веществ, как углеводороды, сероводород, оксид углерода, оксид азота, диоксид серы, аммиак, фенолы, цианистые соединения. Наиболее опасны выбросы, содержащие токсичные вещества. К источникам таких загрязнений относятся и производства фосфорсодержащих продуктов и минеральных удобрений.

Газовые отходы фосфорного производства содержат примеси токсичных веществ, как H_2S , CO_2 , PH_3 , SO_2 , SiF_4 и др. С целью улавливания серосодержащих газов, в частности сероводорода, исследовалась абсорбция H_2S растворами щелочи, карбоната натрия и аммиака.

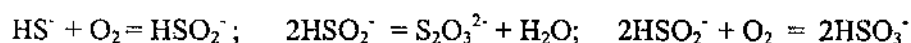
В настоящей работе было проведено поглощение H_2S растворами щелочи, карбоната натрия и аммиака под током азота и без него. При поглощении щелочью протекает реакция:



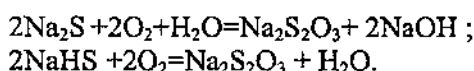
При поглощении H_2S водными растворами карбонатов (например, Na_2CO_3) протекает реакция:



Под действием кислорода воздуха происходит окисление продуктов поглощения по следующей схеме [1]:



Образование тиосульфата идет быстрее, чем сульфита, поэтому главным продуктом окисления является тиосульфат:



Анализ продуктов, образующихся при поглощении вышеназванными растворами методом иодометрического титрования представлен в табл. 1.

Таблица 1

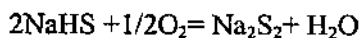
Раздельное определение сульфидов, сульфитов и тиосульфатов при их совместном присутствии

Поглотительные растворы	Под током азота			Без тока азота		
	сульфиды мг/л	Сульфиты мг/л	Тиосульфаты мг/л	сульфиды мг/л	Сульфиты мг/л	тиосульфаты мг/л
20% р-р Na_2CO_3	1599,1	—	125,5	34,97	—	291,46
20% р-р $NaOH$	1592,71	—	282,4	38,47	—	319,88
20% р-р NH_4OH	1572	—	452,8	15,19	—	536,3

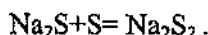
Как видно из табл. 1 в инертной среде основными продуктами являются сульфиды, а тиосульфаты образуются в небольшом количестве. Тогда, как в присутствии кислорода воздуха, основным

продуктом является тиосульфат. Сульфиты в обоих случаях не обнаружены.

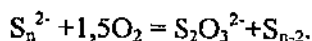
При недостатке кислорода, образовавшийся в результате гидролиза сульфида натрия гидросульфид может переходить в полисульфид:



или по реакции:



Образование свободной серы идет за счет возможного окисления сероводородной воды при недостатке кислорода: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$, а также за счет того, что выделившиеся полисульфиды сильно гигроскопичны и во влажном воздухе могут окисляться с выделением серы:



На рентгенограмме твердой фазы, выделившейся при поглощении H_2S раствором карбоната натрия, проявляются интенсивные пики с межплоскостными расстояниями 2,31; 2,54; 2,19; 2,23; 2,61; 1,88 Å, характерными для Na_2S , $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и – для NaHS со значениями 2,95; 2,23; 1,48; 1,38; 1,30 Å. Кроме того, наблюдаются слабые пики со значениями 2,055; 1,943; 1,79; 1,59 Å, соответствующие Na_2S_2 [2].

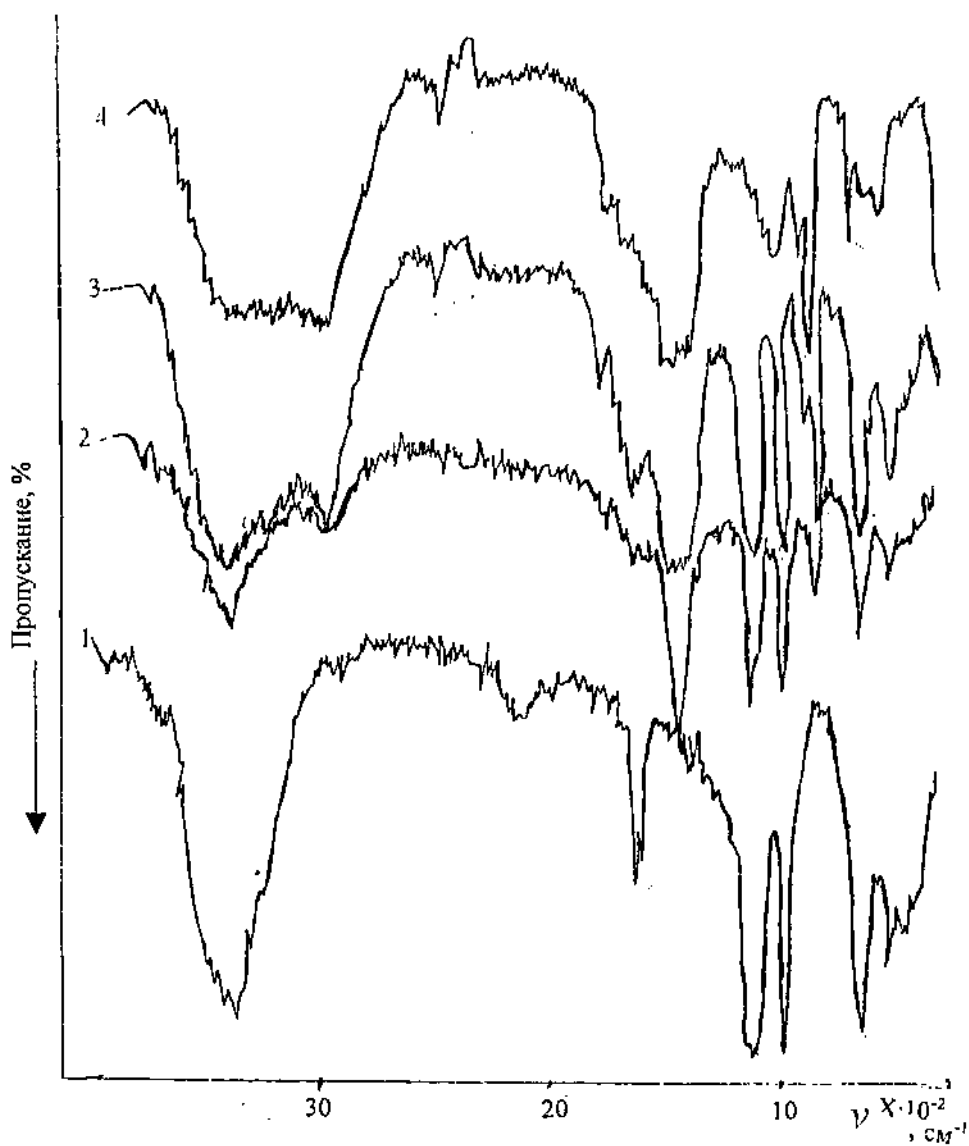
ИК- и Раман-спектроскопический анализ продуктов подтверждают результаты рентгенофазового анализа. На рис.1 показаны ИК-спектры продуктов, полученных при поглощении H_2S без тока азота. Интенсивные полосы в области 1000, 1136, 672, 552 см^{-1} , совпадающие с литературными данными [3] и ИК-спектром реактивного тиосульфата натрия указывают на образование в качестве основного продукта тиосульфата натрия.

ИК-спектры продуктов, полученных в инертной среде характеризуется только двумя полосами средней интенсивности 1000 и 672 см^{-1} , а остальные интенсивные полосы со значениями 1400, 1048, 1248, 864 см^{-1} (рис.2) характерны для сульфидов [3].

Анализ продуктов, полученных при поглощении сероводорода под током азота, методом Раман – спектроскопии (рис.3) показывает интенсивный пик при 451 см^{-1} от полисульфида Na_2S_2 , а без тока азота образуется в основном элементарная сера, о чем свидетельствуют сильные полосы при 471, 219 см^{-1} , присущие элементной сере (рис.4). Об образовании полисульфида в виде Na_2S_2 говорит только наличие пика 451 см^{-1} [4].

Таким образом, анализ продуктов поглощения сероводорода щелочными содовыми и аммиачными растворами методами химического

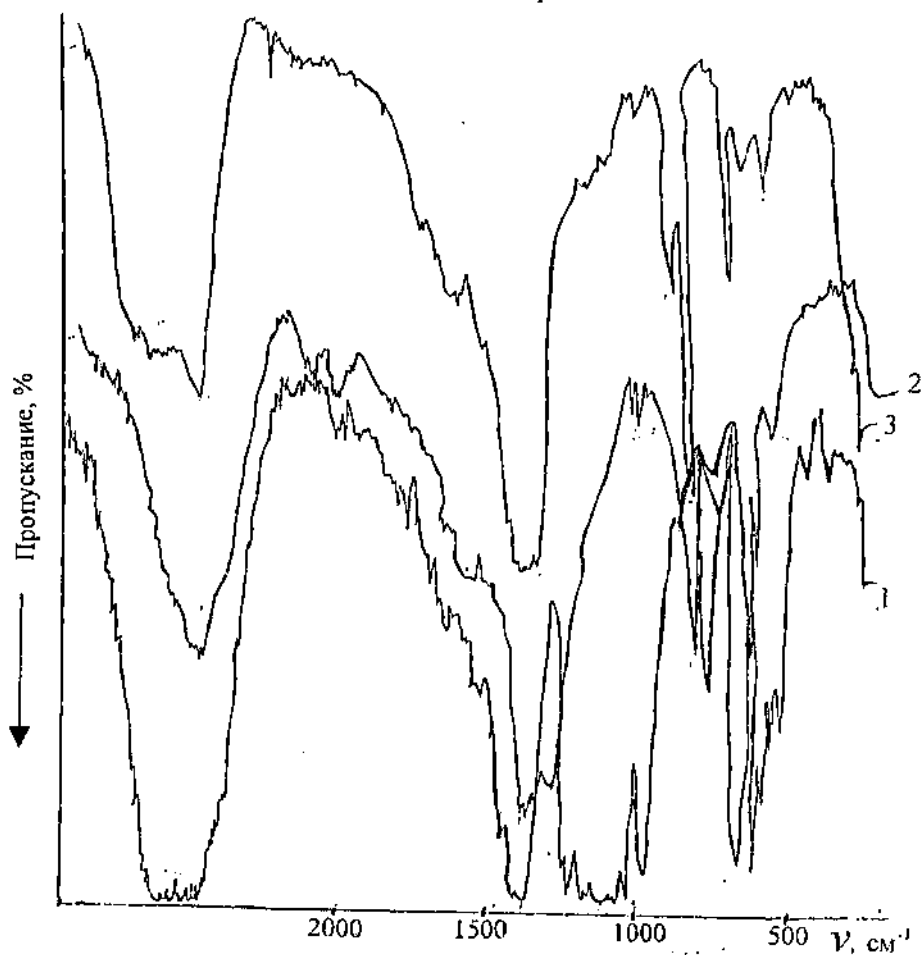
ИК-спектры



1 – реактивного тиосульфата натрия; 2 - твердой фазы, выделившейся из 20% раствора Na_2CO_3 ; 3 – твердой фазы, выделившейся из 20% раствора NaOH ; 4 - реактивного Na_2S

Рисунок 1

ИК-спектры



- 1 - твердой фазы, выделившейся из 20 % раствора NH_4OH ;
2 - твердой фазы, выделившейся из 20 % раствора NaOH ;
3 - твердой фазы, выделившейся из 20 % раствора Na_2CO_3
в инертной среде

Рисунок 2

Раман-спектры продукта, выделившегося из р-ра Na_2CO_3
при поглощении H_2S под током азота

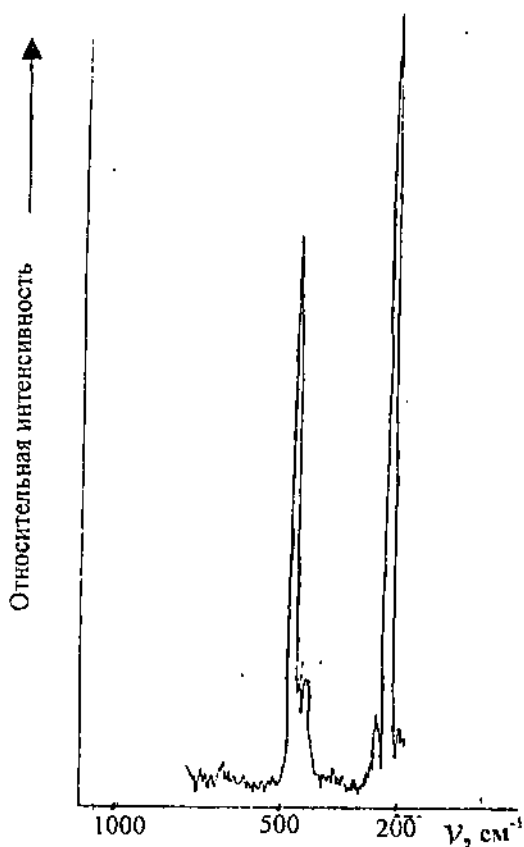


Рисунок 3

и физико-химического (ИК-, Раман-спектроскопии и рентгенофазового) анализов показал, что в зависимости от условий поглощения образуются разные системы продуктов. Так, нами установлено, что в инертной среде - сульфид-гидросульфид-полисульфидные системы (рис.2,3, табл.1).

В присутствии же кислорода воздуха образуются преимущественно тиосульфатно-полисульфидные продукты (рис.1,4, табл.1). Полученные реагенты являются ценными в свете их использования в различных областях химической, легкой, металлургической, фармакологической и золотодобывающей отраслях промышленности, благодаря своим уникальным химическим, физическим и физико-техническим свойствам.

Раман-спектр продукта, выделившегося из р-ра Na_2CO_3
при поглощении H_2S без тока азота

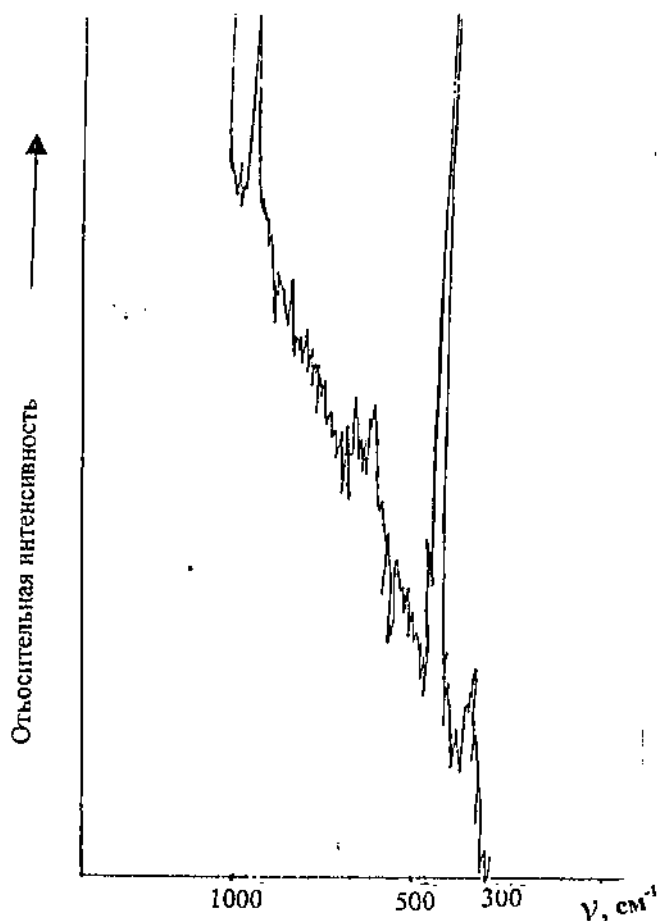


Рисунок 4

Разработка технологии очистки отходящих промышленных газов, содержащих сероводород с последующей его переработкой на продукты многоцелевого назначения позволят обеспечить значительный эколого-экономический эффект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krepelka I.H., Rejha B., Coll. Czech.Chem. Comm. 5,67 1953.
2. Миркин Л.М. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М. 1961. С.219

3. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М. 1961 С.56.
4. Janz G.I., Downey I.R., Roduner E. // Inorganic Chemistry 1976 vol.15 №8 P.1759.

Таразский государственный университет им.М.Х.Дулати

ТЕХНОГЕНДІ ГАЗДАРДАН НАТРИЙДІҢ ТИОҚОСЫЛЫСТАРЫН АЛУДЫҢЖАҢА ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ПРОЦЕССТЕРІ

Хим.ғыл.канд. Г.Қ.Бишимбаева
Ш. Умбетова
Техн.ғыл.докт. В.Қ.Бишимбаев
Хим.ғыл.докт. У.Ж.Джусипбеков

Өртүрлі өнеркәсі саласында өте құнды реагенттерді алу үшін қосамында күкіртті сүтегі бар техногенді газдарды қайта өңдеудің физико-химиясың негіздері келтірілген Күкіртті су тегін сілтілі оданың және амияқтың ертінділерімен сіңірлеуін химиялық, физикалық әдістерімен зерттелген. Зерттеу нәтижелерімен құрақты ортада сульфит – гидросульфит көп сульфиті жүйелі ал ауаның құрамында оттегі болғанда, басымрақ тиосульфитті көп сульфитті заттар пайда болады.