

З. О. Знак, Р. Р. Оленич
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ВПЛИВ НАТРІЮ ТІОЦІАНАТУ НА УТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ, ОТРИМАНОЇ КИСЛОТНИМ РОЗКЛАДОМ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ

© Знак З. О., Оленич Р. Р., 2016

Досліджено вплив натрію тіоціанату на процес кислотного розкладу натрію тіосульфату, вихід цільового продукту та головні характеристики полімерної сірки: вміст полімерної складової та зольність. Встановлено, що збільшення концентрації натрію тіоціанату призводить до зростання виходу і зольності продукту, що погіршує його властивості. Запропоновано ймовірний механізм реакції взаємодії натрію тіоціанату з нітратною кислотою з утворенням малорозчинних сполук. Рекомендовано розчини натрію тіосульфату перед переробленням на полімерну сірку очищувати від натрію тіоціанату.

Ключові слова: натрію тіосульфат, натрію тіоціанат, кислотний розклад, полімерна сірка, зольність.

Z. O. Znak, R. R. Olenych

INFLUENCE OF SODIUM THIOCYANATE ON THE FORMATION AND PROPERTIES OF POLYMERIC SULPHUR OBTAINED BY ACIDIC DECOMPOSITION OF SODIUM THIOSULFATE

© Znak Z. O., Olenych R. R., 2016

Effect of sodium thiocyanate on the process of acid decomposition of sodium thiosulphate, the yield of the target product and the main characteristics of the polymeric sulfur (the content of the polymer component and ash content.) were investigated. It was established that the increase in the concentration of sodium thiocyanate leads to increase in yield and ash content of the product, which degrades its properties. The probable mechanism of reaction of sodium thiocyanate with nitric acid, which leads to the formation of poorly soluble compounds, was proposed. It is recommended that solutions of sodium thiosulphate prior to processing of polymer sulphur were cleaned from sodium thiocyanate.

Key words: sodium thiosulphate, sodium thiocyanate, acid decomposition, polymeric sulfur, ash content.

Вступ. Розчини натрію тіосульфату з концентрацією 150–200 кг/м³ утворюються під час коксування кам'яного вугілля. Щорічно утворюються десятки тисяч м³ цих відходів. Зараз їх не утилізують, а тому обсяги цих розчинів дедалі зростають. Вони створюють загрозу для довкілля, зокрема природним водоймам, оскільки натрію тіосульфату притаманні виражені відновні властивості, а тому він спричиняє дефіцит розчиненого кисню у водних середовищах. Зараз незначну частину утворених тіосульфатних розчинів використовують для гасіння коксу, хоча це призводить до деякого збільшення його зольності. Отже, пошуки раціонального способу утилізації багатотоннажних відходів – розчинів натрію тіосульфату, з отриманням додаткових продуктів є вельми актуальними.

Постановка задачі та огляд джерел літератури. Попередньо виконаними дослідженнями встановлено, що внаслідок як кислотного розкладу [1], так і електрохімічного перероблення [2] розчинів натрію тіосульфату утворюються полімерна або дрібнодисперсна сірка. Обидва види сірки використовують як вулканізуючий агент у шинній та гумово-технічній промисловості, у будівельній галузі, для очищення стічних вод від іонів важких металів тощо. Однак виконані раніше дослідження проводили з використанням чистих реагентів. Водночас відомо, що відхідні розчини натрію тіосульфат містить до 6 % мас. натрію тіоціанату, що утворюється під час очищення коксових газів від сірководню. Дотепер вплив NaCNS на перебіг процесу утворення полімерної сірки та її характеристики не досліджували.

Отже, **мета роботи** полягала у дослідженні впливу натрію тіоціанату на утворення полімерної сірки кислотним розкладом натрію тіосульфату та її головні характеристики, зокрема, вміст полімерної складової та зольність.

Експериментальна частина. Дослідження з кислотного розкладу натрію тіосульфату за присутності у реакційній системі натрію тіоціанату виконували на лабораторній установці, зображеній на рис. 2.1. Розчини нітратної кислоти та натрію тіосульфату з термостатованих ємностей 1 і 2 відповідно із заданою витратою перестальтичною помпою подавали у термостатовані реактори 6 або 7. Необхідний гідродинамічний режим у реакторах 6 і 7, споряджених пропелерними мішалками, забезпечували електродвигуном 10 із конусною фрикційною передачею. Ізотермічний режим перебігу процесу підтримували за допомогою водяного термостата 8 за постійної примусової циркуляції води в сорочках бюреток 3, 4 та реакторів 6 і 7.

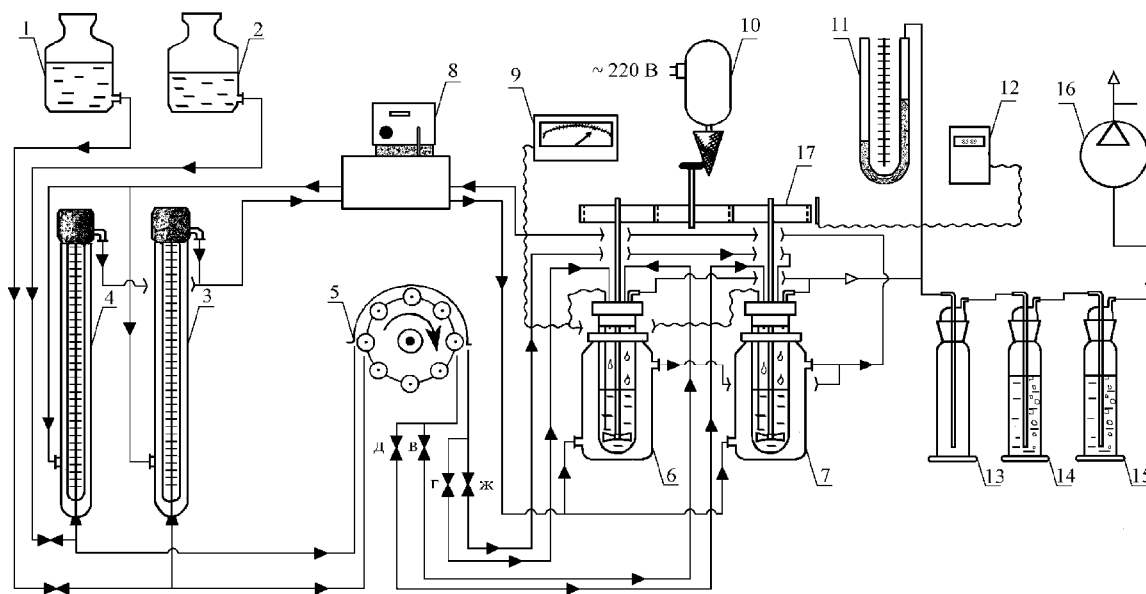


Рис. 1. Схема лабораторної установки:

- 1 – ємність з розчином кислоти; 2 – ємність з розчином натрію тіосульфату; 3, 4 – бюретки;
 5 – перестальтична помпа; 6, 7 – реактори, 8 – водяний термостат, 9 – термометр опорний;
 10 – привід мішалок; 11 – U-подібний манометр; 12 – лічильник обертів; 13, 14, 15 – дрексельні склянки,
 16 – компресор; 17 – зубчаста передача

Нітрогену(II) оксид, що утворювався під час розкладу натрію тіосульфату і окиснювався у газовій фазі до NO_2 , поглинали розчином натрію гідроксиду у склянках Дрекселя 14 і 15.

Продукт, що утворювався внаслідок розкладу натрію тіосульфату, експонували у маточному розчині впродовж доби, що необхідно для його перекристалізації. Надалі його відділяли фільтрацією, промивали дистилатом до нейтральної реакції промивних вод й сушили за температури 65 ± 2 °С. Вихід продукту визначали гравіметрично; вміст полімерної складової у ньому та її термостабільність – за ТУ 113-23-01-7-87.

ІЧ-спектри отриманих зразків у вигляді таблеток КВг знімали на спектрофотометрі “SPECORD M-80 Carl Zeiss Iena” з монокристалом КВг в області довжин хвиль 400–4000 см⁻¹. У дослідженнях, які виконували в діапазоні температур 298–318 К, використовували імітати відхідних розчинів, а саме: розчини натрію тіосульфату (1 моль/дм³) з різним вмістом натрію тіоціанату (від 0,25 до 0,75 моль/дм³) та 63 % розчин HNO₃.

Результати та їх обговорення. Встановлено, що максимального виходу продукту (57 %) досягали за температури 308 К і концентрації NaCNS 0,5 моль/дм³ (рис. 2), тоді як у разі чистого натрію тіосульфату максимальний вихід не перевищував 52 %. Водночас найбільший вміст полімерної модифікації сірки у продукті дорівнював 63 %; його досягнуто за концентрації NaCNS 0,75 моль/дм³ і температури 308 К (рис. 3). Цей показник є значно нижчим, ніж за відсутності у розчині Na₂S₂O₃, коли вміст полімерної складової сягав 92 % [2]. Однак найнегативнішим є вплив натрію тіоціанату на такий важливий показник полімерної сірки, як зольність продукту. Із підвищенням концентрації NaCNS від 0,1 до 0,75 моль/дм³ та зростанням температури від 298 до 313 К зольність збільшувалась від 1,5 до 5,6 % (рис. 4). Окрім того, виявлено, що отриманий продукт світло-жовтого забарвлення містить часточки від червоного до брунатного кольору. Виявлено, що вони є практично нерозчинними в органічних та неорганічних розчинниках.

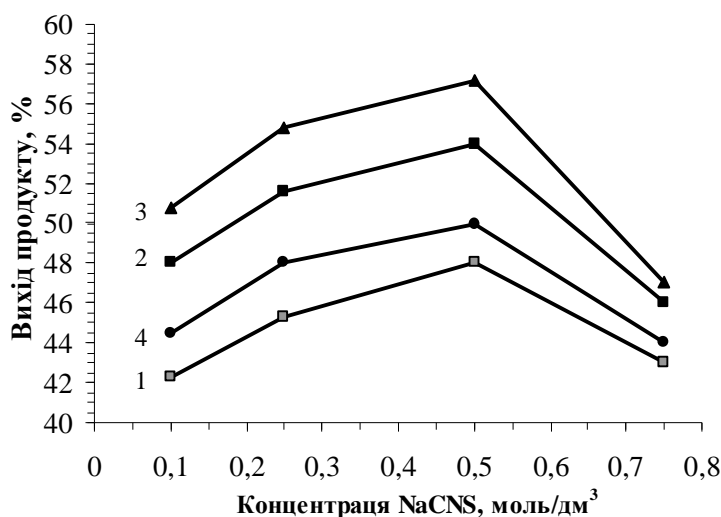


Рис. 2. Залежність виходу продукту від концентрації NaCNS: температура, К: 1 – 298, 2 – 303; 3 – 308, 4 – 318

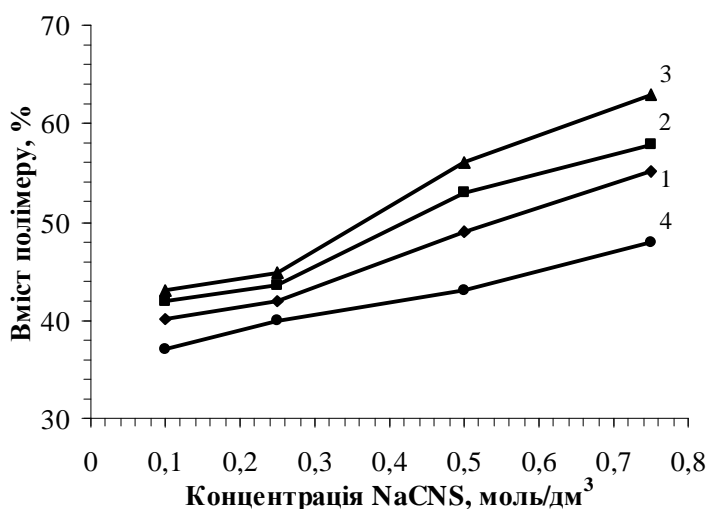
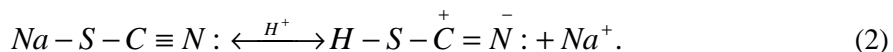


Рис. 3. Залежність вмісту полімерної складової у продукті від концентрації NaCNS: Температура, К: 1 – 298, 2 – 303; 3 – 308, 4 – 318

Отримані результати можна пояснити тим, що нітратна кислота паралельно зі взаємодією з натрію тіосульфатом за реакцією



реагує з натрію тіоціанатом з утворенням малорозчинних продуктів. Оскільки нітратна кислота належить до сильних окисників, то під її дією зв'язок $C \equiv N$ руйнується, а атом Нітрогену, стягуючи електронну густину на себе, призводить до утворення резонансних структур, які у кислому середовищі набувають протонованої форми



Завдяки цьому тіоціанати вступають у реакції з електрофілами (за атомом Нітрогену) і нуклеофілами (за атомом Карбону). Тому під час взаємодії між собою ці резонансні структури здатні тримеризуватись з утворенням триазин-2,4,6-тритіолу

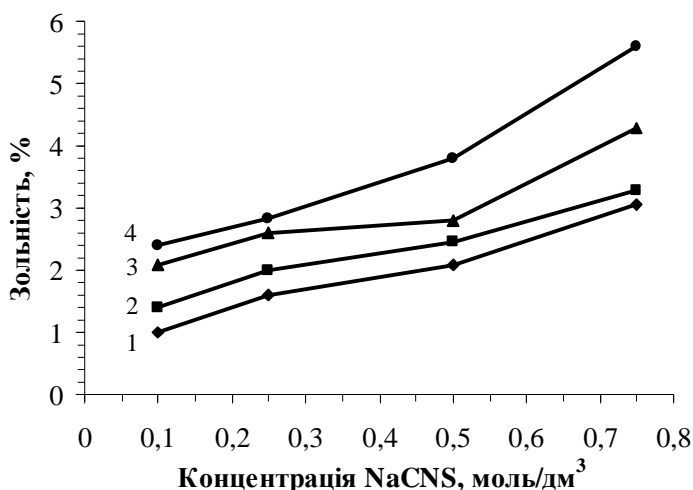
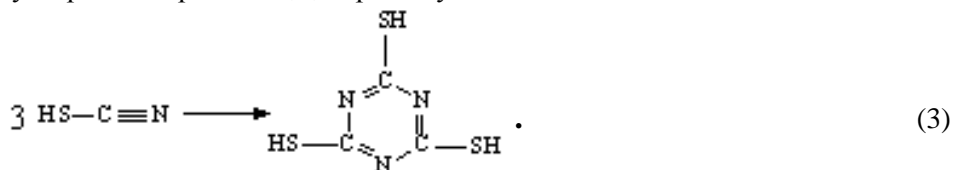
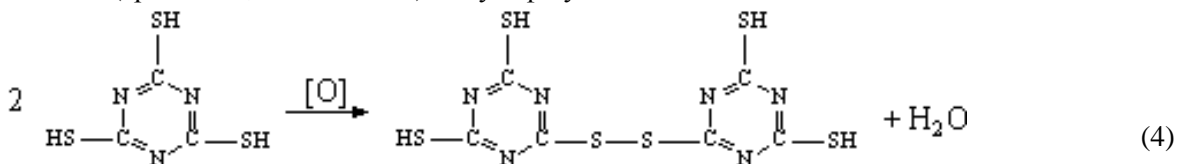


Рис. 4. Залежність зольності продукту від концентрації NaCNS: Температура, К: 1 – 298, 2 – 303; 3 – 308, 4 – 318

Нітратна кислота потім окиснює триазин-2,4,6-тритіол, який внаслідок цього димеризується з утворенням біс-(триазин-4,6-дитіол-іл-2)-дисульфїду



Установлено, що зольність полімерної сірки у разі збільшення концентрації нітратної кислоти від 0,53 до 1,38 моль/дм³ зростає від 2,3 до 5,6 % (рис. 5).

Це пояснюється зростанням кількості нітратної кислоти у середовищі та атомарного Оксигену, що утворюється внаслідок розкладу нітратної кислоти



Як кислота, так і атомарний Оксиген окиснюють тіоціанат, тому вихід біс-(триазин-4,6-дитіол-іл-2)-дисульфїду, а, отже, і зольність продукту зростають. Оскільки частина нітратної кислоти витрачається на перебіг реакції з біс-(триазин-4,6-дитіол-іл-2)-дисульфїдом, зростає загальна її витрата на перероблення натрію тіосульфату.

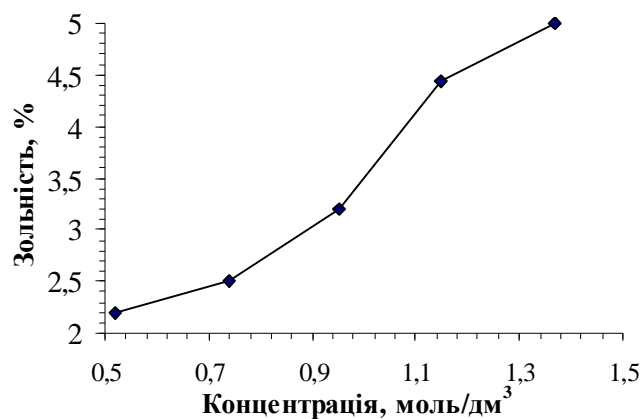
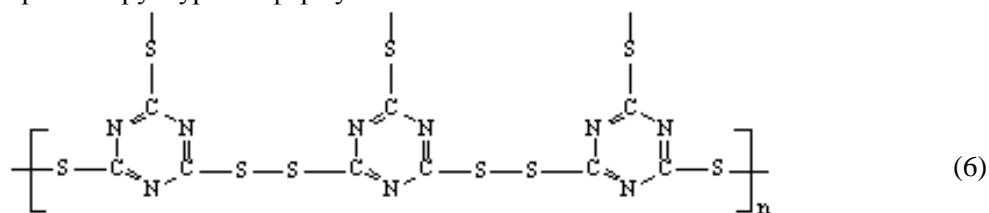


Рис. 5. Залежність зольності полімерної сірки від концентрації нітратної кислоти

Біс-(триазин-4,6-дитіол-іл-2)-дисульфід – речовина яскраво-оранжевого кольору, погано розчинна практично у всіх розчинниках і не взаємодіє з низкою сполук. Під час експозиції маточного розчину на повітрі біс-(триазин-4,6-дитіол-іл-2)-дисульфід на межі розділу фаз розчин-повітря змінює забарвлення від оранжевого до яскраво-червоного. Це можна пояснити його окисненням киснем повітря з подальшою полімеризацією з утворенням високомолекулярного продукту з такою ймовірною структурною формулою



Структура біс-(триазин-4,6-дитіол-іл-2)-дисульфїду підтверджується даними ІЧ-спектроскопії. Визначення проводили на спектрографі ІЧС-14 у вазеліновому маслі у вигляді 15 % суспензії; призма NaCl (рис. 6).

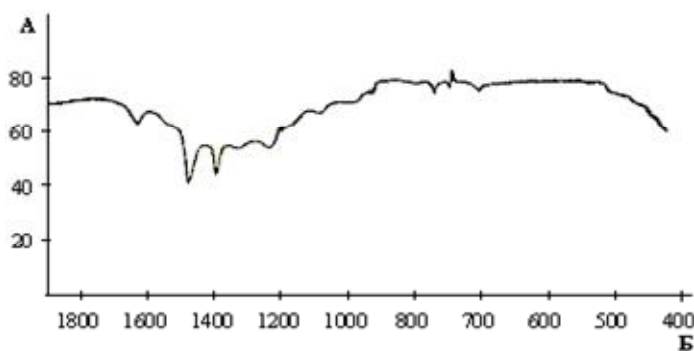


Рис. 6. Інфрачервоний спектр біс-(триазин-4,6-дитіол-іл-2)- дисульфїду:
А – інтенсивність поглинання (%), Б – частота (см⁻¹)

Типу циклу відповідають смуги поглинання, см⁻¹: 400, 675-680, 900-910, 1080-1100, 1190-1230, 1450, 1500, 1550, 1610-1650 [3].

Висновок. Виконаними дослідженнями встановлено негативний вплив натрію тіоціанату, що міститься у промислових відхідних розчинах, на процес кислотного перероблення натрію тіосульфату з отриманням полімерної сірки; утворений внаслідок процесу біс-(триазин-4,6-дитіол-

іл-2)-дисульфід та продукт його полімеризації суттєво знижує вихід цільового продукту та погіршує головні характеристики полімерної сірки (вміст полімерної складової в ній та зольність). Тому натрію тіосульфат як відхід коксохімічного виробництва перед переробленням на полімерну сірку необхідно очищувати від натрію тіоціанату.

1. Знак З. О., Гелеш А. Б., Гуглич С. І. Утилізація тіосульфатних розчинів з одержанням нерозчинної сірки // Вісник Держ. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 1997. – № 333. – С. 19–21. 2. Яворський В. Т., Знак З. О., Гелеш А. Б. Отримання стабілізованої полімерної сірки кислотним розкладом натрію тіосульфату // Вісник Держ. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 1999. – № 361. – С. 11–15. 3. Антыков А. П. Структура и некоторые свойства “псевдо тиоциана” // Журнал прикладной химии. – 1967. – № 11. – С. 2547–2551.