

ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ЗАХИСТУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА І ЛЮДИНИ
МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ ТА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ
ПРИ ОДЕСЬКОМУ ДЕРЖАВНОМУ УНІВЕРСИТЕТІ ім. І. І. МЕЧНИКОВА

На правах рукопису

КУРАНДО
Світлана Володимирівна

**КООРДИНАЦІЙНІ СПЛУКИ ОКСИДІВ СІРКИ (IV)
І СІРКИ (VI) З АЗОТОВМІСНИМИ ОРГАНІЧНИМИ
ОСНОВАМИ**

02. 00. 23 — Охорона навколишнього середовища
та раціональне використання природних ресурсів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

849.6



00761539 (V)

Дисертація є рукопис.

Робота виконана у Фізико-хімічному інституті захисту навколишнього середовища і людини Міністерства та НАН України при Одеському держуніверситеті ім.І.І.Мечнікова.

Наукові керівники: доктор хімічних наук, професор
Еннан Алім Абдул-Амідович

кандидат хімічних наук, доцент
Нікітін Володимир Іванович

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Сейфулліна Інна Йосипівна

кандидат технічних наук
Молчанов Володимир Миколаєвич

Провідна установа: Одеська Державна Академія харчових
технологій ім.М.В.Ломоносова

Захист відбудеться "28 листопада" 1995 року на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 05.19.01 при Фізико-хімічному інституті захисту навколишнього середовища і людини Міністерства та НАН України (270100, м.Одеса, вул. Щепкіна, 14, Велика хімічна аудиторія).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища та людини (270100, м.Одеса, вул. Преображенська, 3).

Автореферат розісланий "27" жовтня 1995 року.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат хімічних наук

Шихалеева Г.М.

Актуальність теми дисертаційного дослідження. За кількісними показниками і масштабами наслідків впливу на людину і навколишнє середовище одне з перших місць у переліку газоподібних токсикантів належить оксидам сірки. Перспективними сорбентами кислих газів є азотовмісні органічні основи, що характеризуються різноманітністю фізико-хімічних характеристик і нуклеофільних властивостей. Останнє надто важливе при виборі абсорбенту, через те, що атоми сірки здатні підвищувати свою ковалентність за рахунок використання вільних $3d$ -орбіталей в результаті прийняття електронів від атомів донорів.

Систематичні дослідження дозволять встановити взаємозв'язок реакційної здатності азотовмісних органічних основ, яка обумовлена широким діапазоном основності ($pK_a = 4,39-11,1$), міцністю координаційних сполук, що утворюються. Очевидно, вивчення стехіометрії, будови, фізико-хімічних властивостей і термохімічних перетворень комплексних сполук оксидів сірки з азотовмісними основами представляє не лише самостійний теоретичний інтерес, але буде служити фундаментальною базою при апріорному виборі абсорбентів оксидів сірки серед численного класу азотовмісних основ. Вивчення ефективності уловлювання SO_2 азотовмісними абсорбентами у лабораторних умовах дозволяє одержати вихідні дані для проектування пілотної установки.

Дисертаційна робота виконувалась у Фізико-хімічному Інституті захисту навколишнього середовища та людини Міносвіти і НАН України при Одеському держуніверситеті ім. І.І.Мечнікова у відповідності з планом держбюджетної теми № 1-85 к 91/93 "Розробка теоретичних основ уловлювання субмікронних аерозолей, хемосорбційної каталітичної очистки газів, постановки на цій основі виробництва типоряду засобів індивідуального захисту органів дихання", що координується планом науково-дослідних робіт Президії НАН України № 78 від 21.03.91 року (номер держреєстрації ГРВА 01000223 Р).

Стан розробленості проблеми. Аналіз наведених у літературі експериментальних даних по синтезу, фізико-хімічним властивостям і термохімічним перетворенням комплексів оксидів сірки (IV) і сірки (VI) з амінами показав їх неповний, а часто і суперечний характер. При цьому найбільш вивченими виявилися системи, у яких як донор брав участь аміак (Хабер К., Хартлей Е. та ін.), диметил-, триметиламіни (Хельм Д., Брайт Дж., Джилберт Е., Гандер Г., Вікерт К.). Проведено рентгеноелектронне дослідження даних адук-

тів (Тунг Дж. та ін.). Б ряд робіт, присвячених синтезу комплексів SO_2 і SO_3 з піридином, аніліном та їх похідними (Терентьев А.П., Хілл А.). В той же час не визначені основні закономірності і причини утворення комплексів різного складу, а також вплив води на склад сполук, що утворюються. По суті, коло робіт, присвячених фізико-хімічним дослідженням таких комплексів надто обмежений. В основному наводяться дані ІЧ спектроскопічних досліджень і практично відсутні результати термогравіметричних досліджень. Калориметричні дослідження виконані (Гур'янов О.М. із співроб., Шариповим М. та ін.) лише для обмеженої кількості комплексів. Зіставлення акцепторних властивостей SO_2 і SO_3 по відношенню до амінів відсутні.

Із численної кількості робіт, присвячених абсорбції оксидів сірки (IV) та (VI), лише деякі присвячені використанню розчинів амінів, а відомості про використання розчинів гексаметилентетраміну для сорбції SO_2 в ерліфтних апаратах відсутні.

Об'єкт дослідження - оксиди сірки (IV) і сірки (VI) у реакціях взаємодії з азотовмісними основами (АВО) (алкіл- і ариламинами).

Предмет дослідження - закономірності процесів комплексоутворення оксидів сірки (IV) і сірки (VI) з АВО, фізико-хімічні характеристики адуктів, що утворюються, абсорбція оксиду сірки (IV) у ерліфтному апараті з метою практичного застосування отриманих даних у газоочистці.

Мета дослідження - вивчення взаємодії оксидів сірки (IV) і сірки (VI) з алкіл- і ариламинами у середовищі неводних і водно-органічних розчинників; дослідження стехіометрії, будови, термохімічних перетворень синтезованих комплексних сполук; теоретичне обґрунтування вибору на цій підставі абсорбентів, перевірка у лабораторних умовах ефективності уловлювання SO_2 водними розчинами АВО (системов амін-вода-гліцерин).

У відповідності з поставленою метою у дисертаційній роботі вирішуються такі задачі:

- розробка методів синтезу, дослідження стехіометрії, будови комплексних сполук оксидів сірки (IV) і сірки (VI) з алкіл- і ариламинами;

- дослідження впливу природи розчинників, основності і будови вихідного аміну на склад і властивості синтезованих сполук;

- визначення типу зв'язку у комплексних сполуках оксидів сірки (IV) і сірки (VI) з алкіл- і ариламинами, визначення їх термічної стійкості та теплот утворення;

- визначення складу і розрахунок констант стійкості сполук оксиду сірки (IУ) з гексаметилендіаміном та гексаметилентетраміном (L), що утворюються в системі $SO_2 - L - H_2O$;

- вивчення уловлювання оксиду сірки (IУ) водними розчинами сорбентів на основі АВО в апараті ерліфтного типу.

Методи дослідження. У роботі використовувалися методи елементного і рентгенофазового аналізу, ІЧ спектроскопія, ДТА, калориметрія, спектрофотометрія, пікнометричний, віскозиметричний, гравіметричний методи дослідження.

Методологічною основою дисертаційного дослідження є сучасні уявлення про комплексоутворюючу здатність неперехідних елементів та їх сполук з азотовмісними основами.

На захист винесені такі положення:

- методи синтезу комплексних сполук оксидів сірки (IУ) і сірки (VI) з алкіл- і ариламинами, сульфідів і сульфатів відповідних алкіл(арил)амонійних катіонів;

- склад, ІЧ-спектроскопічні і термохімічні характеристики синтезованих сполук;

- результати встановлення складу і константи утворення продуктів взаємодії оксиду сірки (IУ) з гексаметилендіаміном і гексаметилентетраміном у водних розчинах;

- фізико-хімічні характеристики системи гексаметилентетрамін-вода- гліцерин і практичні рекомендації по її використанню для санітарної очистки повітря від оксиду сірки (IУ) у абсорбційному апараті ерліфтного типу.

Наукова новизна дослідження:

1. Виділені та ідентифіковані 27 адуктів оксидів сірки (IУ) і сірки (VI) з алкіламиінами, а також оксиду сірки (VI) з аніліном та його похідними, з яких І9 вперше. Встановлено, що усі моноаміни утворюють з оксидами сірки адукти з мольним співвідношенням SO_2 :амін, що дорівнює 1:1, а аміни, що містять два або більше атомів азоту - з мольним співвідношенням SO_2 :амін, що дорівнює 2:1.

2. Методом ІЧ спектроскопії доказано утворення донорно-акцепторного зв'язку сірка-азот у синтезованих сполуках, на підставі чого останні віднесені до комплексів молекулярного типу. Установлений взаємозв'язок зміщення полос $\nu_{as}(NH_2)$ від довжини ланцюгу і стеричних факторів замісників.

3. Вперше досліджені термохімічні перетворення адуктів оксидів сірки з алкіл- і ариламиінами і установлена залежність температур початку їх розкладу від основності аміну.

4. Вперше вивчені фізико-хімічні властивості системи гексаметилентетрамін-вода-гліцерин і її поглинальна здатність. Запропонована система складу 10-30% $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 10-20% гліцерину, решта - вода для очистки повітря в абсорбційному апараті ерліфтного типу, що забезпечує ступінь поглинання SO_2 97-99%.

Науково-теоретична і практична значимість дослідження полягає в тому, що експериментально добуті результати поширюють існуючу інформацію про властивості оксидів сірки (IУ) і сірки (VI) як кислот Л'юїса та їх комплексоутворюючу здатність у реакціях з амінами.

На підставі добутих даних по вивченню складу, будови, термічної стійкості продуктів взаємодії розроблені рекомендації по вибору ефективних сорбентів оксиду сірки (IУ). В лабораторних умовах на прикладі апарату ерліфтного типу показана можливість використання як ефективного сорбенту водно-гліцеринових розчинів гексаметилентетраміну для вирішення задач санітарної очистки повітря від оксиду сірки (IУ).

Апробація досліджень. Матеріали дослідження були повідані на науково-теоретичних конференціях професорсько - викладацького складу Одеського держуніверситету ім.І.І.Мечнікова (Одеса, 1991-1993) та на XIII Українській республіканській конференції з неорганічної хімії (Ужгород, 1992).

Впровадження результатів дослідження відбувалося у формі наукових публікацій дисертанта. За матеріалами дисертації було опубліковано три статті.

Структура роботи визначається логікою дослідження, що витікає із його мети і основних задач.

Дисертація загальним обсягом 130 стор., має 28 таблиць, 16 рисунків, список літератури з 140 назв. Складається із вступу, п'яти розділів, висновку.

Особистий внесок дисертанта. Експеримент виконано безпосередньо автором роботи Курандо С.В. Внесок у розробку положень дисертації є основним.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

I. Склад продуктів взаємодії оксидів сірки (IУ) і сірки (VI) з азотовмісними органічними основами

Вивчено вплив різних факторів на стехіометрію продуктів взаємодії оксидів сірки (IУ) і сірки (VI) з амінами.

Для дослідження впливу основності (pK_a), природи і стеричних факторів замісників на склад і властивості адуктів, що утворюються, обрані: аліфатичні аміни (н-бутил-, н-гексил-, н-октил-, діетил-, трибутиламін, бензил-, дібензил- і трибензиламін), ароматичні аміни (анілін; о-, м- і п-толуїдини; о-, м- і п-анізидини), полідентатні ліганди (гексаметилендіамін (ГМДА) і гексаметилентетрамін (ГМТА)).

За даними хімічного аналізу, усі використані моноаміни утворюють з оксидами сірки (IV) і сірки (VI) у середовищі апротонних розчинників адукти з мольним співвідношенням $SO_2(SO_3) : Am = 1:1$. Ліганди ГМДА і ГМТА - $SO_2(SO_3) : Am = 2:1$.

Наявність у реакційній системі $SO_2(SO_3) - Am$ навіть слідів води, приводить до утворення відповідних сульфітів і сульфатів алкіл(арил)амонію складу $(AmH)_2SO_3$ і $(AmH)_2SO_4$.

За даними рентгенофазового аналізу, індивідуальні сполуки характеризуються властивим набором інтенсивностей ліній і міжплосинних відстаней.

2. ІЧ спектроскопічне дослідження адуктів SO_2 і SO_3 з амінами

Поглинання валентних коливань аміногрупи в ІЧ спектрах первинних алкіл- і бензиламінів ідентифікується у вигляді двох полос при $\sim 3395 \text{ см}^{-1}$ і $\sim 3330 \text{ см}^{-1}$ (ν_{as} і $\nu_s(NH_2)$, відповідно).

Комплексоутворення приводить до зниження $\nu_{as}(NH_2)$ - на 76-110 см^{-1} і $\nu_s(NH_2)$ - на 50-90 см^{-1} (табл. I), тобто результатом N-S координації є послаблення N-H зв'язків. Примітно, що величина зміщення коливання $\nu_{as}(NH_2)$, найбільш чутлива до впливу електронакцептора, знаходиться у зворотній залежності від довжини ланцюгу вуглеводневого радикалу аміну.

В ІЧ спектрах адуктів оксидів сірки (IV) і сірки (VI) з гексаметилендіаміном (табл. I) спостерігається зниження частот валентних коливань аміногрупи на 80-110 см^{-1} порівняно з їх положенням у спектрі вихідного аміну, що підтверджує факт координації SO_2 і SO_3 з $(CH_2)_6(NH_2)_2$ через обидва атоми азоту, що погоджується з результатами хімічного аналізу.

Характер зміни спектроскопічних параметрів NH_2 -групи у ряду адуктів аніліну та його похідних такий самий, як і у вивчених адуктах аліфатичних амінів (табл. I). При цьому спостерігається збільшення зміщення ν_{as} і $\nu_s(NH_2)$ у ряду о-, м- і п-похідних аніліну.

Таблиця І
Деякі характеристичні частоти (см⁻¹) для амінів
та їх адуктів з оксидами сірки (ІУ) і сірки (УІ)

Сполука	$\nu_{\text{ас}}(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{с}}(\text{NH}_2)$	$\nu_{\text{ас}}(\text{SO}_2, \text{SO}_3)$	$\nu_{\text{с}}(\text{SO}_2, \text{SO}_3)$
SO ₂ (бэл)	-	-	1337	1145
SO ₃ (бэл)	-	-	1391	1068
NH ₂ C ₄ H ₉	3395	3325	-	-
SO ₂ ·NH ₂ C ₄ H ₉	3315	3275	1310	1115
SO ₃ ·NH ₂ C ₄ H ₉	3310	3270	1348	1040
NH ₂ C ₆ H ₁₃	3392	3325	-	-
SO ₂ ·NH ₂ C ₆ H ₁₃	3315	3280	1310	1118
SO ₃ ·NH ₂ C ₆ H ₁₃	3310	3275	1350	1045
NH ₂ C ₈ H ₁₇	3395	3325	-	-
SO ₂ ·NH ₂ C ₈ H ₁₇	3320	3280	1312	1120
SO ₃ ·NH ₂ C ₈ H ₁₇	3325	3265	1350	1050
NH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	3395	3330	-	-
SO ₂ ·NH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	3300	3260	1315	1120
SO ₃ ·NH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	3290	3245	1348	1045
(NH ₂) ₂ (CH ₂) ₆	3390	3320	-	-
2SO ₂ ·(NH ₂) ₂ (CH ₂) ₆	3295	3240	1308	1115
2SO ₃ ·(NH ₂) ₂ (CH ₂) ₆	3280	3230	1345	1035
C ₆ H ₅ NH ₂	3478	3395	-	-
SO ₃ ·C ₆ H ₅ NH ₂	3414	3328	1348	1044
o-CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	3482	3398	-	-
SO ₃ ·o-CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	3442	3350	1355	1050
m-CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	3478	3396	-	-
SO ₃ ·m-CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	3425	3340	1350	1045
p-CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	3471	3390	-	-
SO ₃ ·p-CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	3400	3312	1340	1030
o-CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂	3487	3396	-	-
SO ₃ ·o-CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂	3450	3354	1353	1050
m-CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂	3483	3398	-	-
SO ₃ ·m-CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂	3440	3350	1350	1040
p-CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂	3460	3382	-	-
SO ₃ ·p-CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂	3403	3310	1345	1035

Зниження частот валентних коливань аміногрупи постає внаслідок залучення неподіленої електронної пари (НЕП) атома азоту молекули ліганду у координаційну взаємодію, виникає новий тип гібридизації атомних орбіталей (АО) азоту. При цьому, як відомо, спостерігається зниження електронної густини на атомі азоту.

Слід відзначити, що із збільшенням ступеня окислення атома сірки у оксиді, тобто із зростанням електростатичного притягання збільшується зміщення полос валентних коливань ν_{as} і $\nu_s(NH_2)$ при комплексоутворенні.

Низькочастотне зміщення $\nu(NH)$, пов'язане зі зменшенням електронної густини на атомі азоту при координації дібензиламіну, складає 70-90 cm^{-1} , тобто трохи нижче, ніж для бензиламіну. Цей факт може відображати зниження нуклеофільності вторинного аміну внаслідок накопичення бензильних радикалів, які володіють негативним індуктивним ефектом.

В ІЧ спектрах аліфатичних і ароматичних амінів полоси поглинання коливань $\nu(CN)$ ідентифіковані в області 1090-1037 cm^{-1} (алкіламіни), 1139-1120 cm^{-1} (діалкіламіни), 1250-1075 cm^{-1} (триалкіламіни) і 1278-1263 cm^{-1} (аріламіни). При утворенні донорно-акцепторного зв'язку N \rightarrow S зв'язок C-N \rightarrow в ариламилах послаблюється, а полоси $\nu(CN)$ в ІЧ спектрах адуктів зміщуються у низькочастотну область на 26-38 cm^{-1} порівняно із місцезнаходженням коливань $\nu(CN)$ у спектрах вільних основ. При цьому величина зміщення $\Delta\nu(CN)$ найбільша для п-заміщених і найменша для о-заміщених похідних аніліну, що, як бачимо, пов'язано із виявленням стеричного ефекту метильної та метоксильної груп в о-положенні до донорного атома азоту. В той же час слід відмітити найбільшу величину зрушення $\nu(CN)$ у спектрах адуктів вторинних амінів і найменшу - первинних. Причина цього пов'язана з одночасним впливом індукційних і стеричних ефектів замісників у молекулах лігандів.

Зміщення даних полос ν_{as} і $\nu_s(SO_2)$ при комплексоутворенні у низькочастотну область на 15-29 і 23-30 cm^{-1} відповідно (табл. I) дозволяє кваліфікувати участь оксиду сірки (IV) у міжмолекулярній взаємодії як електроноакцептора. Частоти деформаційних коливань $\delta(SO_2)$ збільшуються при цьому на 17-21 cm^{-1} .

Аналіз ІЧ спектрів адуктів оксиду сірки (VI) з амінами показав появу нових полос порівняно із спектрами вихідних амінів, що віднесені до коливань координованої молекули SO_3 (табл. I). При цьому спостерігається низькочастотне зрушення на 31-51 cm^{-1} і 18-38 cm^{-1} коливань ν_{as} і $\nu_s(SO_3)$ відповідно (табл. I).

Зіставлення змін значень частот валентних коливань молекул SO_2 і SO_3 у спектрах відповідних адуктів виявляє слідуєче. Із збільшенням довжини ланцюгу вуглеводневого радикалу і кількості бензильних замісників спостерігається зменшення значень $\nu_{as}(SO_2, SO_3)$. Для адуктів SO_3 з ариламинами найменші зміни частот $\nu(SO_3)$ фіксуються у випадку сполук із о-толуїдином і о-анізидином, що пов'язано, як бачимо, із стеричними ефектами замісників. Найбільші значення $\Delta\nu_{as}$ і $\Delta\nu_s(SO_3)$ спостерігаються у спектрах адуктів SO_3 із п-заміщеними аніліну, що мають найбільші значення pK_a у даному ряду ариламінів. Таким чином, в результаті проведеного ІЧ спектроскопічного дослідження виявлено факт утворення донорно-акцепторного зв'язку, на підставі якого одержані адукти можна віднести до комплексів молекулярного типу. Також слід відмітити, що на міцність донорно-акцепторного зв'язку сірка-азот у молекулярних комплексах оксиду сірки (IV) і сірки (VI) із амінами впливають індукційні і стеричні ефекти замісників у молекулах лігандів, а міцність цього зв'язку вища для комплексів оксиду сірки (VI).

Аналіз частот валентних коливань N-H зв'язку в ІЧ спектрах продуктів взаємодії сірчистої і сірчаної кислот з амінами підтвердив факт утворення відповідних солей алкіл(арил)амонійних катіонів. При цьому коливання $\nu(NH)$ в R_3NH^+ , $R_2NH_2^+$ і RNH_3^+ , як бачимо, не збурені внутрішньомолекулярним водневим зв'язком між амонійним катіоном і аніоном кислоти, на що вказують значення хвильових чисел $\nu(NH)$ в області 3260-3065 cm^{-1} . Факт утворення $-NH_2^+$ групи у випадку сульфатів діалкіламонію підтверджується також появою у спектрах досить інтенсивних полос, які належать до деформаційних коливань $\delta(NH_2^+)$ при 1600 cm^{-1} ; у солях первинних амінів коливання $\delta(NH_3^+)$ з'являються в області 1635-1535 cm^{-1} .

3. Термохімічне дослідження адуктів оксидів сірки (IV) і сірки (VI) з амінами

Проведене термогравіметричне дослідження показало, що за типом термічного розкладу адукти можна поділити на дві групи. До першої належать комплекси н-бутил-, н-гексил- і діетиламіну з оксидами сірки (IV) і сірки (VI), на кривих ДТА яких в інтервалі температур 75-135°C (табл.2) спостерігається один яскраво виражений ендоефект, що супроводжується повною втратою маси і відповідає розкладу адукту із виділенням компонентів у газову фазу.

Таблиця 2
 Результати термічного аналізу адуктів SO_2 і SO_3 з амінами *

Сполука	$\text{pK}_a^{\text{жж}}$	Перший ендоефект				
		$t_o, ^\circ\text{C}$	$t_m, ^\circ\text{C}$	Відне- сення	Зменшення маси, %	
					знайд.	обчисл.
$\text{SO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	10,60	90	110	розкл.	98	100
$\text{SO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$		100	125	розкл.	99	100
$\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$	10,62	90	135	розкл.	99	100
$\text{SO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$		100	135	розкл.	99	100
$\text{SO}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	10,93	75	95	розкл.	99	100
$\text{SO}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$		80	105	розкл.	98	100
$\text{SO}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$	10,65	95	120	$-\text{SO}_2$	30	33
$\text{SO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$		110	125	$-\text{SO}_3$	37	38
$\text{SO}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$	10,89	65	80	$-\text{SO}_2$	22	26
$\text{SO}_3 \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$		70	90	$-\text{SO}_3$	29	30
$\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	9,62	80	100	$-\text{SO}_2$	34	37
$\text{SO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$		90	110	$-\text{SO}_3$	40	43
$\text{SO}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$	9,13	70	100	$-\text{SO}_2$	23	25
$\text{SO}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$		85	115	$-\text{SO}_3$	26	29
$\text{SO}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$	7,44	55	95	$-\text{SO}_2$	20	18
$\text{SO}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$		70	100	$-\text{SO}_3$	20	22
$2\text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6(\text{NH}_2)_2$	11,11	100	115	-2SO_2	55	53
$2\text{SO}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6(\text{NH}_2)_2$		105	125	-2SO_3	56	58
$2\text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	4,82	105	130	-2SO_2	49	48
$2\text{SO}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$		110	135	-2SO_3	49	53
$\text{SO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4,58	100	130	$-\text{SO}_3$	45	41
$\text{SO}_3 \cdot \text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	4,39	70	90	$-\text{SO}_3$	43	37
$\text{SO}_3 \cdot \text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	4,69	85	120	$-\text{SO}_3$	42	37
$\text{SO}_3 \cdot \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	5,12	110	140	$-\text{SO}_3$	45	37
$\text{SO}_3 \cdot \text{o-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	4,49	60	90	$-\text{SO}_3$	41	34
$\text{SO}_3 \cdot \text{m-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	4,20	75	90	$-\text{SO}_3$	42	34
$\text{SO}_3 \cdot \text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	5,29	110	150	$-\text{SO}_3$	40	34

* Другі ендоефекти належать кипінню відповідних амінів, процес супроводжується повною втратою маси.

жж Значення pK_a наведені для вихідних амінів.

До другої групи відносяться комплекси оксидів сірки з алкіл- і ариламинами, на термогравіграмах яких реєструються два ендоефекти: перший відповідає розкладу адукту із виділенням у газову фазу SO_2 або SO_3 та утворенням рідкого аміну; другий ендоефект - кипінню аміну з повною втратою маси.

Аналіз результатів термогравіметричного дослідження (табл. 2) показує наступне. Найнижчу температуру початку розкладу у ряду комплексів аліфатичних амінів мають координаційні сполуки оксидів сірки з бутиламіном. При переході до аміну із більш довгим вуглеводневим радикалом спостерігається деяке підвищення температури початку термолізу. При переході до комплексних сполук оксидів сірки із ді- і триалкіламинами спостерігається зниження температур початку розкладу. В той же час для комплексів оксидів сірки з ізомерними бензиламинами температури початку розкладу корелюють із значеннями pK_a вихідних амінів, а температури максимумів ендоефектів незначно змінюються у залежності від числа бензильних радикалів у молекулі аміну.

У ряду комплексів оксиду сірки (VI) з ариламинами спостерігається збільшення температур початку розкладу у ряду о-, м- і п-похідних аніліну. Більш низька термічна стійкість комплексів SO_3 з о-похідними аніліну, які мають невисокі значення pK_a ; пов'язана також із стеричним впливом замісників, що в цілому узгоджується з результатами ІЧ спектроскопічних досліджень.

Для прикладу на рис. 1 приведені результати сумісного аналізу ІЧ спектроскопічних і термогравіметричних досліджень комплексів оксиду сірки (VI) з ариламинами, судячи за даними, зі збільшенням величин зміщення $\Delta\nu_{as}$ і $\Delta\nu_b(NH_2)$ відповідно підвищуються температури початку розкладу сполук.

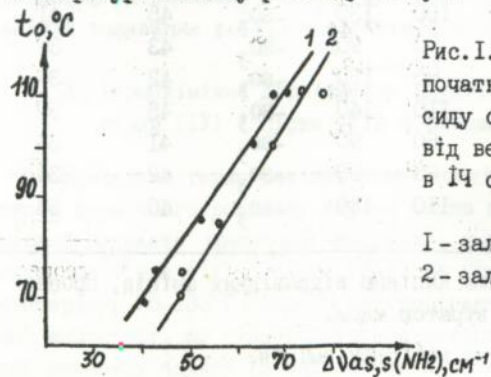
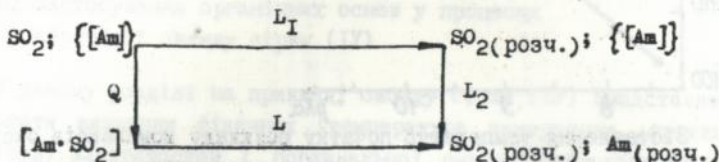


Рис. 1. Залежність температур початку термолізу адуктів оксиду сірки (VI) з ариламинами від величини зрушення в ІЧ спектрах адуктів.

1 - залежність t_0 від $\Delta\nu_{as}(NH_2)$;
2 - залежність t_0 від $\Delta\nu_b(NH_2)$.

Для калориметричних вимірювань використовували 2 н. HCl , у якій добре розчиняються вибрані нами азотовмісні основи і синтезовані комплекси. Із визначених дослідним шляхом теплот їх розчинення за відомим циклом Борна-Іабера були розраховані теплоти утворення комплексів оксиду сірки (IV) з алкіламінами.

Теплоти утворення (Q) комплексів із складових компонентів у їх агрегатному стані при температурі досліді визначали за циклом:



Звідки $Q = L_1 + L_2 - L$, де L - теплота розчинення комплексу, кДж/моль; L_1 - теплота розчинення SO_2 , кДж/моль; L_2 - теплота розчинення аміну, кДж/моль.

Обчислені значення теплот утворення комплексів оксиду сірки (IV) з ариламінами наведені у табл.3.

Таблиця 3

Теплоти утворення комплексів оксиду сірки (IV) з алкіламінами

Комплекс	pK_a	$-Q$, кДж/моль
$\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	9,62	$128,8 \pm 3,4$
$\text{SO}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$	9,13	$120,5 \pm 2,8$
$\text{SO}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$	7,44	$104,0 \pm 2,3$
$\text{SO}_2 \cdot \text{n-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	10,60	$139,8 \pm 3,6$
$\text{SO}_2 \cdot \text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$	10,62	$139,4 \pm 3,7$
$\text{SO}_2 \cdot \text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$	10,65	$142,8 \pm 3,9$

Як бачимо, максимальні значення теплоти утворення спостерігаються в адуктах оксиду сірки (IV) з н-бутил-, н-гексил- і н-октиламіном, тобто амінів з найбільш високими значеннями pK_a . Із табл.3 та рис.2 слідує, що збільшення pK_a амінів супроводжується зростанням теплот утворення відповідних комплексів.

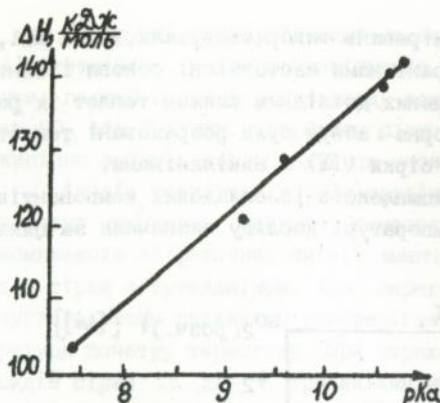


Рис.2. Залежність теплот утворення адуктів оксиду сірки (IV) з алкіламінами від pK_a амінів.

Зіставлення температур початку розкладу комплексів оксиду сірки (IV) з аліфатичними амінами і теплот утворення даних сполук показало, що ці величини зв'язані лінійною залежністю.

Можна зробити висновок, що теплоти утворення і температури початку розкладу комплексів SO_2 з алкіламінами, величини яких залежать від міцності донорно-акцепторного зв'язку сірка-азот, у значній мірі визначаються основністю амінів.

Для комплексів оксиду сірки (VI) з ариламінами на термічні і ІЧ спектроскопічні характеристики впливають природа замісників і стеричні фактори.

4. Дослідження взаємодії сірчистої кислоти з гексаметилендіаміном і гексаметилентетраміном спектрофотометричним методом

Аналіз УФ спектрів показав, що оптимальна довжина хвилі для вивчаємих систем дорівнює 230 нм, $pH = 4$. На цій довжині хвилі поглинають і вихідні компоненти і продукти їх взаємодії. Для вивчення складу утворених у розчині продуктів був використаний обмежено-логіфічний метод Бента-Френча. На підставі розрахунків у розчині були визначені продукти складу $2H_2SO_3 \cdot (CH_2)_6(NH_2)_2$ і $4H_2SO_3 \cdot (CH_2)_6N_4$.

Константу рівноваги розраховували з рівняння реакції



за формулою

$$K_p = \frac{C_k}{[HSO_3^-]^n [Am]}$$

де $C_k = [AmH_n(HSO_3)_n]$, $n = 2$ (ГМДА); $n = 4$ (ГМТА).

Встановлено, що значення $\lg K_D$ для продуктів взаємодії H_2SO_3 з ГМДА і ГМТА відповідно дорівнює $8,2 \pm 0,12$ та $16,5 \pm 0,18$.

Таким чином, у водному розчині у присутності $(CH_2)_6(NH_2)_2$ і $(CH_2)_6M_4$ утворюються досить стійкі асоціати складу $AmH_n(HSO_3)_n$, $n = 2, 4$. Одержані результати, очевидно, дають підставу для використання подібних систем у процесах сорбції оксидів сірки (IV) і сірки (VI).

5. Застосування органічних основ у процесах абсорбції оксиду сірки (IV)

У даному розділі на прикладі оксиду сірки (IV) представлені результати вивчення фізичних (температура замерзання, густина, в'язкість) властивостей і поглинальної ємності абсорбентів на основі АВО. Перевага віддана ГМТА з урахуванням його доступності, екологічної безпечності; гліцерин додається для поширення температурного діапазону (в негативну область) використання абсорбенту.

Встановлено, що збільшення концентрації аміну у розчині, як і збільшення вмісту гліцерину (C_r) у кожному із досліджених розчинів, приводить до помітного зниження температури замерзання системи. Найбільш низька температура замерзання спостерігається у 30%-ному розчині ГМТА, що містить 20% гліцерину.

Вимірювання густини і в'язкості розчинів при різних вмістах аміну (10-30%) і гліцерину (0-20%) у системі показало, що густина досліджуваних розчинів в інтервалі температур від 253 до 293 К при збільшенні вмісту гліцерину у вивченому інтервалі концентрацій зменшується порівняно незначно, причому сам характер зміни густини розчинів практично лінійний. Збільшення вмісту гліцерину у водних розчинах аміну приводить до помітного зростання в'язкості розчинів, особливо в області негативних температур (рис.3). Характер зміни сорбційної ємності системи від температури (253-293 К) і вмісту гліцерину (0-20%) у системі (рис.4) явно відрізняються один від іншого. Так, із зниженням температури загальна сорбційна ємність всіх досліджуваних систем значно збільшується, в той самий час, як залежність від вмісту гліцерину має явно виражений максимум, що відповідає масовій частці гліцерину 10% у розчині з масовими частками 10 і 30% гексаметилентетраміну.

З метою оцінки можливості використання цих розчинів для санітарної очистки повітря від оксиду сірки (IV) було проведено їх дослідження у ерліфтному абсорбційному апараті.

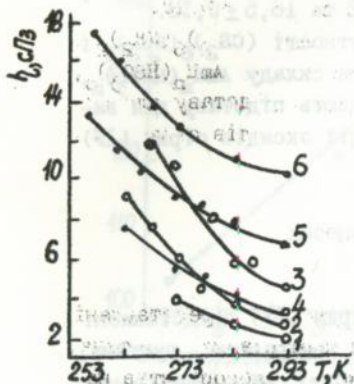


Рис.3. Залежність в'язкості сорбційної системи 1MTA-вода-гліцерин від температури.
 $C_{Г}$, %: 1,4 - 0; 2,5 - 10; 3,6 - 20;
 C_{1MTA} , %: о - 10; ● - 30.

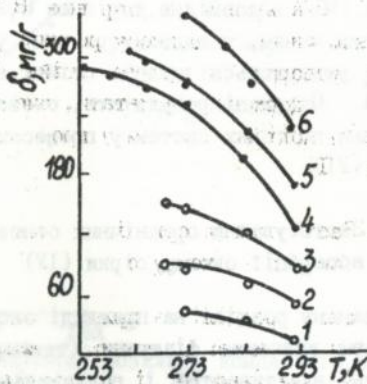


Рис.4. Залежність сорбційної ємності системи 1MTA-вода-гліцерин від температури.
 $C_{Г}$, %: 1,4 - 0; 3,6 - 10; 2,5 - 20;
 C_{1MTA} , %: о - 10; ● - 30.

Для досліджень були використані водні розчини з масовими частками гексаметилентетраміну 20% і гліцерину 10% і розчини із сталою концентрацією аміну 10% і змінною - гліцерину - 0-20% в інтервалі температур 20-50°C.

Ерліфтний апарат виготовлений із оргскла із такими розмірами ліфтової труби: висота 1,15 м, внутрішній діаметр $1,2 \cdot 10^{-2}$ м. Газ і рідина надходять у нижню частину апарату. У верхній частині ліфтової труби знаходиться сепаратор газорідинної суміші (ГРС), з якого виділений з ГРС абсорбент спрямовується на рециркуляцію. Принципова схема експериментальної установки наведена на рис.5.

У ході експерименту ерліфтний апарат працював у "пробковому" режимі, що характеризується виникненням ряду великих газових бульбашок Тейлора. Останні мають форму "кулі", що займає основну частину поперечного перерізу ліфтової труби, піднімаються догори практично рівномірно.

У ході експерименту при сталій витраті абсорбенту визначили середній газовміст ерліфтного апарату, фіктивні швидкості підйому газу і рідини в апараті, швидкості руху бульбашки Тейлора і підйому дрібних бульбашок у рідинній пробці, а також об'єму

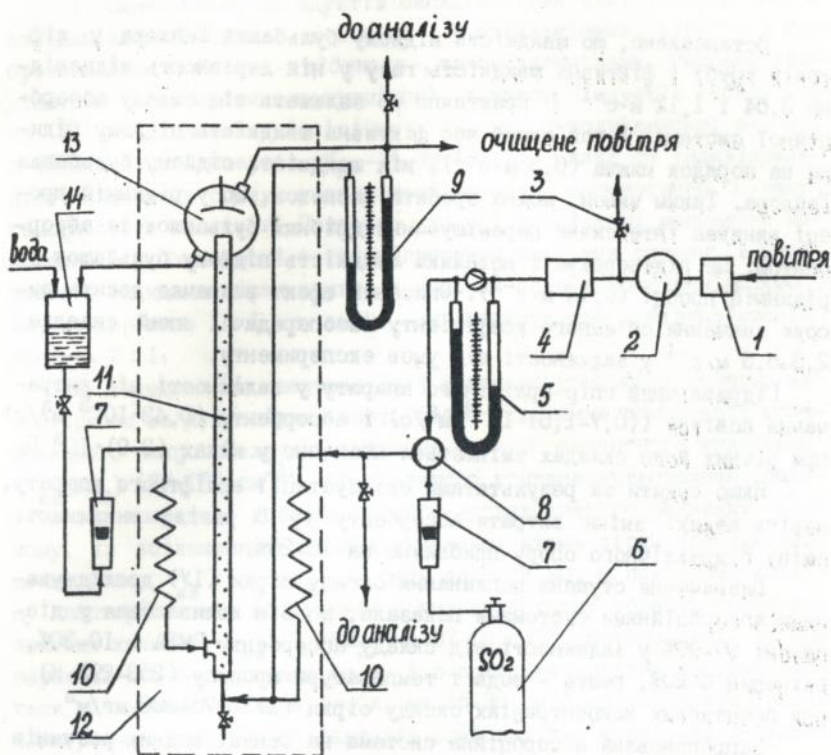


Рис.5. Принципова схема установки для вивчення сорбції оксиду сірки (IV) в ерліфтному апараті.

1 - компресор; 2 - ресівер; 3 - кран регулювання витрачання повітря; 4 - система очищення повітря; 5 - реометр; 6 - балон із оксидом сірки (IV); 7 - ротаметри; 8 - змішувач; 9 - дифманометр; 10 - теплообмінник; 11 - ерліфтний апарат; 12 - терmostатований об'єм; 13 - каплевідбійник; 14 - напорна емкість.

швидкість захоплення бульбашок Тейлора рідинної пробки і утримуючу здатність апарату за газовою фазою при температурі 20-50°C.

Встановлено, що швидкість підйому бульбашки Тейлора у ліфтовій трубі і фіктивна швидкість газу у ній дорівнюють відповідно $3,04$ і $1,12 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ і практично не залежать від складу абсорбційної системи. У той самий час фіктивна швидкість підйому рідини на порядок нижча ($0,3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$), ніж швидкість підйому бульбашки Тейлора. Таким чином, можна зробити висновок, що у рідинній пробці виникає інтенсивне перемішування дрібних бульбашок із абсорбентом. Це підтверджує і невелика швидкість підйому бульбашок у рідинній пробці ($0,12 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$). Описаний ефект визначає досить високе значення об'ємного коефіцієнту масопередачі, який складає $2,3-8,5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ у залежності від умов експерименту.

Гідрравлічний опір ерліфтного апарату у залежності від витрачання повітря ($(0,7-1,5) \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$) і абсорбенту ($0,43 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$) при різних його складах змінюється незначно у межах $(3-9) \cdot 10^3 \text{ Па}$.

Якщо судити за результатами експлуатації ерліфтного апарату, навіть великі зміни витрати абсорбенту (у 5 разів) викликають зміну гідрравлічного опору приблизно на 10-20%.

Визначення ступеня поглинання оксиду сірки (IV) досліджуваними абсорбційними системами показало, що він коливається у діапазоні 97-99% у залежності від складу абсорбенту ГМТА - 10-30%, гліцерин 0-20%, решта - вода і температури процесу (253-293 К) при початкових концентраціях оксиду сірки (IV) 170-800 мг/м³.

Запропонована абсорбційна система на основі водних розчинів ГМТА і гліцерину може застосовуватися на практиці для санітарної очистки повітря від оксиду сірки (IV) у ерліфтних апаратах тому, що ці розчини мають високу поглинальну ємність (до 400 мг $\text{SO}_2/\text{г}$ абсорбенту), можуть регенеруватися за допомогою лугів з метою їх повторного використання і мають досить низькі температури замерзання (від 270 до 252 К у залежності від складу). Останнє дозволяє проводити процес сорбції у зимових умовах без попереднього підігрівання абсорбенту. Так що застосування запропонованого способу уловлювання оксидів сірки, очевидно, дозволяє виконувати не лише екологічні, санітарно-гігієнічні, але і енерго- та ресурсозберігаючі задачі.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано 20 адуктів оксидів сірки (IV) і сірки (VI) з алкіламінами (н-бутил-, н-гексил-, н-октиламінами, діетил- і трибутиламінами; бензил-, дібензил-, трибензиламінами, гексаметилендіаміном і гексаметилентетраміном), а також 7 адуктів оксиду сірки (VI) з ариламінами (аніліном; о-, м-, п-толуїдинами; о-, м-, п-анізидинами) (інтервал $pK_a - 4,39-II, II$). Склад та індивідуальність виділених сполук установлені методами елементного і рентгенофазового аналізів. Показано, що усі досліджені моноаміни незалежно від основності і співвідношення вихідних реагентів утворюють з оксидами сірки адукти з мольним співвідношенням $SO_2(SO_3)$: Ам, що дорівнює 1:1, а аміни, що містять два і більше атомів азоту - 2:1.

2. Методом ІЧ спектроскопії доказано утворення донорно-акцепторного зв'язку сірка-азот, тобто утворення комплексів молекулярного типу. Величина зміщення полоси валентного коливання $\Delta\nu_{as}(NH_2)$ ($37-110\text{ см}^{-1}$), обумовленого комплексоутворенням, залежить від природи і довжини ланцюгу вуглеводневого радикалу. Причому, із збільшенням ступеня окислення атома сірки зростає зміщення полос ν_{as} і $\nu_s(NH_2)$. У ряду адуктів SO_3 з похідними аніліну спостерігається збільшення у низькочастотну область полос валентних коливань ν_{as} , $\nu_s(NH_2)$ на $37-78\text{ см}^{-1}$. Встановлено, що при переході від о-заміщених до м- і п-похідних аніліну спостерігається збільшення значень $\Delta\nu(CN)$ на $16-38\text{ см}^{-1}$, що відображає вплив електронних і стеричних факторів замісників у молекулах координуваних лігандів.

3. За даними термогравіметричного аналізу встановлені схеми термолізу синтезованих сполук. Як і слід було сподіватися адукти оксиду сірки (VI) з амінами мають більш високі значення температур початку термолізу, ніж комплекси оксиду сірки (IV), причому із збільшенням основності амінів підвищується термічна стійкість адуктів. Відхилення спостерігаються у випадку сполук SO_3 з о-похідними аніліну, очевидно, внаслідок впливу стеричних факторів, положення і обсягу метильної і метоксильної груп.

4. Методом калориметрії визначені теплоти утворення адуктів SO_2 з алкіламінами, що знаходяться в інтервалі $104,0-142,8\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Встановлено симбатний характер зміни величини pK_a амінів і теплот утворення відповідних сполук, а також температур початку розкладу і теплот їх утворення.

5. Спектрофотометричним методом зрушення рівноваги вивчена взаємодія оксиду сірки (IV) з гексаметилендіаміном і гексаметилентетраміном у водному середовищі. Встановлено, що склад продуктів взаємодії оксиду сірки (IV) з ГМДА у водних розчинах з мольним співвідношенням SO_2 : амін, що дорівнює 2:1, а із ГМТА - 4:1. Розраховані константи рівноваги реакції утворення асоціатів, значення яких ($\lg K_p = 8,2 \pm 0,12; 16,5 \pm 0,18$) свідчать про стійкість цих сполук.

6. Вивчені фізико-хімічні властивості системи гексаметилентетрамін - гліцерин - вода, встановлена її висока поглинальна ємність при достатньо низькій температурі замерзання.

Експериментально підтверджено ефективність сорбенту складу 10-30% ГМТА, 10-20% гліцерину, решта - вода при використанні для санітарної очистки повітря в абсорбційному апараті ерліфтного типу, що забезпечує високий ступінь поглинання оксиду сірки (IV) - 97-99% при початкових концентраціях SO_2 до 400 мг/м³.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ НАУКОВИХ РОБІТ

1. Гавриленко М.И., Никитин В.И., Болещук Л.С., Курандо С.В. Физико-химические свойства системы ГМТА - вода - глицерин // Изв. ВУЗов. Химия и хим.технология. - 1992. - Т.35, № 9. - С.35-39.
2. Эннан А.А., Курандо С.В. Аддукты оксида серы (VI) с анилином и его производными // Журн. неорг. хим. - 1994. - Т.39, № 4. - С.579-581.
3. Эннан А.А., Гавриленко М.И., Никитин В.И., Курандо С.В. Исследование абсорбции диоксида серы растворами гексаметилентетрамина, содержащими глицерин, в эрлифтном аппарате // Журн. прикл. хим. - 1993. - Т.66, № 10. - С.2383-2385.
4. Курандо С.В., Никитин В.И. Исследование процессов взаимодействия оксида серы (VI) с азотсодержащими органическими основаниями в неводных средах // Тез. докл. XIII Украинской конференции по неорганической химии. - Ужгород, 1992. - С.231.

Curando S.V. Coordinated compounds of sulphur (IV) and sulphur (VI) oxides with nitrogen containing organic bases.

The dissertation is submitted for an academic degree of Candidate of Chemical Sciences in speciality 02.00.23 - Protection of environment and the most efficient ways of use of natural resources. Physico-chemical Institute of Protection of Environment and Man, Ministry of Education and National Academy of Sciences of Ukraine, Odessa, 1995.

This work contains the summarized results of the author's investigation that deals with the formation, composition, and physico-chemical properties of complex compounds $SO_2 L$ and $SO_3 L$, where L - butyl-, hexyl-, octyl-, diethyl-, tributyl-, benzyl-, dibenzyl-, tribenzylamines; $SO_3 L_1$, where L_1 - aniline, o-, m-, p-toluidines and o-, m-, p-anisidines; $2SO_2 L_2$ and $2SO_3 L_2$, where L_2 - hexamethylene diamine (HMDA) and hexamethylene tetramine (HMTA). All named compounds were identified, their physico-chemical properties were studied with the help of the following methods: elemental and X-ray analyses, IR spectroscopy, spectrophotometry, thermogravimetry, and calorimetry. The dependence of displacement of the valent vibrations' regions of NH_2 in alkyl- and arylamines line were determined to depend on the origin and position of the substituents. The strength of donor-acceptor bonds was determined. It was shown that thermolysis of adducts may pass in two stages: the first stage is the stage of decomposition into initial components in case when the boiling point of amine is higher than the temperature of thermolysis. Constants of stability of associates of sulphur (IV) oxide with HMDA and HMTA in water solutions were calculated. It was shown that the use of absorbent (10-30% HMTA, 10-20% glycerol, the rest - water) in an airlifting apparatus let us achieve 97-99% degree of extraction of SO_2 and ensures sanitary purification of gas-air mixture even with initial concentration of SO_2 at the entry of the apparatus up to 400 mg/m^3 .

Курандо С.В. Координационные соединения оксидов серы (IV) и серы (VI) с азотсодержащими органическими основаниями.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.23 - Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека Минобразования и НАН Украины, Одесса, 1995.

В диссертационной работе представлены в обобщенном виде полученные автором данные об условиях образования, составе и физико-химических свойствах комплексных соединений $SO_2 \cdot L$ и $SO_3 \cdot L$, где L - бутил-, гексил-, октил-, диэтил-, трибутил-, бензил-, дибензил-, трибензиламины; $SO_3 \cdot L_I$, где L_I - анилин, о-, м-, п-толуидины, о-, м-, п-аницидины; $2SO_2 \cdot L_2$ и $2SO_3 \cdot L_2$, L_2 - гексаметилендиамин (ГМДА) и гексаметилентетрамин (ГМТА). Названные соединения идентифицированы; их физико-химические свойства изучены с привлечением методов элементного и рентгенофазового анализов, ИК спектроскопии, спектрофотометрии, термогравиметрии и калориметрии. В ряду алкил- и ариламинов установлены зависимости смещения полос валентных колебаний NH_2 -группы от природы и положения заместителей. Определена прочность донорно-акцепторных связей. Показано, что термоллиз аддуктов может проходить в две стадии, первая из которых относится к их разложению на исходные компоненты в случае, когда температура кипения амина превышает температуру термоллиза. Рассчитаны константы устойчивости ассоциатов оксида серы (IV) с ГМДА и ГМТА в водных растворах ($\lg K_p = 8,2 \pm 0,12$; $16,5 \pm 0,18$). Показано, что применение абсорбента (10-30% ГМТА, 10-20 % глицерина, остальное - вода) в эрлифтном аппарате позволяет достичь 97-99% степени извлечения SO_2 и обеспечить санитарную очистку ГВС даже при начальной концентрации SO_2 на входе в аппарат до $400 \text{ мг } SO_2/\text{м}^3$.

Ключові слова: оксид сірки (IV) та (VI), амін, поглинання, ерліфтний апарат.

Сдано в набор 24.10.95 г. Подписано к печати 25.10.95 г. Формат
60x84/16. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 48.

Отпечатано НПФ «Астропринт»
Тел.: (0482) 68-77-33, 22-64-84

46496

AB 33.480