

УДК 661.21.06

А.Б. Гелеш, В.Т. Яворський, З.О. Знак  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ЗАЛЕЖНІСТЬ ДЕЯКИХ ПОКАЗНИКІВ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ З $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ КИСЛОТИ

© Гелеш А. Б., Яворський В.Т., Знак З.О., 2001

**Досліджено вплив концентрації кислоти на особливості кислотного розкладу натрію тіосульфату, а також якісний і кількісний склад отриманого продукту. Встановлено оптимальні концентрації кислот для проведення даного процесу.**

**Inquired into acid concentrations influence on process peculiarity of acid sodium time-table tiosulphate, and also qualitative and quantitative composition of got product. Set the optimum concentrations of acids for given process.**

Полімерна сірка – доволі новий і перспективний продукт, який через свої цінні специфічні властивості знаходить широке застосування в господарстві розвинутих країн. На українському ринку частка полімерної сірки вітчизняного виробництва мізерна, хоча потреба в ній значна. Великий попит на полімерну сірку зумовлений її використанням як агента вулканізації, що покращує експлуатаційні властивості гумотехнічних виробів.

Перспективним є отримання полімерної сірки з сірковмісних відходів, зокрема кислотним розкладом натрію тіосульфату – побічного продукту хінонного очищення газів від сірководню, фотографічної справи тощо. В попередніх роботах [1–3] було розглянуто вплив ряду чинників на перебіг перетворень та отриманий в результаті продукт. У даній роботі наведено результати досліджень впливу концентрації кислоти на кислотний розклад тіосульфату.

Для досліджень використовували хлоридну та нітратну кислоти, вибір яких обґрунтовано в попередній роботі [2]. Кількісні закономірності розкладу тіосульфату охарактеризовано такими показниками: загальний вихід продукту (суміші полімерної та розчинної модифікацій), вміст полімерної складової в ньому. Крім того, визначали важливу товарну характеристику полімерної сірки – термостабільність (здатність полімерної сірки чинити опір деполімеризації при температурах вулканізації). Ці показники визначали за стандартними методиками, які наведено в [1, 2], і подано у масових відсотках.

Згідно з загальними положеннями, збільшення концентрації реагентів пришвидшує хімічну взаємодію. З огляду на це, можна спрогнозувати вплив концентрації кислоти на кислотний розклад натрію тіосульфату з отриманням полімерної сірки, який в загальному вигляді описується такими реакціями:



Необхідною умовою утворення полімерного ланцюга є критична концентрація хімічно активних мономерних ланок, в даному випадку – атомарної сірки. Концентрація атомарної

сірки лімітується швидкістю проходження першої стадії (1), оскільки тіосульфатна кислота нестійка і її розклад проходить миттєво (2). Тому можна сподіватись, що зростання концентрації кислоти забезпечить більший вміст полімерної складової в продукті. Термостабільність полімерної сірки визначається міцністю зв'язку  $-S-S-$  і залежить від наявності зшивок між макромолекулами. Ефективними зшивками полімерної сірки можуть слугувати кристаліти – кристалічні області частково кристалічних речовин. Очікується, що збільшення концентрації кислоти призведе до зростання вмісту полімерної сірки в продукті, тобто покращаться просторові умови кристалізації макромолекул полімеру. Вищеописані міркування дають підставу сподіватись на позитивний ефект від зростання вихідної концентрації кислоти.

Реакцію проводили в ізотермічних умовах подаванням розчину тіосульфату в кислоту, надлишок якої дорівнює 5 % щодо стехіометрії. Загалом отримані результати підтвердили теоретичні припущення (рис.1, 2). Особливо передбачуваною виявилась зміна показників процесу від концентрації хлоридної кислоти (рис. 1):

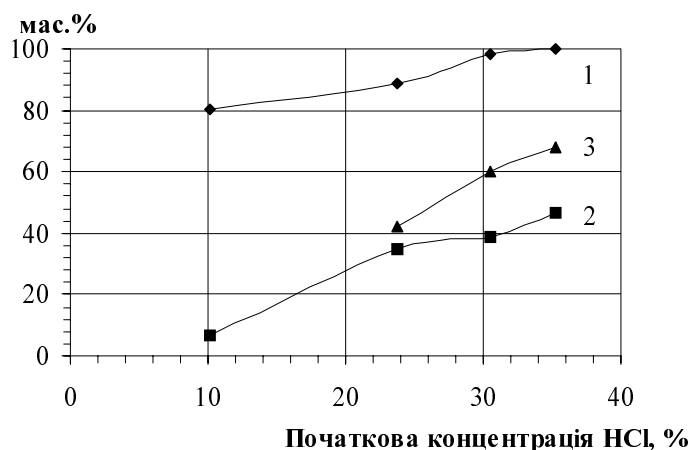


Рис. 1. Залежність виходу продукту (1), вміст  $S_{nol}$  (2), термостабільності  $S_{nol}$  (3) від концентрації HCl

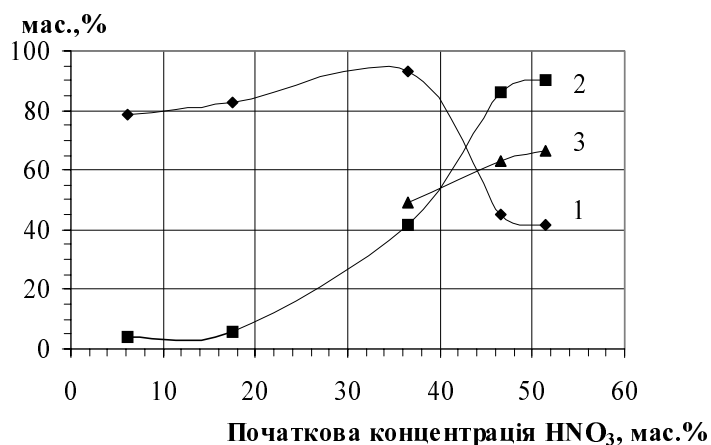
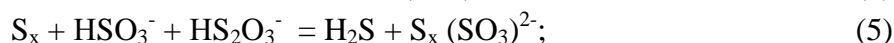
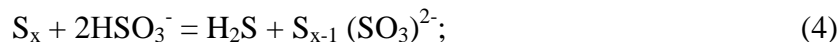


Рис. 2. Залежність виходу продукту (1), вміст  $S_{nol}$  (2), термостабільності  $S_{nol}$  (3) від концентрації HNO<sub>3</sub>

За низьких концентрацій кислоти загальний вихід продукту значно менший порівняно з теоретичним (72–80 %), а вміст полімерної сірки – мізерний (2–6 %). Це пояснюється можливістю взаємодії між продуктами розкладу тіосульфату (отриманими згідно з реакціями (1)–(3)) і переходом сірки у розчинні сполуки – політіонати за такими реакціями:



Зростання концентрації кислоти збільшує швидкість лімітуючої стадії (реакція (1)) процесу розкладу тіосульфату, а це забезпечує повноту його перетворення в основний продукт.

При використанні нітратної кислоти вплив початкової концентрації не такий однозначний, як у випадку з хлоридною кислотою (рис. 2).

Так, у певному концентраційному інтервалі характер залежностей ідентичний попередньому випадку, що зумовлене перебігом аналогічних процесів. Проте за концентрації нітратної кислоти ~37 % загальний вихід сірки стрімко падає, а вміст полімерної модифікації в ній різко зростає. Зменшення загального виходу продукту можна пояснити окисленням сірки нітратною кислотою, а різке зростання вмісту полімерної складової в ньому – вибірковістю окислення. Селективність окислення зумовлена значною різницею абсолютних розмірів молекул розчинних та полімерної модифікацій. При розщепленні гігантських макромолекул полімерної сірки висока ймовірність утворення достатньо довгих полімерних ланцюгів, що забезпечує відносну стійкість полімерної складової продукту. Низькомолекулярні фрагменти, які характеризуються незначними розмірами молекул, окислюються практично повністю. Проведені експерименти підтвердили очікуване зростання термостабільності полімерної сірки з вищеописаних причин.

Отримані результати дали змогу наблизитись до трактування можливих напрямків перебігу кислотного розкладу натрію тіосульфату, що в подальшому забезпечить керованість даного технологічного процесу.

1. Знак З.О., Гелеш А.Б., Гуглич С.І. Утилізація тіосульфатних розчинів з одержанням нерозчинної сірки // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1997. – № 333. – С. 19–21. 2. Гелеш А.Б. Вплив співвідношення реагентів на процес отримання полімерної сірки // Вісн. НУ “Львівська політехніка”. – 2001. – № 414. – С. 6–9. 3. Яворський В.Т., Знак З.О., Гелеш А.Б. Дослідження стабільності полімерної модифікації сірки // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 2000. – № 395. – С. 9–11.