

УДК 544.473

ОКИСЛЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ ВО ФТОРИДАХ НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ

© 2021 г. М. С. Иванова^{а, *}, Ю. В. Савицкая^б, М. В. Вишнецкая^б, К. О. Томский^а

^аФГАОУ ВО Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова в г. Мирном, Тихонова, 5, корп. 1, Мирный, 678170 Россия

^бФГАОУ ВО РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Ленинский просп., 65, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ims.06@mail.ru

Поступила в редакцию 07.12.2020 г.

После доработки 10.02.2021 г.

Принята к публикации 19.02.2021 г.

Установлено, что в водных растворах фторида натрия и суспензиях фторида кальция при комнатной температуре и атмосферном давлении протекают реакции окисления диоксида серы. Показано, что растворы NaF и CaF₂ можно многократно использовать после их регенерации кислородом воздуха.

Ключевые слова: молекулярный кислород, диоксид серы, фторид кальция, флюорит, растворы фторида кальция, фторид натрия

DOI: 10.31857/S0453881121040043

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что вещества, в состав которых входит фтор, широко используются в органическом синтезе как растворители в различных окислительных реакциях [1–3]. Применение фторсодержащих соединений в этом качестве становится возможным благодаря тому, что они могут растворять молекулярный кислород.

В работе [4] была продемонстрирована способность фторсодержащих веществ к довольно устойчивому комплексообразованию с молекулярным кислородом. В результате формирования комплекса изменяется электронная конфигурация молекулы кислорода до синглетного состояния, что, вероятно, и обуславливает его очень сильные окислительные свойства в соединениях фтора, а также прочность связи растворенного кислорода с этими молекулами.

В работах [5–7] нами было показано, что фторсодержащие системы, такие как перфтораны, растворы трифторуксусной кислоты (ТФК) и трифторацетаты (ТФА) непереходных металлов, не только растворяют молекулярный кислород, но и способны активировать его при стандартных условиях. Высокая реакционная способность кислорода обнаружена при взаимодействии с диоксидом серы, оксидом азота, диоксидом азота, монооксидом углерода, пропиленом, этиленом, алкилароматическими соединениями и др. [8, 9].

Активация молекулярного кислорода в качестве окислителя в таких реакциях является наиболее сложным этапом, поскольку при стандартных условиях кислород крайне затруднительно вступает в химические реакции. Из возможных промежуточных веществ, осуществляющих превращения, молекулярный кислород ¹O₂ в синглетной форме был исключен [10], потому что для появления такой формы кислорода требуется 112 кДж/моль. Кроме того, на основании квантово-химических расчетов было сделано заключение, что активация молекулярного кислорода в основном состоянии через образование такого высокореакционного интермедиата, как катион HO₂⁺, в водных растворах ТФК маловероятна. Активными промежуточными соединениями окислительных реакций различных субстратов молекулярным кислородом в среде трифторуксусной кислоты могут быть либо гидропероксидные радикалы, либо радикальные пары CF₃COO[•] + OOH[•] [5].

Необходимо отметить, что реакции окисления активной формой молекулярного кислорода органических и неорганических соединений в трифторуксусной кислоте проходят через стадию образования пероксосоединений, что было доказано качественными аналитическими реакциями и спектральными методами [11].

Однако все перечисленные фторсодержащие вещества (кроме перфторанов) хорошо растворяются в воде, что создает сложности при последующем разделении продуктов реакции. Поскольку остальные соединения экологически небезопас-

Сокращения и обозначения: ТФК — трифторуксусная кислота; ДФК — дифторуксусная кислота; ТФА — трифторацетат.

ны и имеют немалую цену, стоило сравнить окислительную активность фторида кальция (флюорита) с уже изученными фторсодержащими системами.

В России флюорит представлен внушительным списком месторождений. Одними из крупнейших по добыче флюорита являются Воскресенское и Пограничное месторождения в Хорольском районе Приморского края, разрабатывавшиеся ОАО “Ярославский горно-обогатительный комбинат”.

В настоящей работе исследована кинетика окисления SO_2 диоксигородом в растворах NaF и суспензиях CaF_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс окисления диоксида серы во фторидах кальция и натрия осуществляли при стандартных условиях ($P = 1$ атм и $T = 25^\circ\text{C}$). Исследования проводили с различными концентрациями солей, для изменения кислотности среды до pH 1.90–2.00 использовали разбавленные растворы соляной и уксусной кислот.

Установка для окисления SO_2 состояла из системы подачи диоксида серы, устройства для пропускания газа через систему с исследуемым фторидом. Для определения количества непрореагировавшего диоксида серы на выходе из системы его улавливали 0.0001 М раствором дихромата калия.

Диоксид серы получали при взаимодействии сульфата натрия с разбавленной соляной кисло-

той. Образующийся в результате реакции SO_2 пропускали через фториды натрия и кальция со скоростью равной 65 мл/мин. Из-за нерастворимости фторида кальция в воде диоксид серы барботировали через систему с магнитной мешалкой.

Момент выхода диоксида серы, не вступившего в реакцию, определяли качественной реакцией по изменению окраски раствора бихромата калия. Для измерения концентрации бихромата калия использовали халькогенидный хромселективный электрод и хлорсеребряный электрод на анализаторе Эксперт-001 (ООО “Эконики-Эксперт”, Россия). Количественное содержание сульфат-иона измеряли методом потенциометрического титрования на анализаторе Эксперт-001 с помощью ионоселективного электрода ЭЛИТ-081 (“Новолаб”, Россия) путем осаждения сульфата бария. Для этого из реактора отбирали 5–20 мл раствора, величину кислотности среды доводили до 4 и нагревали при 50°C в течение 20–40 мин. Нагревание было необходимо для разрушения пероксокомплексов сульфат-иона, которые препятствуют осаждению BaSO_4 . Пероксосоединения образуются при взаимодействии активного кислорода с диоксидом серы, что было установлено методом ИК-спектроскопии [11]. Анализ содержимого барботера показал полное отсутствие S(IV) в растворе и присутствие S(VI) , количество которой почти полностью совпадало с количеством поглощенного SO_2 , т.е. поглощенный SO_2 количественно превращался в сульфат-ион.

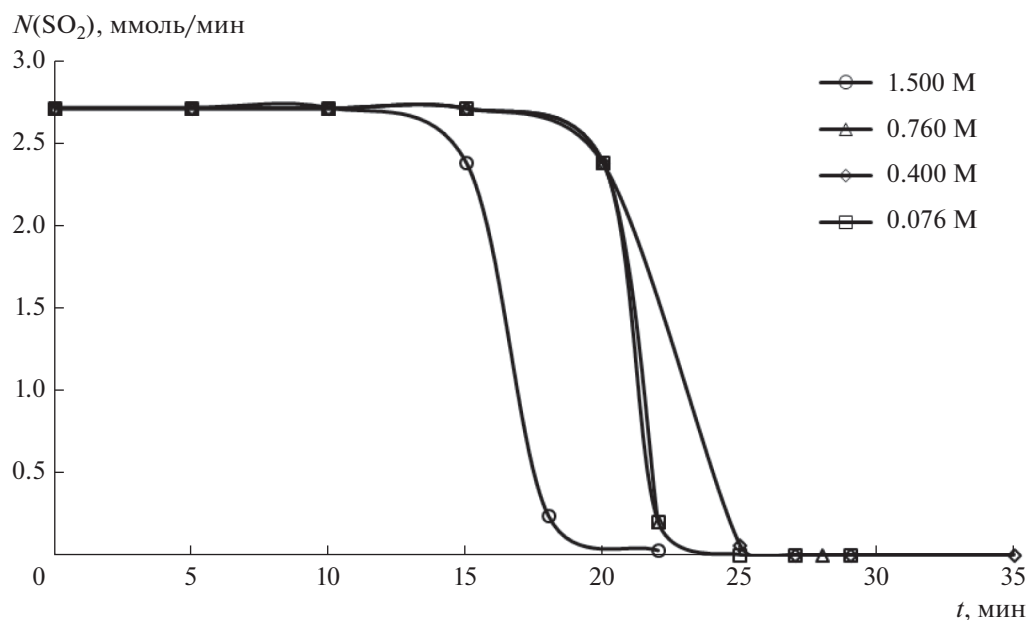


Рис. 1. Зависимости скорости поглощения SO_2 водными суспензиями CaF_2 от времени при различных концентрациях растворов CaF_2 (скорость подачи 65 мл/мин SO_2).

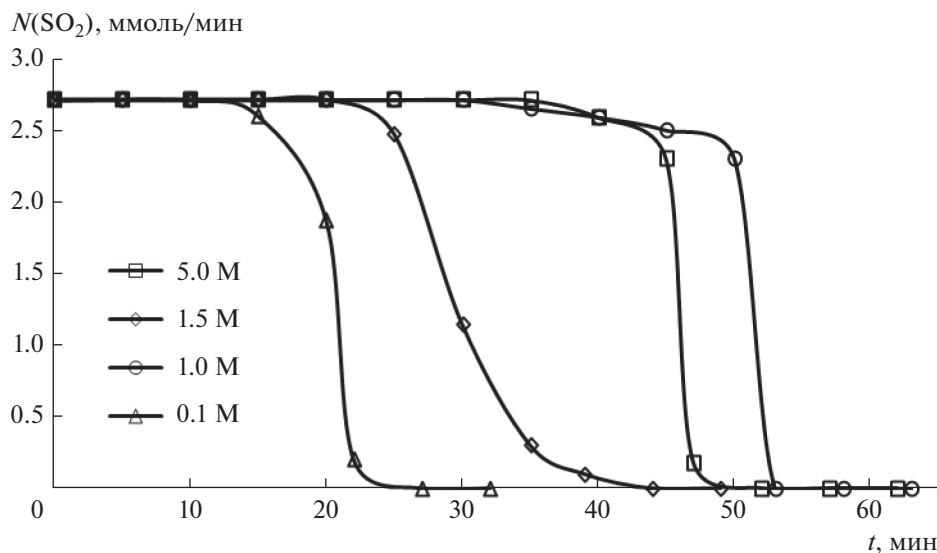


Рис. 2. Зависимости скорости поглощения SO_2 водными растворами NaF от времени при различных концентрациях растворов NaF (скорость подачи 65 мл/мин SO_2).

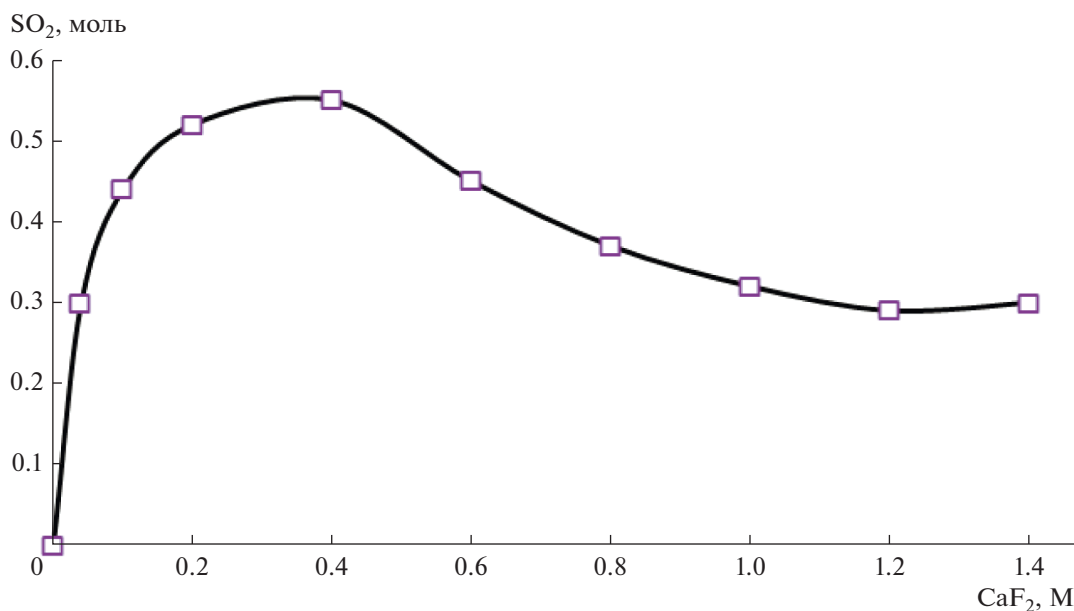


Рис. 3. Зависимость количества окисленного SO_2 от концентрации CaF_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные, полученные в результате проведенных экспериментов по пропусканию диоксида серы через системы, содержащие суспензии фторида кальция и растворы фторида натрия, представлены на рис. 1 и 2. Как видно из рисунков, в начальный период времени диоксид серы поглощается полностью, так как скорости сорбции соответствуют скорости подачи SO_2 в системы. Для

систем с различными концентрациями фторида кальция полное поглощение диоксида серы происходит в течение 15–22 мин, а для систем с фторидом натрия – в течение 15–47 мин.

Полученные результаты свидетельствуют о практически мгновенном поглощении диоксида серы сразу после начала эксперимента.

Площадь под кривыми зависимостей скорости поглощения SO_2 от времени численно равна ко-

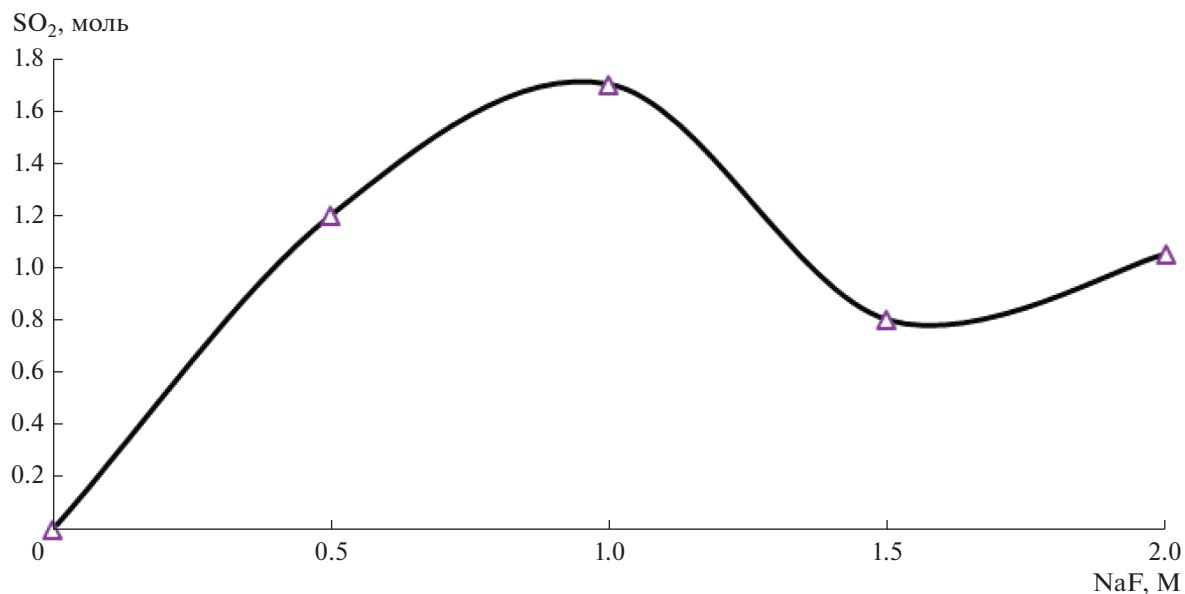


Рис. 4. Зависимость количества окисленного SO₂ от концентрации NaF.

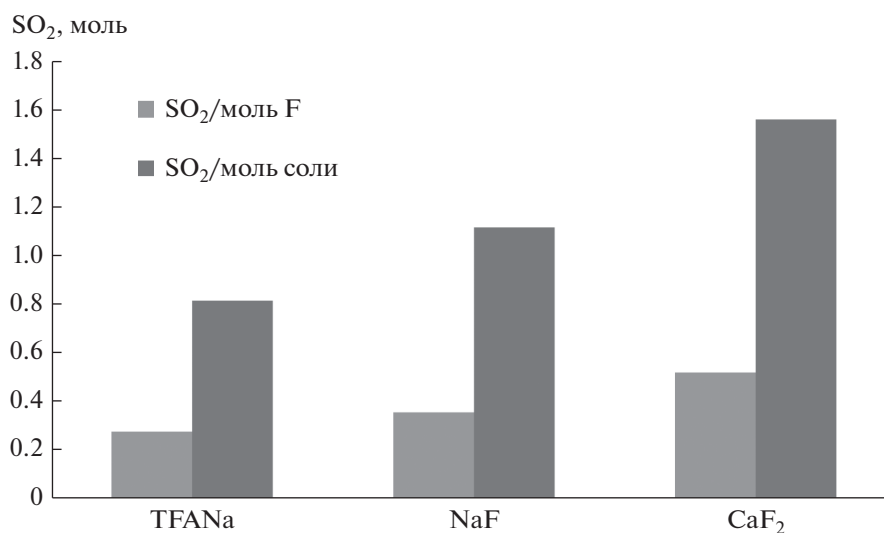


Рис. 5. Зависимость количества окисленного диоксида серы в расчете на моль F и на моль соли.

личеству поглощенного и окисленного SO₂ при данной концентрации растворов/суспензий.

Ранее в работе [6] была показана возможность многократного использования фторсодержащих соединений, таких как трифторуксусная кислота и трифторацетаты, путем их регенерации кислородом воздуха. Подобная возможность повторного применения была исследована и для фторидов. Для этого через системы, содержащие фториды натрия и кальция, сначала пропускали диоксид серы до полного их насыщения, а затем в течение часа — кислород воздуха. В результате проведен-

ных операций способности фторидов к окислению восстанавливались в полной мере.

На основании кинетических данных (рис. 1 и 2) были получены зависимости количества окисленного SO₂ от концентраций CaF₂ и NaF (рис. 3 и 4 соответственно). Вид кривой на рис. 4 можно объяснить с помощью концепции ионных тройников [12]. При незначительных концентрациях NaF в растворе содержатся только молекулы электролита и соответствующие им простые ионы. С увеличением содержания фторида натрия в растворе электропроводность получившейся си-

стемы снижается, т.к. равновесие между ионами и молекулами смещается в сторону ионных пар. По мере дальнейшего роста концентрации NaF становится возможным образование ионных тройников, и электропроводность начинает повышаться за счет их прямого участия в переносе тока.

Из данных зависимостей количества окисленного SO_2 с помощью трифторацетата натрия [13], фторидов кальция (рис. 3) и натрия (рис. 4) видно, что максимальное его количество может быть окислено в 1 М растворе фторида натрия (рис. 4).

Однако количества окисленного диоксида серы в расчете на моль фтора и на моль соли оказались максимальными в случае использования суспензии фторида кальция (рис. 5), превышая на 28 и 30% соответствующие показатели, полученные при применении раствора фторида калия. В случае трифторацетата натрия отличия были еще более существенными.

Следует сказать, что в уксусной кислоте при таком же значении pH (1.8–2.00) окисления SO_2 не наблюдалось. В дифторуксусной кислоте (ДФК) количество окисленного SO_2 в расчете на моль кислоты было в 1.6–1.8 раза меньше, чем в ТФК той же концентрации и при том же значении величины pH; количества окисленного SO_2 в расчете на моль фтора практически совпали [13].

Из-за растворимости в воде трифторацетата и фторида натрия последующее разделение образующихся продуктов реакции имеет определенные сложности. В случае использования гетерогенной системы с фторидом кальция этот процесс осуществить гораздо проще. К тому же, чередуя стадии насыщения CaF_2 кислородом воздуха и окисления диоксида серы, можно окислить практически неограниченное его количество.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных показал, что растворы фторидов натрия и кальция способны растворять и активировать молекулярный кислород, что позволяет использовать его для окисления диоксида серы при стандартных условиях. С учетом того, что по окислительным свойствам суспензия фторида кальция (основа флюорита) не уступает ТФА, трифторацетатам и NaF, а гетерогенность системы позволяет значительно упростить процесс выделения продукта, а также того, что в России флюорит представлен внушительным списком месторождений, его практическое применение вполне возможно.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Масоуд С.М., Акмалов Т.Р., Артюшин О.И., Бруно К., Осипов С.Н. // Изв. АН. Серия хим. 2017. № 9. С. 1601.
2. Шокова Э.А., Тафеенко В.А., Ковалев В.В. // Журн. орг. химии. 2020. Т. 56. № 10. С. 1605.
3. Гехман А.Е., Столяров И.П., Ершова Н.В., Моисеева Н.И., Моисеев И.И. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 1. С. 45. (Gekhman A.E., Stolyarov I.P., Ershova N.V., Moiseev I.I., Moiseeva N.I. // Kinet. Catal. 2004. V. 45. № 1. P. 40.)
4. Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 2. С. 195.
5. Вишнецкая М.В., Иванова М.С., Солкан В.Н., Жидомиров Г.М., Мельников М.Я. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 5. С. 990. (Vishnetskaya M.V., Ivanova M.S., Solkan V.N., Zhidomirov G.M., Melnikov M.Y. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 5. P. 889.)
6. Вишнецкая М.В., Иванова М.С., Свичкарев О.М., Будынина Е.М., Мельников М.Я. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 5. С. 756. (Vishnetskaya M.V., Ivanova M.S., Svichkarev O.M., Budynina E.M., Mel'nikov M.Y. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 5. P. 742.)
7. Вишнецкая М.В., Мельников М.Я. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 9. С. 1434. (Vishnetskaya M.V., Mel'nikov M.Y. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 9. P. 1909.)
8. Вишнецкая М.В., Якимова И.Ю., Сидоренкова И.А. // Журн. физ. химии. 2006. № 2. С. 236. (Vishnetskaya M.V., Yakimova I.Yu., Sidorenkova I.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2006. V. 80. № 2. P. 173.)
9. Вишнецкая М.В., Якимова И.Ю., Сидоренкова И.А. // Журн. физ. химии, 2006. № 2. С. 239. (Vishnetskaya M.V., Yakimova I.Yu., Sidorenkova I.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2006. V. 80. № 2. P. 176.)
10. Солкан В.Н., Жидомиров Г.М., Мельников М.Я. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 10. С. 14.
11. Скреплева И.Ю., Волошенко Г.И., Либрович Н.Б., Майоров В.Д., Вишнецкая М.В., Мельников М.Я. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 281. (Skrepleva I.Y., Voloshenko G.I., Librovich N.B., Maiorov V.D., Vishnetskaya M.V. // Moscow University Chem. Bull. 2011. V. 66. № 4. P. 232.)
12. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Москва: Высшая школа, 1975. 568 с.
13. Вишнецкая М.В., Савицкая Ю.В., Скреплева И.Ю. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2010. № 1. С. 32. (Vishnetskaya M.V., Savickaya Ju.V., Skrepleva I.Ju. // Zashhita okruzhajushhej sredy v neftegazovom komplekse. 2010. № 1. P. 32.)

Oxidation of Sulfur Dioxide in Sodium and Calcium Fluoride

M. S. Ivanova^{1, *}, Y. V. Savitskaya², M. V. Vishnetskaya², and K. O. Tomskii¹

¹*Mirny Polytechnic Institute (Branch) of North-Eastern Federal University, Tikhonov street 5, building 1, Mirny, 678170 Russia*

²*Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Leninsky prosp., 65, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: ims.06@mail.ru*

It was found that in aqueous solutions of sodium fluoride and suspensions of calcium fluoride at room temperature and atmospheric pressure, sulfur dioxide oxidation reactions take place. It has been shown that solutions of NaF and CaF₂ can be reused for their regeneration with atmospheric oxygen.

Keywords: molecular oxygen, sulfur dioxide, calcium fluoride, fluorite, calcium fluoride solutions, sodium fluoride