

УДК 661:21.243.281+621.926.47

DOI: 10.15372/KhUR20170411

Механохимический синтез пентагидрата тиосульфата натрия

Ф. Х. УРАКАЕВ

*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия**E-mail: urakaev@igm.nsc.ru*

(Поступила 08.04.17)

Аннотация

Механической активацией суспензии сульфита натрия (Na_2SO_3) и серы (S) в шаровой планетарной мельнице впервые осуществлен механохимический синтез пентагидрата тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). С применением методов йодометрического титрования, рентгенофазового и термического анализа установлено, что при относительно мягких и непродолжительных условиях механической активации степень протекания реакции $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в растворе-суспензии составляет почти 95 %.

Ключевые слова: сера, сульфит натрия, раствор, суспензия, механическая активация, синтез, пентагидрат тиосульфата натрия

ВВЕДЕНИЕ

Впервые монодисперсные сферические наночастицы серы (наносера [1]) были синтезированы из подкисленных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в [2–4]. Широкий спектр полученных размеров, фаз и областей применения наносеры [4–10], основанных на ряде ее уникальных свойств [11]: бактерицидные, противовирусные и противоопухолевые в медицине и биотехнологиях; пестицидные и фунгицидные в сельском хозяйстве; гидрофобные в строительстве; каталитические и аналитические в физикохимии; электрохимические в энергетике.

Актуальность получения наносеры из тиосульфатов растет в свете необходимости решения экологических проблем [12–15] и вопросов утилизации техногенной серы [15–18] в местах нефтегазовых месторождений и их переработки. Эти проблемы присущи и нефтегазовому комплексу Республики Казахстан [19, 20].

Известно много патентов по получению тиосульфатов аммония и щелочных металлов, в том числе и пентагидрата тиосульфата на-

трия, реакцией элементарной серы с растворами соответствующих сульфитов с применением различных добавок и вариациями температуры проведения процесса [21–27].

Однако ни в одном из известных способов не привлекаются методы механохимии, предполагающие применение различных механохимических реакторов (МР) для механической активации (МА) разнообразных твердофазных химических процессов, в том числе и с использованием газов и жидкостей. Как правило, в качестве МР рассматриваются различные измельчительные устройства. В частности, широкое применение находят шаровые планетарные мельницы [4, 28, 29].

В настоящей работе впервые предлагается новый механохимический способ получения пентагидрата тиосульфата натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения МА применялась двухбаранная планетарная мельница “Активатор-

2SL” (ООО Машиностроительный завод “Активатор”, Новосибирск). Основные характеристики мельницы: регулируемые частоты вращения водила в интервале $\omega = 100\text{--}1500\text{ мин}^{-1}$, соответствующего оппозитного вращения барабанов $-1.5\omega = 150\text{--}1500\text{ мин}^{-1}$; мощность двигателя 2.2 кВт.

В качестве механохимических реакторов для механосинтеза $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ выбраны следующие фурнитуры (балансировка барабанов осуществлялась соответствующей шаровой загрузкой, диаметр шаров во всех случаях равен 1 см):

(1) Стальной барабан вместимостью 250 мл и комбинированная шаровая загрузка из нитрида кремния (30 шт.) и карбида вольфрама (20 шт.).

(2) Барабан из нитрида кремния вместимостью 80 мл и шаровая загрузка из карбида вольфрама в количестве 30 шт. (твердость фурнитуры 9 по Моосу).

Такой выбор минимизировал коррозию фурнитуры в растворе.

Для реакции $\text{S(тв)} + \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{р-р}) \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{р-р})$ в суспензии серы (квалификация “ос. ч.”, ТУ 6-09-2546-77) приготовлен водный раствор сульфита натрия (“х. ч.”, ГОСТ 195-77) с концентрацией 16.8 г на 100 мл раствора (растворимость Na_2SO_3 при 20 °С составляет 20.8 г/100 мл), 150 мл которого вводилось в реактор (1) и 30 мл в реактор (2) с эквиво-

лярными количествами S: 6.41 г в барабан (1) и 1.28 г – в реактор (2). $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ устойчив только в щелочных растворах, поэтому в реакторы дополнительно вносили 25 % раствор аммиака: 15 мл в барабан (1) и 5 мл в (2).

Механическую активацию суспензий проводили в течение 35 мин при $\omega = 350\text{ мин}^{-1}$. Полученные суспензии фильтровали, а фильтраты подвергали стандартной процедуре кристаллизации. Осушенные твердые фазы помещали в герметичные ампулы.

Пробы полученных образцов изучали методами рентгенофазового (РФА) и термического анализа (термогравиметрия, ТГ, и дифференциальная сканирующая калориметрия, ДСК), а также йодометрическим титрованием (широко применяемый метод для количественного определения тиосульфат-иона в растворах [30]).

Данные РФА образцов получены на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS) с применением медного излучения с монохроматором. Режим съемки образца: напряжение 40 кВ при силе тока 40 мА; шаг сканирования $2\theta = 0.02^\circ$; время информации в точке при этом шаге 1 с. Обработку данных РФА проводили с использованием программ EVA.exe и PCPDFWIN с базой данных PDF-2.

Термический анализ (ТГ и ДСК) образцов проводили в атмосфере азота на приборе

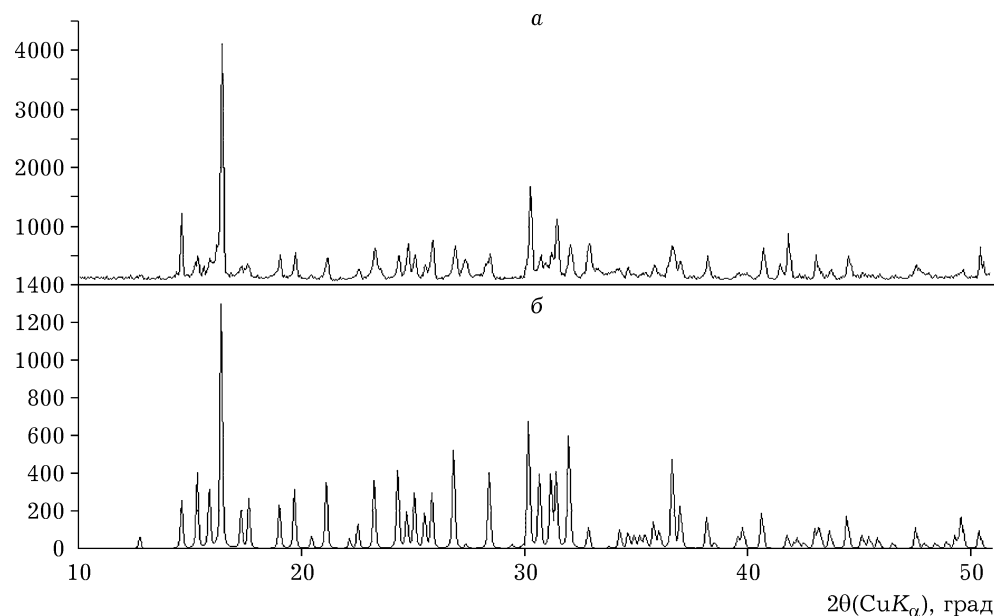


Рис. 1. Результаты РФА продукта кристаллизации фильтрата из барабана (1) (а) в соотнесении с эталоном $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PDF 31-1325) (б).

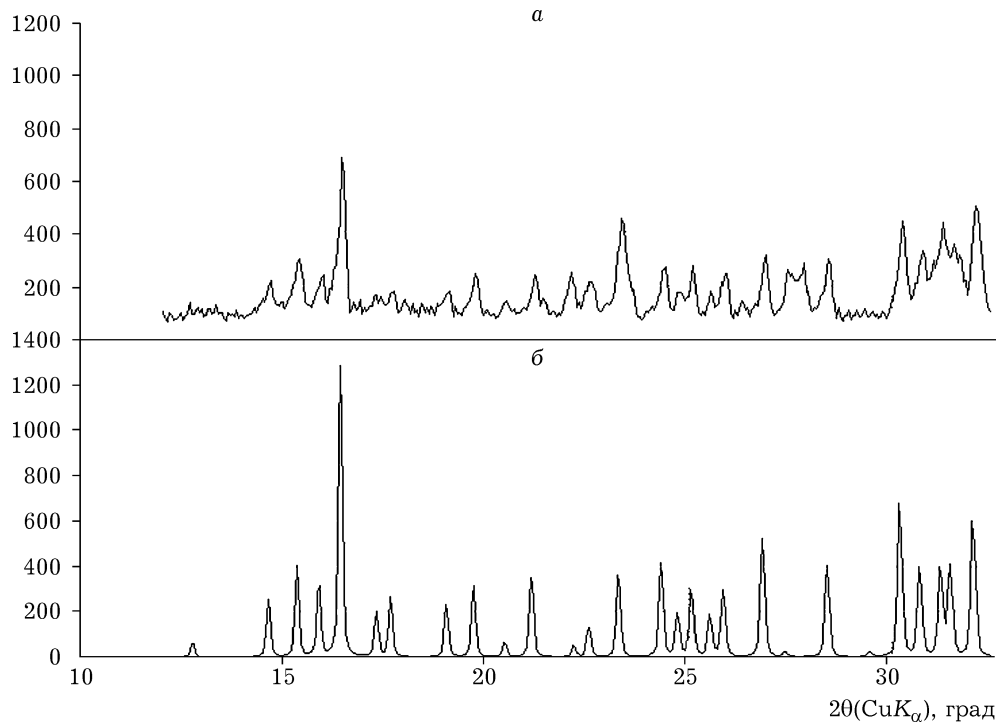


Рис. 2. Результаты РФА продукта кристаллизации фильтрата из барабана (2) (а) в соотношении с эталоном $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PDF 31-1325) (б).

Netzsch 449F3A-0372M до 1000 °С при скорости нагрева 10 °С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 приведены данные РФА полученных из фильтратов твердых фаз, соотношенные с эталонным образцом – пентагидратом тиосульфата натрия [31]. Видно, что практически единственная фаза образцов – это соединение, соответствующее $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Уширение линий продукта (см. рис. 2, а) обусловлено образованием нанокристаллов в процессе подготовки проб для РФА путем растирания в предварительно подогретой агатовой ступке (кристаллизация из тончайших слоев [32] насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и потеря кристаллизационной воды, рис. 3, б). Это в значительно меньшей степени характерно для линий образца на рис. 1, а, поскольку проба готовилась из предварительно высушенных кристаллов, полученных из фильтрата реактора (1).

Эти данные подтверждаются также результатами термического анализа (рис. 3): кривые (1, 2) на рис. 3, а принадлежат пентагидрату

тиосульфата натрия из фиксанала и полученному образцу из реактора (1); кривые на рис. 3, б – образцу тиосульфата натрия из реактора (2). Судя по кривым ТГ/ДСК, речь идет об одном соединении (тиосульфате натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) – с разной степенью потери кристаллизационной воды относительно эталонного образца $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [33, 34] в процессе их подготовки для проведения измерений. Для образца из реактора (1) эта величина составляет $(34.11-29.43)/34.11 = 13.72\%$, что соответствует составу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4.314\text{H}_2\text{O}$, а для образца из реактора (2) – $(34.11-8.56)/34.11 = 74.90\%$, или составу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 1.255\text{H}_2\text{O}$. Видно также, что при температуре выше 450 °С имеет место и вторая стадия потери массы, связанная с разложением тиосульфата натрия.

По гравиметрическим данным выход $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из реакторов превышает 90%: для реактора (1) он составил 96.6%, а для реактора (2) – 93.8%.

Определенное йодометрическим титрованием содержание $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в растворах полученных образцов кристаллических фаз составило не менее 98%.

Отметим, что представленный метод синтеза пентагидрата тиосульфата натрия бли-

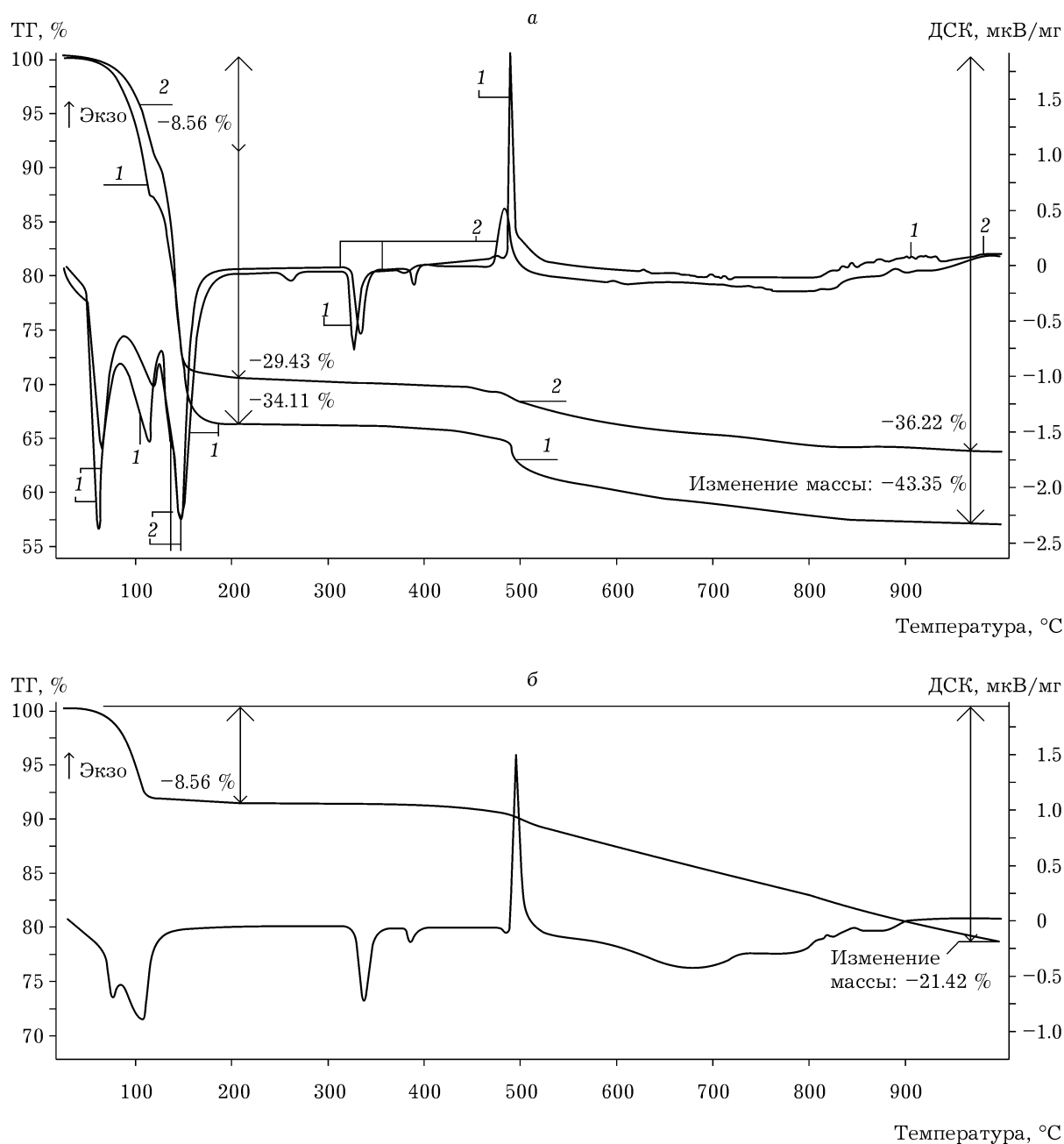


Рис. 3. Кривые ТГ/ДСК образцов твердых фаз: а – для эталона пентагидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (кривая 1) и образца из фильтрата барабана (1), соответствующего составу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4.3\text{H}_2\text{O}$ (2); б – для образца из фильтрата барабана (2) (соответствует составу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$).

зок к таковому для безводного тиосульфата натрия [35], но в технологическом аспекте более реализуем на практике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен способ получения пентагидрата тиосульфата натрия, включающий вза-

имодействие элементарной серы с раствором сульфита натрия в присутствии аммиака, фильтрование суспензии и кристаллизацию целевого продукта. Процесс проводится механической активацией серы в шаровой планетарной мельнице “Активатор-2SL” при частоте вращения водила не менее 350 мин^{-1} и продолжительности не менее 35 мин.

Работа выполнена при поддержке научно-технической программы 0130/ПЦФ-14 Республики Казахстан и РФФИ (проект 15-05-03980А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Kumar R., Nair K. K., Alam M. I., Gogoi R., Singh P. K., Srivastava C., Yadav S., Gopal M., Chaudhary S. R., Pradhan S., Goswami A. // *Current Sci.* 2011. Vol. 100, No. 10. P. 1542–1546.
- 2 La Mer V. K. // *Industrial and Engineering Chemistry.* 1952. Vol. 44, No. 6. P. 1270–1277.
- 3 Urakaev F. Kh. // *Int. J. Computational Materials Science and Surface Engineering.* 2011. Vol. 4, No. 1. P. 69–86.
- 4 Urakaev F. Kh. // *Mendeleev Commun.* 2005. Vol. 15, No. 3. P. 106–111.
- 5 Roy Choudhury S., Goswami A. // *J. Appl. Microbiol.* 2013. Vol. 114, No. 1. P. 1–10.
- 6 Suleiman M., Ali A. A., Hussein A., Hammouti B., Hadda T. B., Warad I. // *J. Materials and Environmental Science.* 2013. Vol. 4, No. 6. P. 1029–1033.
- 7 Массалимов И. А., Хусаинов А. Н., Зайнитдинова Р. М., Мусавирова Л. Р., Зарипова Л. Р., Мустафин А. Г. // *Журн. прикл. химии.* 2014. Т. 87, № 6. С. 705–710.
- 8 Bura-Nakić E., Marguš M., Jurašin D., Milanović, I., Ciglencić-Jušić I. // *Geochem. Transactions.* 2015. Vol. 16, No. 1. P. 1–9.
- 9 Suleiman M., Al-Masri M., Al Ali A., Aref D., Hussein A., Saadeddin I., Warad I. // *J. Mater. and Environ. Sci.* 2015. Vol. 6, No. 2. P. 513–518.
- 10 Massalimov I., Medvedev Yu., Urakaev F., Ahmed I. S. A., Burkitbayev M., Uralbekov B. // *Am.-Euras. J. Agricultural and Environmental Sciences.* 2016. Vol. 16, No. 4. P. 652–662.
- 11 Уракаев Ф. Х., Булавченко А. И., Уралбеков Б. М., Массалимов И. А., Татыкаев Б. Б., Болатов А. К., Джарлыкасымова Д. Н., Буркитбаев М. М. // *Коллоидный журнал.* 2016. Т. 78, № 2. С. 193–202.
- 12 Hariz I. B., Ayni F. A., Monser L. // *Water Sci. and Technol.* 2014. Vol. 70, No. 8. P. 1376–1382.
- 13 Reid M. L., Warren L. A. // *J. Environ. Management.* 2016. Vol. 166, January 15. P. 321–329.
- 14 Small C. C., Cho S., Hashisho Z., Ulrich A. C. // *J. Petroleum Science and Engineering.* 2015. Vol. 127, March 01. P. 490–501.
- 15 Andersson J. T. // *Chemie in Unserer Zeit.* 2005. Vol. 39, No. 2. P. 116–120.
- 16 Gangwal S. K. // *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing.* 2011. P. 317–360 (Book Chapter).
- 17 Pasel J., Peters R. // *Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology.* 2012. Vol. 2, 26 April. P. 1011–1044 (Book Chapter).
- 18 Song C., Ma X. // *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies.* 2009, 30 November. P. 219–310 (Book Chapter).
- 19 Соломин В. А., Бишимбаева Г. К., Ляпунов В. В., Жумабекова С. О., Джусипбеков У. Ж., Умбетова Ш. М., Джахметов Е. А. // *Журн. прикл. химии.* 2003. Т. 76, № 10. С. 1729–1731.
- 20 Бишимбаева Г. К., Умбетова Ш. М., Саптаев Д. Т. // *Вестн. КазНТУ. Хим.-металлург. науки.* 2015. № 4 (110). С. 529–535.
- 21 US Pat. No. 1854762, 1932.
- 22 US Pat. No. 2412607, 1946.
- 23 US Pat. No. 2763531, 1956.
- 24 Donaldson G. W., Johnston F. J. // *J. Phys. Chem.* 1969. Vol. 73, No. 6. P. 2064–2068.
- 25 А. с. СССР № 1284942, 1987.
- 26 А. с. СССР № 1279954, 1986.
- 27 А. с. СССР № 945065, 1982.
- 28 Urakaev F. Kh. // *Int. J. Mineral Proc.* 2009. Vol. 92, No. 1–2. P. 58–66.
- 29 Urakaev F. Kh., Boldyrev V. V. // *Powder Technology.* 2000. Vol. 107, No. 1–2. P. 93–107.
- 30 *Химическая энциклопедия / Под ред. И. Л. Кнунянца. Т. 2 (Даф-Мед). М.: Сов. энциклопедия, 1990. 671 с.*
- 31 Uraz A. A., Armagan N. // *Acta Crystallographica.* 1977. Vol. B33, No. 5. P. 1396–1399.
- 32 Urakaev F. Kh., Boldyrev V. V. // *Powder Technology.* 2000. Vol. 107, No. 3. P. 197–206.
- 33 Erdey L., Simon J., Gál, S., Liptay, G. // *Talanta.* 1966. Vol. 13, No. 1. P. 67–80.
- 34 Jaszczak-Figiel B., Gontarz Z. // *J. Thermal Analysis and Calorimetry.* 2009. Vol. 96, No. 1. P. 147–154.
- 35 Джарлыкасымова Д. Н., Буркитбаев М. М., Галиева П. А., Уралбеков Б. М., Уракаев Ф. Х. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 2. С. 225–228.

