

ХЕМОСОРБЦИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ЭТАНОЛАМИНОВ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© Р. Е. Хома,^{1,2@} Р. М. Длубовский,¹ В. О. Гельмбольдт³

¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Украина, 65082, Одесса, ул. Преображенская, 3; e-mail: rek@oni.edu.ua

²Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

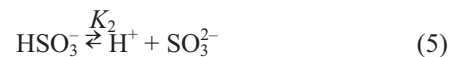
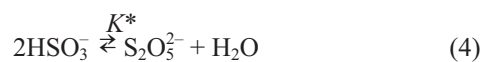
³Одесский национальный медицинский университет

В статических условиях исследована хемосорбция диоксида серы водой и водными растворами этаноламинов. Растворимость SO₂ в указанных поглотителях зависит от его парциального давления, pH, основности и гидратационных свойств этаноламинов. Выявлены вклады химической и физической составляющих в значение общей растворимости. С уменьшением основности этаноламина и повышением степени его гидратации в ряду метилмоно-, моно-, ди- и триэтанолламин константа всаливания в уравнении Сеченова для физической сорбции SO₂ понижается.

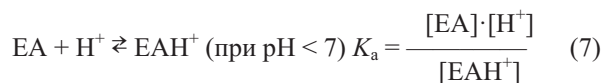
Ключевые слова: диоксид серы, водные растворы, этаноламины, изотермы сорбции, константа Генри.

Диоксид серы является одним из главных загрязнителей атмосферы техногенного происхождения (до 150 млн т/год), причем последствия негативного воздействия SO₂ на объекты окружающей среды обнаруживаются на расстояниях до 1500 км от источника загрязнения в виде так называемых кислотных дождей [1]. Ужесточение требований к показателям качества воздушной среды, поиск источников вторичного химического сырья стимулируют разработку новых эффективных методов улавливания и утилизации диоксида серы из технологических газов. В последние годы в качестве абсорбентов в системах очистки отходящих газов от SO₂ активно изучаются органические основания и их соли [2–4], обладающие рядом преимуществ перед традиционными неорганическими хемосорбентами типа известковых растворов. Настоящая работа выполнена в продолжение систематических исследований взаимодействия диоксида серы с водными растворами этаноламинов [5–8] и посвящена изучению хемосорбции SO₂ водными растворами моноэтанолламина, N-метилмоноэтанолламина, диэтанолламина и триэтанолламина в статических условиях.

Вопросам растворения SO₂ в воде и водных растворах посвящено большое число работ. Механизм его растворения в воде описан в [9] и может быть представлен равновесиями (1–5).



Очевидно, что в хемосорбционных системах с участием этаноламинов (EA) наряду с процессами (1–5) протекают также реакции (6–10) [6].





С учетом вышеизложенного, материальный баланс по S, N и условие электронейтральности описываются уравнениями (11–13) соответственно.

$$Q^{SO_2} = [SO_2 \cdot H_2O] + [HSO_3^-] + 2 \cdot [S_2O_5^{2-}] + [SO_3^{2-}] + c_1 + c_2 + 2c_3 \quad (11)$$

$$c_1 = [(EAH)_2SO_3], c_2 = [(EAH)HSO_3], c_3 = [(EAH)_2S_2O_5]$$

$$Q_{EA} = [EA] + [EAH^+] + 2c_1 + c_2 + 2c_3 \quad (12)$$

$$[H^+] + [EAH^+] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2 \cdot [S_2O_5^{2-}] + 2 \cdot [SO_3^{2-}] \quad (13)$$

Основываясь на предположении, что первая стадия физического растворения [уравнение (1)] быстрая и подчиняется закону Генри [10], получаем уравнение (14).

$$Q^{SO_2} = \eta \cdot [SO_2^*] = \eta \cdot H^{SO_2} \cdot p^{SO_2} \quad (14)$$

Здесь H^{SO_2} – константа Генри; p^{SO_2} – парциальное давление SO_2 в газо-воздушной смеси [11].

Эффективная константа Генри, равная $Q^{SO_2}/[SO_2^*]$ без учета процессов димеризации [уравнение (4)] и комплексообразования [уравнения (8–10)] определяется, согласно работам [11, 12], уравнением (15).

$$H_{S(IV)}^* = \frac{Q^{SO_2}}{p^{SO_2}} = H^{SO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \right) \quad (15)$$

Величина η определяется уравнением (16) [11].

$$\eta = \frac{Q^{SO_2}}{[SO_2 \cdot H_2O]} \quad (16)$$

В итоге, с учетом процессов (4) и (8–10), получаем уравнения (17, 18).

$$\eta = \frac{Q^{SO_2}}{[SO_2 \cdot H_2O]} = 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + 2K^* \cdot \frac{K_1^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} + \beta_1 \cdot [EA]^2 + \beta_2 \cdot [EA] + \beta_3 \cdot [EA]^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O] \quad (17)$$

$$H_{S(IV)}^* = H^{SO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{2K^* \cdot K_1^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} + \beta_1 \cdot [EA]^2 + \beta_2 \cdot [EA] + \beta_3 \cdot [EA]^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O] \right) \quad (18)$$

Однако данные о поглощении диоксида серы из газовой смеси водными растворами этаноламина весьма ограничены [4]. Процесс перехода SO_2 из газовой фазы в жидкую с учетом протекания ион-молекулярных реакций в присутствии этаноламина в воде не описан. Для проверки корректности изложенных представлений проведено исследование взаимодействия SO_2 с водными 0.1 М. растворами моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина и N-метилмоноэтаноламина при 298 К в статических условиях.

Кривые pH-метрического титрования воды и водных растворов этаноламина диоксидом серы представлены на рис. 1. Согласно полученным данным, из хемосорбционных систем только с триэтаноламинем поглотительная емкость меньше ожидаемой (0.10 [6]) при $p^{SO_2} < 13.3$ кПа, что обусловлено гидролизом ониевых солей. Кроме того, согласно данным [14], гидролиз сульфита триэтаноламиния более вероятен, чем гидролиз сульфитов моноэтаноламиния, диэтаноламиния и N-метилмоноэтаноламиния. В остальных случаях полная статическая емкость превышает ожидаемую (до 3.4 раза); хемосорбционное равновесие достигается при pH < 3.2. С возрастанием основности в ряду этаноламинов (триэтаноламин < диэтаноламин < моноэтаноламин) увеличивается их поглотительная емкость относительно SO_2 . Переход от моноэтаноламина к N-метилмоноэтаноламину сопровождается увеличением значения pK_a основания, но при этом наблюдается понижение его поглотительной емкости (рис. 1).

Решение системы уравнений (3–5, 7–10), отражающих закон действующих масс, уравнений материального баланса по S и N (11, 12), с учетом условия электронейтральности (13) и с использованием данных pH-метрии позволило установить компонентный (ионный и молекулярный) состав систем SO_2 –этанолламин– H_2O при $0.05 \leq SO_2:EA \leq 2.5$ (на пример, рис. 2).

Отметим, что по данным лишь pH-метрии невозможно экспериментально определить концентрации комплексов 2 и 3. Аналогичная ситуация отмечалась для анионных ассоциатов гидросульфит- и пиросульфит-ионов с амидами [15]. Такое определение требует дополнительного привлечения метода

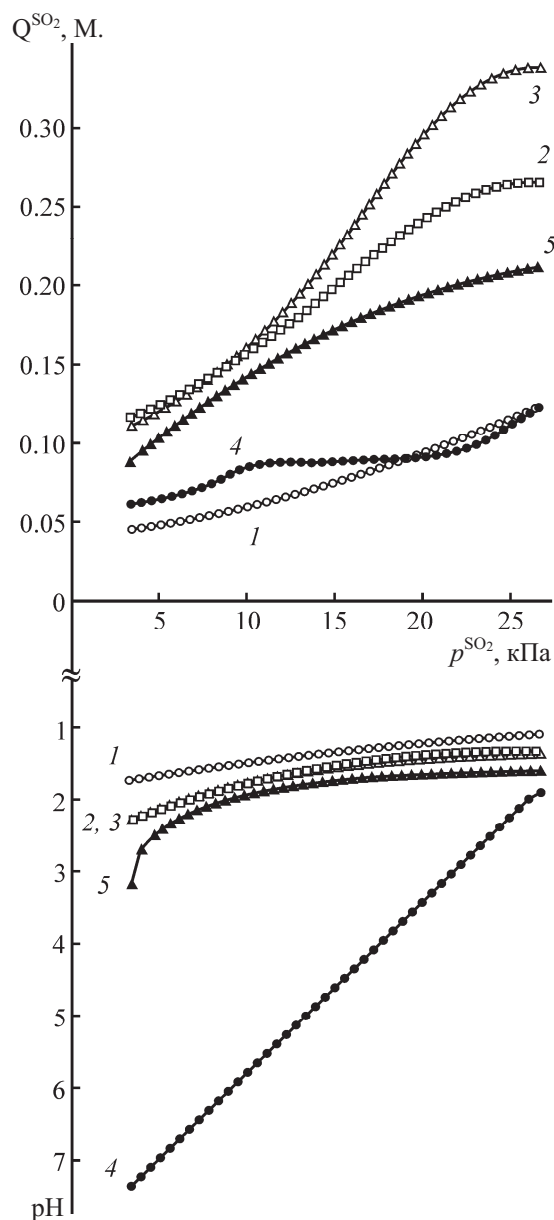


Рис. 1. Изотермы хемосорбции SO_2 водой (1) [13] и водными растворами моноэтаноламина (2), диэтаноламина (3), триэтаноламина (4) и N-метилмоноэтаноламина (5) при 298 К, c_{EA}^0 0.1 М.

редокс-метрии [16], однако в задачи данного исследования это не входило, так как в соединениях **2** и **3** соотношение S:N = 1:1.

На рис. 2 представлена диаграмма долевого распределения различных форм, образующихся в системе $\text{SO}_2\text{-HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{-H}_2\text{O}$ в зависимости от общего содержания диоксида серы при 298 К. С увеличением $Q^{\text{SO}_2}/Q^{\text{EA}}$ от 0.05 до 0.5 наблюдается увеличение относительного содержания сульфит-анионов (кривая 3) за счет диссоциации ониевого сульфита: изменения мольных долей

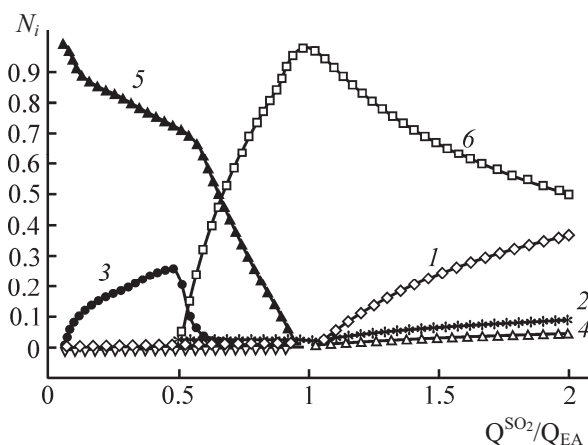
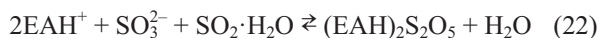
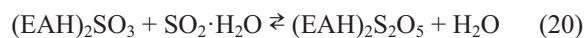
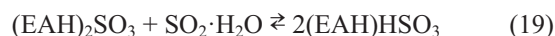


Рис. 2. Соотношение различных форм компонентов N_i в системе $\text{SO}_2\text{-HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{-H}_2\text{O}$ в зависимости от Q^{SO_2} при 298 К. $N = [\text{H}_2\text{O}\cdot\text{SO}_2]/Q^{\text{SO}_2}$ (1), $[\text{HSO}_3^-]/Q^{\text{SO}_2}$ (2), $[\text{SO}_3^{2-}]/Q^{\text{SO}_2}$ (3), $2\cdot[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]/Q^{\text{SO}_2}$ (4), c_1/Q^{SO_2} (5), $(c_2 + 2c_3)/Q^{\text{SO}_2}$ (6).

($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$) $_2\text{SO}_3$ (кривая 5) и SO_3^{2-} связаны антибатной зависимостью. Согласно работе [6], увеличение мольных долей SO_3^{2-} и $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ происходит симбатно. В указанном интервале $Q^{\text{SO}_2}/Q^{\text{EA}}$ содержание форм $\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ (кривые 1, 2, 4) пренебрежимо мало (см. [6]). Относительное содержание SO_3^{2-} (кривая 3) достигает максимального значения при $Q^{\text{SO}_2}/Q^{\text{EA}} \approx 0.5$. Дальнейшее увеличение соотношения $Q^{\text{SO}_2}/Q^{\text{EA}}$ приводит к появлению, а затем и повышению (вплоть до 0.9, середины второго скачка титрования) содержания комплексов **2** и **3** (кривая 6) вследствие перехода ониевого сульфита (кривая 5) в ониевого гидросульфит [уравнение (19)] и пиросульфит [уравнение (20)], а также реакций (21, 22).

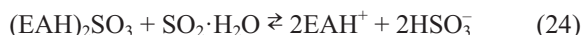
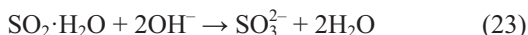


В области $0.5 < Q^{\text{SO}_2}/Q^{\text{EA}} \leq 0.9$ суммарное содержание форм HSO_3^- и $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ (кривые 2, 4) не превышает 0.05, содержание $\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (кривая 1) также пренебрежимо мало. При $Q^{\text{SO}_2}/Q^{\text{EA}} > 1.0$ накопление диоксида серы приводит к повышению мольной доли $\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (кривая 1). Параллельно происходит незначительное увеличение долей гидросульфит- (кривая 2) и пиросульфит-анионов (кривая 4) за

счет реакций (3, 4) соответственно. При этом значительная доля (>0.5) диоксида серы находится в связанном виде – комплексы **2** и **3** (кривая б).

Диаграммы долевого распределения различных форм в системах с диэтанололамином и N-метилмоноэтанололамином имеют аналогичный характер и здесь не приводятся.

Для системы $\text{SO}_2\text{--}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N--H}_2\text{O}$ в области $0.05 \leq Q^{\text{SO}_2}/Q^{\text{EA}} \leq 0.5$ наблюдаются незначительные колебания мольных долей комплекса **1** (0.98–1.00) и сульфит-анионов. При этом относительное содержание других серосодержащих форм пренебрежимо мало. Последующее увеличение соотношения $Q^{\text{SO}_2}/Q^{\text{EA}}$ вплоть до 0.63 ($\text{pH} \approx 7$) приводит к повышению мольных долей сульфит- и гидросульфит-анионов за счет протекания реакций (23) и гидролиза соответственно. При этом происходит разрушение комплекса **1** в процессе гидролиза и реакции (24).



Дальнейшее накопление диоксида серы до достижения $Q^{\text{SO}_2}/Q^{\text{EA}} = 0.9$ сопровождается появлением и повышением относительного содержания пиро-сульфит-анионов за счет понижения содержания комплекса **1**, сульфит- и гидросульфит-анионов в процессе протекания реакций (25), (26) и (4) соответственно.

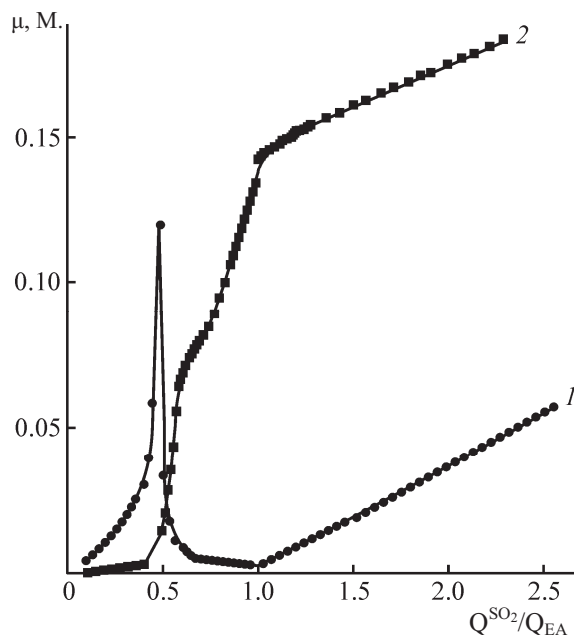
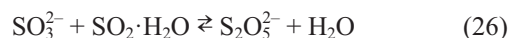


Рис. 3. Концентрационные зависимости ионных сил (μ , М.) в системах $\text{SO}_2\text{--HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{--H}_2\text{O}$ (1) и $\text{SO}_2\text{--}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N--H}_2\text{O}$ (2) при 298 К.



При $Q^{\text{SO}_2}/Q^{\text{EA}} > 1.0$ накопление диоксида серы приводит к повышению только мольной доли

Таблица 1

Значения коэффициентов A_i и B_i в уравнении (27)^a

Этанололамин	$A_i \pm \Delta A_i$, моль/л	$B_i \pm \Delta B_i$	$Q^{\text{SO}_2}/Q^{\text{EA}}$	R^2	n
N-Метилмоноэтанололамин	$-(6.74 \pm 0.77) \cdot 10^{-3}$	0.8941 ± 0.0293	0.10–0.43	0.9862	15
Моноэтанололамин	$-(6.01 \pm 0.85) \cdot 10^{-3}$	0.8167 ± 0.0345	0.10–0.40	0.9896	12
Диэтанололамин	$-(1.57 \pm 0.24) \cdot 10^{-4}$	0.1533 ± 0.0317	0.10–0.44	0.9967	14
Триэтанололамин	$-(6.43 \pm 0.75) \cdot 10^{-4}$	0.0788 ± 0.0029	0.13–0.37	0.9892	10
N-Метилмоноэтанололамин	$-(1.59 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$	0.1931 ± 0.0026	1.00–2.36	0.9956	26
Моноэтанололамин	$-(3.47 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$	0.3578 ± 0.0012	1.06–2.55	0.9996	32
Диэтанололамин	$-(6.50 \pm 0.11) \cdot 10^{-3}$	0.0809 ± 0.0009	1.03–2.29	0.9982	24
Триэтанололамин	$(1.138 \pm 0.009) \cdot 10^{-1}$	0.3064 ± 0.0062	1.00–2.29	0.9886	30

Примечание. а) R^2 – величина достоверности аппроксимации, n – количество точек.

$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Параллельно происходит уменьшение мольных долей гидросульфит- и пиросульфит-анионов.

В системах диоксид SO_2 – EA – H_2O с увеличением соотношения $Q^{\text{SO}_2}/Q^{\text{EA}}$ в области 0.05–0.5 ионная сила растворов (μ , моль/л) возрастает (рис. 3) вследствие накопления сульфит-анионов и этаноламмониевых катионов [6]. При этом зависимость $\mu = f(Q^{\text{SO}_2})$ описывается уравнением (27), коэффициенты которого представлены в табл. 1.

$$\mu = A_i + B_i \cdot Q^{\text{SO}_2} \quad (27)$$

При $0.5 < Q^{\text{SO}_2}/Q^{\text{EA}} < 0.9$ накопление диоксида серы приводит к уменьшению значения μ в системах с моноэтаноламино, диэтаноламино и N-метилмоноэтаноламино за счет уменьшения содержания сульфит-ионов и протонированной формы амина и повышению величины μ в системе с триэтаноламино вследствие протекания реакций (24, 25). Дальнейшее увеличение содержания диоксида серы до $Q^{\text{SO}_2}/Q^{\text{EA}} > 1.0$ сопровождается линейным возрастанием величины μ (рис. 3, табл. 1).

В диапазоне концентраций $0.05 < Q^{\text{SO}_2}/Q^{\text{EA}} < 0.5$ зависимость относительной устойчивости образу-

ющихся ониевых сульфитов ($p\beta_i$) от μ описывается уравнением (28) [6].

$$p\beta_i = A_i + B_i \cdot \mu \quad (28)$$

Ранее были выявлены корреляции между устойчивостью комплексов **1**, основностью этаноламинов (pK_a) и характеристиками pH-метрических кривых титрования [6]. Зависимость констант устойчивости ониевых гидросульфитов и пиросульфитов (комплексов **2** и **3** соответственно) от ионной силы описывается уравнением (29), параметры которого представлены в табл. 2.

$$p\beta_i = A_i + B_i \cdot \sqrt{\mu} + c_i \cdot \mu \quad (29)$$

По определению [17], коэффициент A_i в уравнении (29) является отрицательным десятичным логарифмом термодинамической константы комплексообразования β_i . Так как $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}](\text{HSO}_3^-)$ необратимо гидролизует, то относительная устойчивость этаноламмониевых гидросульфитов в водных растворах (значения A_i в табл. 2) уменьшается с понижением их основности (в скобках даны зна-

Таблица 2

Значения параметров в уравнениях (28, 29)

Этаноламин	$A_i \pm \Delta A_i$	$B_i \pm \Delta B_i$	$c_i \pm \Delta c_i$	R	n
Q^{SO_2} 0.05–0.10 М., $i = 1$, T 293 К [6]					
N-Метилмоноэтаноламин (pK_a 9.60)	-20.43 ± 0.09	100.4 ± 6.2	–	0.998	12
Моноэтаноламин (pK_a 9.20)	-19.74 ± 0.11	114.5 ± 7.5	–	0.985	13
Диэтаноламин (pK_a 8.80)	-17.38 ± 0.07	143.5 ± 6.5	–	0.998	13
Триэтаноламин (pK_a 7.80)	-15.23 ± 0.09	190.3 ± 9.2	–	0.964	13
Q^{SO_2} 0.05–0.10 М., $i = 2$, T 298 К					
N-Метилмоноэтаноламин (pK_a 9.60)	-7.09 ± 0.18	77.50 ± 10.87	-266.9 ± 15.25	0.993	15
Моноэтаноламин (pK_a 9.20)	-5.76 ± 0.25	33.15 ± 5.17	-64.66 ± 22.59	0.980	14
Диэтаноламин (pK_a 8.80)	-5.28 ± 0.05	21.60 ± 0.80	-31.07 ± 1.81	0.997	20
Q^{SO_2} 0.05–0.10 М., $i = 3$, T 298 К					
N-Метилмоноэтаноламин (pK_a 9.60)	-15.73 ± 0.08	63.39 ± 4.52	118.7 ± 62.2	0.999	14
Моноэтаноламин (pK_a 9.20)	-9.59 ± 0.37	45.75 ± 7.71	-89.46 ± 33.65	0.977	14
Диэтаноламин (pK_a 8.80)	-13.38 ± 0.04	32.05 ± 0.65	-38.44 ± 1.47	0.999	20

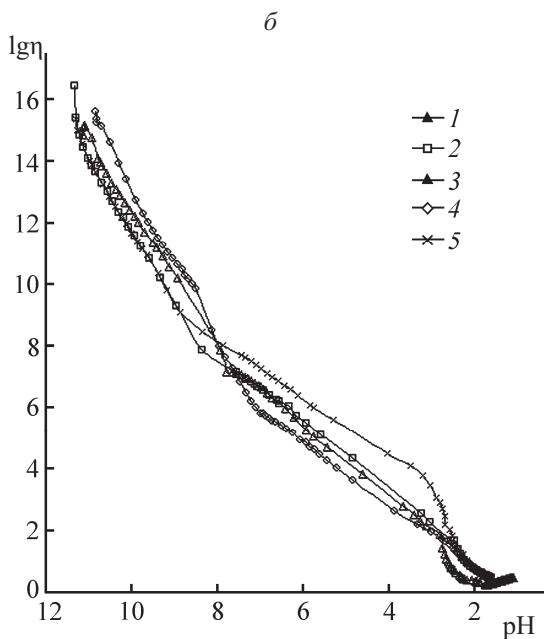
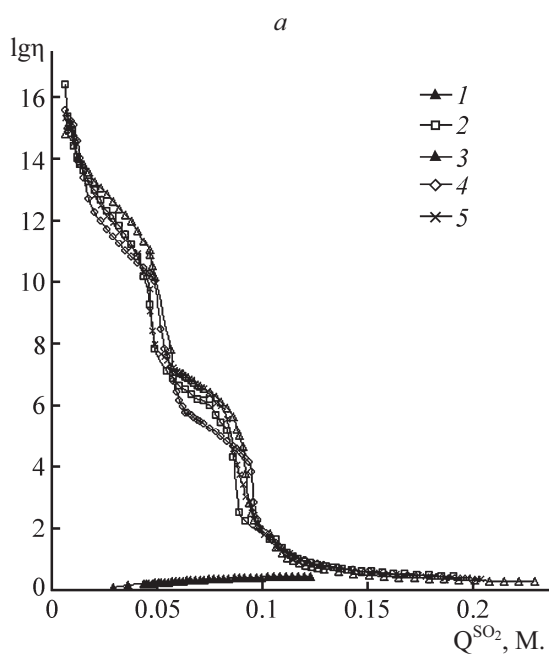


Рис. 4. Зависимость η от Q^{SO_2} (а) и кислотности среды (б) в системах $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1) [13] и $\text{SO}_2\text{-EA-H}_2\text{O}$ (2–5) при 298 К, $c_{\text{EA}}^0 = 0.1$ М. EA – моноэтаноламин (2), диэтаноламин (3), триэтаноламин (4), N-метилмоноэтаноламин (5).

чения pK_a) подобно сульфитам [6]: N-метилмоноэтаноламин (9.60) > моноэтаноламин (9.20) > диэтаноламин (8.88) > триэтаноламин (7.80).

Использование данных по компонентному составу систем $\text{SO}_2\text{-EA-H}_2\text{O}$ позволило получить зависимости $\eta = f(Q^{\text{SO}_2})$, $\eta = f(\text{pH})$ (рис. 4) и $H^{\text{SO}_2} = f(p^{\text{SO}_2})$ (рис. 5). Поскольку H^{SO_2} характеризует физическую растворимость диоксида серы в сорбционных сис-

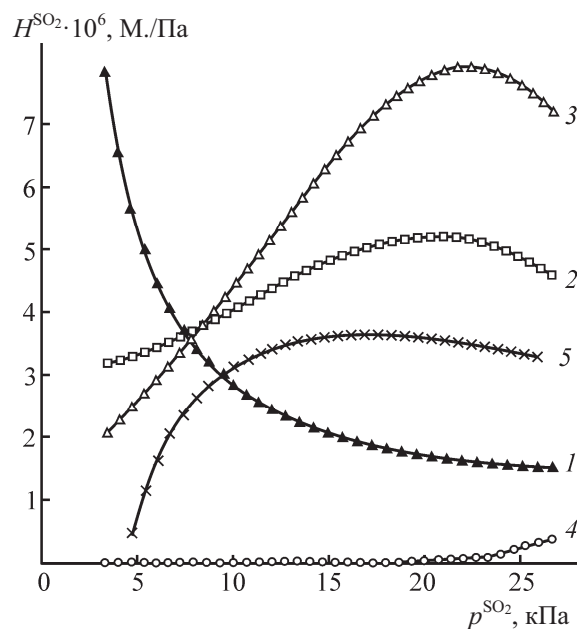


Рис. 5. Зависимость константы Генри (H^{SO_2} , М/Па) от парциального давления SO_2 в газовой смеси (p^{SO_2} , кПа/М.) в системе $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1) [13] и $\text{SO}_2\text{-EA-H}_2\text{O}$ (2–5) при 298 К, $c_{\text{EA}}^0 = 0.1$ М. EA – моноэтаноламин (2), диэтаноламин (3), триэтаноламин (4), N-метилмоноэтаноламин (5).

темах [11], то, согласно уравнениям (14–18), величина η является количественной характеристикой химической составляющей.

Согласно полученным данным, в системах $\text{SO}_2\text{-EA-H}_2\text{O}$ (рис. 4, 2–5) при увеличении Q^{SO_2} и, как следствие, уменьшении pH, значения η снижаются в результате увеличения мольной доли $\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, 1). В системе $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ увеличение Q^{SO_2} (уменьшение pH) приводит к повышению относительного содержания ионных форм (HSO_3^- и $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$) за счет уменьшения относительного содержания гидрата SO_2 [13], а следовательно к увеличению значения η (рис. 4, 1).

С увеличением основности этаноламина термодинамические константы устойчивости соответствующих ониевых сульфитов и гидросульфитов возрастают. Концентрационные константы устойчивости β_i зависят от ионной силы [уравнения (28, 29)], которая в свою очередь зависит от Q^{SO_2} [уравнение (27)]. В связи с этим степень «закомплексованности» SO_2 в ониевый сульфит (соединение 1) в системе с моноэтаноламином (рис. 2, 5) меньше, чем в системе с триэтаноламином. Относительное содержание сульфит-ионов при $Q^{\text{SO}_2}/Q^{\text{EA}} \leq 0.5$ в системе с моноэтаноламином (рис. 2, 3), наоборот, больше, чем в системе с триэтаноламином. В результате, при одном и том же значении pH в области обра-

зования ониевых сульфитов (при $\text{pH} > 8.0$) величина η повышается с уменьшением основности EA (в скобках даны величины $\text{p}K_a$) (рис. 4, б): N-метилмоноэтаноламин (9.60) \approx моноэтаноламин (9.20) < диэтаноламин (8.88) < триэтаноламин (7.80).

В области образования ониевых гидросульфитов и пиросульфитов (при $2.75 < \text{pH} < 7.0$) по значению η этаноламины располагаются в обратном порядке (рис. 4, б): N-метилмоноэтаноламин (9.60) > моноэтаноламин (9.20) \geq диэтаноламин (8.88) > триэтаноламин (7.80). Представленный порядок лигандов коррелирует с их основностью и термодинамическими константами устойчивости ониевых гидросульфитов, которые соответствуют значениям A_2 в уравнении (29) (табл. 2).

В области $Q^{\text{SO}_2} > 0.1$ М. природа этаноламина существенно не влияет на значения η (рис. 4, а), как и при $\text{pH} < 2.40$ (кроме триэтаноламина) (рис. 4, б).

Повышение p^{SO_2} (в области 3.33–26.66 кПа) приводит к увеличению физической сорбции SO_2 чистой водой (рис. 5, 1), а в системе с триэтаноламином, наоборот, к уменьшению (рис. 5, 4). В системах с моноэтаноламином, диэтаноламином и N-метилмоноэтаноламином (рис. 5, 2, 3, 5) с увеличением p^{SO_2} значения H^{SO_2} сначала увеличиваются, достигая максимальных значений ($5.20 \cdot 10^{-6}$ М./Па при 20.66 кПа, $7.90 \cdot 10^{-6}$ М./Па при 22.00 кПа и $3.66 \cdot 10^{-6}$ М./Па при 18.00 кПа соответственно), а затем уменьшаются. При этом в зависимости от p^{SO_2} моноэтаноламин, диэтаноламин и N-метилмоноэтаноламин по отношению к растворимости диоксида серы в воде обладают как высаливающим эффектом (значение H^{SO_2} в водном растворе этаноламина ниже, чем в чистой воде, при одном и том же значении p^{SO_2}), так и всаливающим (значение H^{SO_2} в водном растворе этаноламина выше, чем в чистой воде, при одном и том же значении p^{SO_2}) [18–21],

т. е. как препятствуют, так и способствуют гидратации SO_2 [уравнения (1, 2)]. Триэтаноламин обладает высаливающим эффектом по отношению к диоксиду серы за счет конкурирующей гидратации, что способствует вышеописанному гидролизу ониевых солей. В ряду моно-, ди- и триэтаноламин степень гидратации возрастает [22].

В области $10 \text{ кПа} \leq p^{\text{SO}_2} \leq 26.66 \text{ кПа}$ для систем с этаноламинами (кроме триэтаноламина) зависимости $\Delta \lg H^{\text{SO}_2}$ ($\Delta \lg H^{\text{SO}_2}$ – десятичный логарифм отношения H^{SO_2} в водном растворе этаноламина к H^{SO_2} в чистой воде при одном и том же значении p^{SO_2}) от ионной силы описываются уравнением (30), параметры которого приведены в табл. 3.

$$\Delta \lg H^{\text{SO}_2} = A_i + K_{\text{si}} \cdot \mu \quad (30)$$

Здесь K_{si} – константа Сеченова, которая определяется как сумма специфических параметров, характерных для газа (X_r), анионов (X_a) и катионов (X_k) [19, 20].

$$K_{\text{si}} = X_r + X_a + X_k \quad (31)$$

Для системы с триэтаноламином изменение $\Delta \lg H^{\text{SO}_2}$ связано с ионной силой обратно пропорциональной зависимостью (табл. 3).

Положительные значения K_{si} в случае с моноэтаноламином, диэтаноламином и N-метилмоноэтаноламином указывают на их всаливающий эффект по отношению к SO_2 ; отрицательное значение для системы с триэтаноламином указывает на высаливающий эффект [19–21]. В большинстве случаев при использовании фоновых электролитов для создания ионной силы, константа A_i равна нулю [19, 20]. Однако, согласно полученным данным (табл. 3), константа A_i в системах SO_2 –EA– H_2O при-

Таблица 3

Значения чисел гидратации этаноламинов (h), коэффициентов A_i и K_{si} в уравнении (30)^а

Этаноламин	h [22]	$A_i \pm \Delta A_i$	$K_{\text{si}} \pm \Delta K_{\text{si}}$, л/моль	R^2	n
N-Метилмоноэтаноламин ($\text{p}K_a$ 9.60)		1.76 ± 0.03	67.63 ± 1.24	0.9930	26
Моноэтаноламин ($\text{p}K_a$ 9.20)	1.5	2.24 ± 0.06	25.67 ± 1.21	0.9586	26
Диэтаноламин ($\text{p}K_a$ 8.80)	2.55	2.37 ± 0.04	18.68 ± 0.85	0.9583	26
Триэтаноламин ($\text{p}K_a$ 7.80)	2.75	9.10 ± 0.16	-27.09 ± 1.21	0.9805	14

нимает ненулевое значение (подобно системе CO_2 –моноэтанолламин– H_2O), которое зависит от природы этаноламина, его концентрации и температуры [21].

Величины K_{si} (табл. 2) симбатно коррелируют с характеристиками основности этаноламина (pK_a), а величины A_i – антибатно.

В силу вышесказанного, с увеличением p^{SO_2} (в области 3.33–26.66 кПа) эффективная константа Генри уменьшается для всех изученных систем. При $p^{\text{SO}_2} < 10$ кПа растворимость в системах с моноэтанолламином и диэтанолламином приблизительно одинакова; при $p^{\text{SO}_2} > 19$ кПа влияние триэтанолламина на растворимость SO_2 в воде нивелируется вследствие наложения химической (η) и физической составляющих (H^{SO_2}). По способности поглощать диоксид серы сорбционные системы можно расположить в следующие ряды: диэтанолламин– $\text{H}_2\text{O} \approx$ моноэтанолламин– $\text{H}_2\text{O} >$ N-метилмоноэтанолламин– $\text{H}_2\text{O} >$ триэтанолламин– $\text{H}_2\text{O} >$ H_2O ; диэтанолламин– $\text{H}_2\text{O} >$ моноэтанолламин– $\text{H}_2\text{O} >$ N-метилмоноэтанолламин– $\text{H}_2\text{O} >$ триэтанолламин– $\text{H}_2\text{O} \geq \text{H}_2\text{O}$ (при 3.33 кПа $\leq p^{\text{SO}_2}$ и 10.00 кПа $\leq p^{\text{SO}_2} \leq 26.66$ кПа соответственно).

Таким образом, на основании построенной математической модели гетерогенного равновесия газ–жидкость с использованием данных рН-метрии рассчитан компонентный ион-молекулярный состав систем диоксид серы–этанолламин–вода. Проведена оценка относительной устойчивости образующихся в системах ониевых гидросульфитов и пиросульфитов. В качестве показателя эффективности связывания SO_2 хемосорбционными системами наряду с константами устойчивости ониевых солей рекомендуется использовать эффективную константу Генри. Установлено, что на растворимость SO_2 в водных растворах этаноламинов влияет их основность, гидратационные свойства, рН и p^{SO_2} .

Экспериментальная часть

Методика эксперимента подробно описана в работе [13]. О количестве поглотившегося хемосорбционной системой SO_2 судили по данным предварительно проведенного рН-метрического титрования модельного раствора по методике [23]. Потенциометрические измерения проводили с помощью рН-метра рН-121. Количество прореагировавшего SO_2 определяли иодометрически [24] и по Шёнигеру [25]. Измерения проводили при 298 К, парциальные давления диоксида серы составляли 3.325–26.6 кПа.

Список литературы

1. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. М.: Мир, 1997. 232 с.
2. Гельмбольдт В.О., Хома Р.Е., Эннан А.А. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2008. № 4. С. 51.
3. Huang K., Lu J.-F., Wu Y.-T., Hu X.-B., Zhang Z.-B. // Chem. Eng. J. 2013. Vol. 215. P. 36. DOI: 10.1016/j.cej.2012.10.091.
4. Hong S.Y., Kim H., Kim Y.J., Jeong J., Cheong M., Lee H., Kim H.S., Lee J.S. // J. Hazard. Mater. 2014. Vol. 264. P. 136. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.11.026.
5. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Короева Л.В., Эннан А.А., Мазена А.В., Брусиловский Ю.Э. // Вопр. хим. и хим. технол. 2012. № 1. С. 133.
6. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. // ЖПХ. 2012. Т. 85. Вып. 11. С. 1656; Khoma R.E., Shestaka A.A., Gel'mbold't V.O. // Russ. J. Appl. Chem. 2012. Vol. 85. N 11. P. 1667. DOI: 10.1134/S1070427212110067.
7. Хома Р.Е., Эннан А.А., Мазена А.В., Гельмбольдт В.О. // Вопр. хим. и хим. технол. 2013. № 1. С. 136.
8. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Пузан А.Н., Эннан А.А., Ракипов И.М. // ЖХХ. 2014. Т. 59. № 6. С. 716; Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Puzan A.N., Ennan A.A., Rakipov I.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 59. N 6. P. 541. DOI: 10.1134/S0036023614060096.
9. Pereda S., Thomsen K., Rasmussen P. // Chem. Eng. Sci. 2000. Vol. 55. N 14. P. 2663. DOI: 10.1016/S0009-2509(99)00535-7.
10. Лабутин Н.А., Батуха М.М., Грошев Г.Л., Коротаевский К.Н. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1997. Т. 40. № 4. С. 55.
11. Schwartz S.E., Freiberg J.E. // Atmos. Environ. 1981. Vol. 15. N 7. P. 1129. DOI: 10.1016/0004-6981(81)90303-6.
12. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change. Hoboken: Wiley, 2006. P. 294.
13. Хома Р.Е., Длубовский Р.М. // Вестн. ОНУ. Химия. 2015. Т. 15. № 2. С. 61. DOI: 10.18524/2304-0947.2015.2(54).50629.
14. Хома Р.Е. // Вопр. хим. и хим. технол. 2011. № 4(2). С. 253.
15. Хома Р.Е., Гавриленко М.И., Никитин В.И. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 5. С. 771; Khoma R.E., Gavrilenko M.I., Nikitin V.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. Vol. 75. N 5. P. 727. DOI: 10.1007/s11176-005-0308-9.
16. Хома Р.Е., Гавриленко М.И. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 5. С. 729; Khoma R.E., Gavrilenko M.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 5. P. 899. DOI: 10.1134/S1070363210050051.
17. Hartley F.R., Burgess C., Alcock R.M. Solution Equilibria. Chichester: Ellis Horwood Ltd., 1980. 361 p.
18. Конник Э.И. // Усп. хим. 1977. Т. 46. № 6. С. 1097; Konnik E.I. // Russ. Chem. Rev. 1977. Vol. 46. N 6. P. 577. DOI: 10.1070/RC1977v046n06ABEH002157.

19. *Hefter G.T., Tomkins R.P.T.* The Experimental Determination of Solubilities. Chichester: Wiley, 2006. Vol. 6. 658 p. DOI: 10.1002/0470867833.
 20. *Weisenberger S., Schumpe A.* // *AIChE J.* 1996. Vol. 42. N 1. P. 298. DOI: 10.1002/aic.690420130.
 21. *Hikita H., Asai S., Katsu Y., Ikuno S.* // *AIChE J.* 1979. Vol. 25. N 5. P. 793. DOI: 10.1002/aic.690250507.
 22. *Burakowski A., Gliński J.* // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. N 4. P. 2059. DOI: 10.1021/cr2000948.
 23. *Хома Р.Е., Шестака А.А., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И., Гельмбольдт В.О.* // *ЖПХ.* 2011. Т. 84. Вып. 1. С. 18; *Khoma R.E., Shestaka A.A., Gavrilenko M.I., Sokhranenko G.P., Gel'mbol'dt V.O.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2011. Vol. 84. N 1. P. 17. DOI: 10.1134/S1070427211010034.
 24. *Charlot G.* Les Méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale. Paris: Edité par Masson & Cie, 1961. 1024 p.
 25. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 104 с.
-