

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ

Шамхалаева Л.И. , Габдулбариева А., Тлепиева Г.Ш.

Полимерлік матрицаға (ПАК) бекітілген темір комплексі қатысында күкірттің қос тотығын оттектен тотықтыру процесі қарастырылған.

Процесс барысындағы темір комплекстерінің аралық құрамы, олардың процесс барысында түзілуі анықталған.

Полимерге бекітілген катализаторлар қатысында анықталған күкірттің қос тотығын оттектен тотықтырудың ішкі сфералық механизмі ұсынылған.

By investigated and quantitatively is described of oxidation of sulfur dioxide by oxygen in presence of fixed on polimer matrix (PAA) complexes iron (II).

Structures of intermediate complexes of iron (II), of formation in conditions of process and rate constant of redox-transformation on products of reaction in a limiting stage are determined.

The circuit inner-sphere of the mechanism oxidation of sulfur dioxide by oxygen in the presence of investigated immobilised of catalysts, including formation and in a limiting stage redox-transformation of an intermediate complex is offered.

Методы очистки газов от диоксида серы заключаются в восстановлении его до серы, либо путем окисления до сульфата. Наиболее экономичным является каталитическое окисление диоксида серы до серной кислоты кислородом.

Однако, вследствие затрудненного процесса активации кислорода реакция окисления диоксида серы идет с крайне низкими скоростями. Поэтому подбор катализаторов, позволяющих увеличить скорости окисления является наиболее перспективным направлением.

Известно, что природные комплексы железа с макролигандами участвуют в активации кислорода, обладая при этом достаточно высокой активностью. Так как железо активирует кислород, является хорошим комплексообразователем и, в отличие от других переходных металлов, является дешевым и доступным катализатором [1].

Научный и практический интерес, поэтому представляет проблема разработки катализатора на основе солей железа и испытания их в процессе очистки газов от диоксида серы.

Нами изучены кинетика и механизм низкотемпературного жидкофазного окисления диоксида серы кислородом в присутствии комплексов железа, закрепленных на полиакриловую кислоту.

Реакции окисления сульфита натрия кислородом проводили в непроточном стеклянном безградиентном термостатированном реакторе типа «утка», снабженным потенциометрическим устройством. Кинетический режим обеспечивали интенсивным встряхиванием реактора. Потенциал измеряли опущенной в раствор платиновой проволокой, относительно каломельного полуэлемента, с помощью потенциометра и пересчитывали по водородной шкале.

Полиакриловая кислота (ПАК), сополимеры акриловой и метакриловой кислот являются типичными полимерами с активной группой -COOH, присущие им достаточно высокая кислотность и гидрофильность обеспечивает им широкое применение [2,3].

Нами установлено, что комплексные соединения железа, закрепленные на ПАК, являются активными катализаторами окисления сульфита натрия кислородом.

Исследования показали, что во всех изученных условиях стехиометрическое соотношение $C_{Na_2SO_3}/Q_{O_2}$ равно 2. Единственным продуктом окисления сульфит-иона является сульфат-ион.

В системе $FeCl_2$ - ПАК - Na_2SO_3 - H_2O - O_2 варьировали концентрацию Na_2SO_3 в пределах от 0,05 до 0,5 моль/л. При этом концентрации остальных компонентов системы оставались постоянными. Исследования проводили при температуре 303 К.

Редокс-потенциал в изученных условиях находился в интервале 0,15-0,8 В. Эти результаты позволяют предположить, что редокс-потенциал системы описывается уравнением Нернста в виде:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}] C_{ПАК} \beta_j C_{SO_3^{2-}} \cdot \alpha_j}{[Fe^{2+}] C_{ПАК} \beta_j C_{SO_3^{2-}} \cdot \alpha_j}$$

где $\beta_j, \beta_i, \alpha_j, \alpha_i$ - константы образования комплексов железа (III) и (II) с ПАК и сульфит-ионом соответственно.

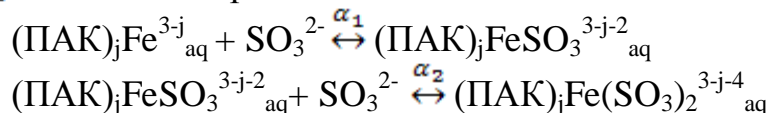
Согласно потенциометрическим данным, введение Na_2SO_3 в систему приводит к резкому падению потенциала на 0,5-0,65 В в зависимости от исходной концентрации сульфита натрия за счет восстановления железа (III), одновременно начинается поглощение кислорода.

В изученном интервале $C_{Na_2SO_3}$ наблюдается прямопропорциональная зависимость между количеством поглощенного кислорода раствором и исходной концентрацией сульфита натрия.

Функция $W_{O_2} = f(C_{Na_2SO_3})$ (W_{O_2} при $Q_{O_2} \rightarrow 0$) описывается уравнением:

$$W_{O_2} = \frac{\kappa_1 C_{Na_2SO_3}^{\alpha_1}}{1 + C_{Na_2SO_3}^{\alpha_1} + \alpha_1 \alpha_2 C_{Na_2SO_3}^2}$$

где α_1, α_2 - константы равновесий:



Рассчитанные нами методом наименьших квадратов параметры кинетического уравнения представлены ниже:

| $\kappa_1,$ мин ⁻¹ | $\alpha_1,$ л/моль | $\alpha_2,$ л/моль |
|----------------------------------|--------------------|--------------------|
| 0,33 | 0,6 | 0,52 |

Уравнение, описывающее зависимость W_{O_2} от $C_{Na_2SO_3}$, имеет следующий вид:

$$W_{O_2} = k_2 \chi_2,$$

где χ_2 -доля комплекса $(\text{ПАК})_j \text{FeSO}_3^{3-j-2}_{\text{aq}}$

В системе FeCl_2 - ПАК - Na_2SO_3 - H_2O варьировали концентрацию FeCl_2 .
Зависимость скорости реакции от C_{FeCl_3} описывается уравнением:

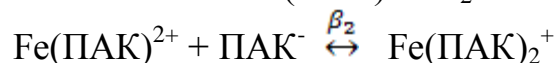
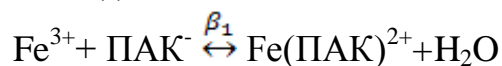
$$W_{O_2} = k_2 C_{\text{FeCl}_3}$$

при 303 К $k_2 = 0,63 \cdot 10^2 \text{ мин}^{-1}$.

В системе FeCl_3 -ПАК- Na_2SO_3 - H_2O - O_2 варьировали исходную концентрацию полиакриловой кислоты в области $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л при постоянных концентрациях остальных компонентов. Варьирование концентраций ПАК проводили при разных температурах – 303, 318, 333 К. Математическая функция $W_{O_2} = f(C_{\text{ПАК}})$ описывается уравнением:

$$W_{O_2} = \frac{k_3 \beta_1 C_{\text{ПАК}}}{1 + \beta_1 C_{\text{ПАК}} + \beta_1 \beta_2 C_{\text{ПАК}}^2}$$

где β_1, β_2 - константы равновесий:



Рассчитанные нами кинетические параметры выше указанного уравнения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Кинетические и термодинамические параметры окисления диоксида серы кислородом при разных температурах

| T, К | $k_2, \text{мин}^{-1}$ | $\beta_1, \text{л/моль}$ | $\beta_2, \text{л/моль}$ |
|------|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 303 | $0,13 \cdot 10^2$ | 585 | 54,5 |
| 318 | $0,59 \cdot 10^2$ | 680 | 46,3 |
| 333 | $0,91 \cdot 10^2$ | 100 | 8,14 |

В данном случае можно предположить, что определяющей скорости является доля комплекса $\text{Fe}(\text{ПАК})_2^+$. Уравнение, описывающее кинетические результаты имеет вид:

$$W_{O_2} = k_3 \chi_2.$$

где χ_2 -доля комплекса $\text{Fe}(\text{ПАК})_2^+$.

По экспериментальным результатам зависимостей скорости окисления сульфита натрия от концентрации ПАК при разных температурах были рассчитаны термодинамические величины комплексообразования: энтальпия ΔH^0 , энтропия ΔS^0 и свободная энергия Гиббса ΔG^0 .

Таблица 2. Кинетические и термодинамические характеристики образования комплексов железа с полиакриловой кислотой

| β , моль/л | T, К | ΔH^0 , Дж | ΔG^0 , КДж | ΔS^0 , Дж/К |
|------------------|------|-------------------|--------------------|---------------------|
| β_1 | | | | |
| 585 | 303 | 20,93 | -16,04 | 53,0 |
| 680 | 318 | | -17,23 | 54,25 |
| 100,0 | 333 | | -12,73 | 38,36 |

| β_2 | | | | |
|-----------|-----|------|--------|-------|
| 54,5 | 303 | 43,6 | -10,07 | 33,38 |
| 46,3 | 318 | | -10,15 | 32,16 |
| 8,14 | 333 | | -12,18 | 36,80 |

Из результатов таблицы видно, что при образовании полиакрилатных комплексов железа величины свободной энергии комплексообразования (ΔG) имеют отрицательные значения, что позволяет предположить, что присоединение полиакрилата к железу (III) происходит самопроизвольно. Положительные значения энтропии комплексообразования свидетельствуют о том, что образование полиакрилатных комплексов происходит, вероятно, за счет выделения молекул воды из внутренней сферы. Рассмотрение величины теплот образования ступенчатых комплексов, также как и констант образования полиакрилатных комплексов железа указывает на то, что каждое последующее присоединение полиакрилата к Fe(III) происходит сложнее.

Влияние кислотности среды на активность системы FeCl₃- ПАК- Na₂SO₃- H₂O по отношению к кислороду изучено в интервале C_{HClO_4} от $2 \cdot 10^{-3}$ до $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Функция $W_{O_2} = f(C_{H^+})$ описывается уравнением:

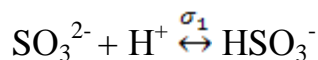
$$W_{O_2} = \frac{\kappa_j \sigma_2 C_{H^+}^2}{1 + \sigma_1 C_{H^+} + \sigma_1 \sigma_2 C_{H^+}^2}$$

Решение уравнения по данным влияния C_{HClO_4} позволило определить κ_j , σ_1 и σ_2 . При 303 К указанные величины составляют: $0,5 \cdot 10^2$ мин⁻¹; 340 л/моль; 236 л/моль соответственно.

Рассмотрение протеолитических равновесий в системе FeCl₃-Na₂SO₃- ПАК-H₂O позволяет предположить, что σ_1 относится к протонированию SO₃²⁻ с образованием HSO₃⁻, обладающей меньшей донорной способностью, чем SO₃²⁻

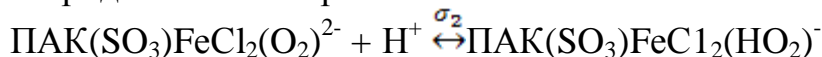
Таблица 3. Редокс-потенциалы кислородных соединений серы

| SO _x | SO ₃ ²⁻ | HSO ₃ ²⁻ | SO ₂ |
|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| φ, В | -1,12 | -0,01 | 0,4 |



Положительное влияние протонной кислотности наблюдается при концентрации кислоты в интервале от $0,15 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Вероятно, это связано с протонированием координированного с железом (III) кислородом согласно равновесию:



В системе FeC₃-Na₂SO₃-ПАК варьировали парциальное давление кислорода при постоянных концентрациях всех компонентов системы и при температуре 303 К. Экспериментально полученные результаты по окислению

сульфита натрия кислородом при разных парциальных давлениях кислорода приведены в таблице 4. Изменение парциального давления кислорода производили с помощью изменения состава смеси O₂-Аг.

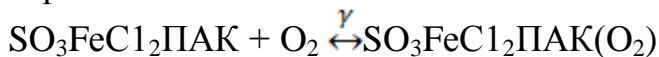
Таблица 4. Влияние парциального давления кислорода на скорость окисления SO₂ в системе FeCl₃-Na₂SO₃-NH₄OH-H₂O

| P _{O₂} , Па | W _{O₂} ^{нач} · 10 ² , моль/л мин | φ ^{нач} , В | φ ^{кон} , В | Q _{O₂} · 10 ² , моль/л |
|---------------------------------|--|----------------------|----------------------|---|
| 20,2 7 | 24 | 0,70 | 0,67 | 15,9 |
| 50,6 6 | 28 | 0,70 | 0,69 | 19,2 |
| 81,0 6 | 32 | 0,73 | 0,73 | 20,1 |
| 101, 3 | 35 | 0,74 | 0,74 | 21,3 |

Уменьшение парциального давления кислорода в изученной области P_{O₂} приводит к понижению скорости поглощения кислорода. Функция W_{O₂}=f(P_{O₂}) описывается уравнением:

$$W_{O_2} = \frac{k P_{O_2} \gamma}{1 + \gamma P_{O_2}}$$

где γ - константа равновесия



Решение уравнения позволило определить величину константы образования кислородного комплекса в системе FeCl₃-Na₂SO₃-ПАК-H₂O-O₂. При 303 К κ₁ = 0,4 · 10² мин⁻¹, γ = 1,06 · 10³ Па.

Из таблицы 4 видно, что количество поглощенного кислорода при P_{O₂} < 81,06 · 10³ Па уменьшается и при P_{O₂} = 50,66 · 10³ Па составляет 90 %, а при P_{O₂} = 20,3 · 10³ Па - 75 % от стехиометрического.

Понижение парциального давления кислорода приводит к тому, что в растворе наряду с основным продуктом реакции - сульфатом натрия образуется дитионат натрия. В отсутствие кислорода взаимодействие сульфита натрия заканчивается образованием дитионата натрия. Полученный факт является доказательством внутрисферного механизма активации кислорода во внутренней сфере ПАК- сульфитных комплексов железа.

Литература:

1. Емельянова В.С., Жубанов К.А., Сармурзина А.Г., Юлдашева Г.А., Шакиева Т.В., Габдулбариева А.Е. Активация кислорода в реакциях окисления в присутствии закрепленных на полимерную матрицу комплексов переходных металлов.// Вестник КазГУ.Сер.хим.-1998-№ 12.-

С.96-103.

2. Помогайло А.Д. Катализ иммобилизованными комплексами. - М.: Наука.- 1991.-327 с.
3. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С /Катализ полимерами.-Алматы.:Наука КазССР.- 1988,-С132.