

черных щелоков сульфатно-целлюлозного производства // ЖПХ.— 1965.— Т. 38, вып. 3.— С. 650—657. [5]. Шталь Э. Хроматография в тонких слоях.— М.: Мир, 1965.— 508 с.

Поступила 24 августа 1987 г.

УДК 546.224 : [541.134.5 + 541.132.3]

МЕХАНИЗМ АВТООКИСЛЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СУЛЬФИТА И ПИРОСУЛЬФИТА НАТРИЯ

К. Г. БОГОЛИЦЫН, Л. В. ГУСАКОВ, Л. Н. ПАРФЕНОВА, О. П. ОРЛОВА

Архангельский лесотехнический институт

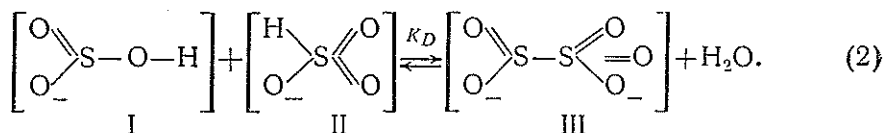
Водные растворы сернистой кислоты и ее солей — основа варочных растворов сульфит-целлюлозного производства. Независимо от рН при хранении в герметически закрытых сосудах в темноте и на холоду они практически не изменяют своего состава в течение весьма длительного времени. Однако в присутствии даже незначительных примесей стабильность растворов нарушается, при этом растворенный в воде кислород оказывает автокаталитическое воздействие на процессы окисления [12, 13]. Последние также ускоряются под воздействием световой и тепловой энергии.

Механизм превращения сернистой кислоты и ее солей в водном растворе до сих пор остается предметом многочисленных исследований. В водном растворе сульфита натрия наблюдается процесс протонирования сульфит-иона, который зависит от рН раствора и его температуры:

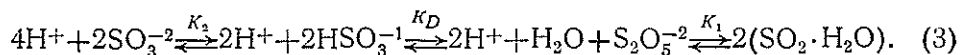


где $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ [7].

Следовательно, водный раствор Na_2SO_3 правильнее считать сульфит-бисульфитным. В соответствии с работами [11, 14, 15] бисульфит-ион в водном растворе присутствует в виде двух таутомерных форм (I и II), взаимодействие которых приводит к образованию пиросульфит-иона (форма III):

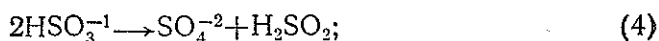


При реализации процесса по данной схеме постулируется образование связи S—S с сохранением степеней окисления атомов серы +4 и +6. Итак, в водных растворах оксисоединений серы реализуются ион-молекулярные равновесия:



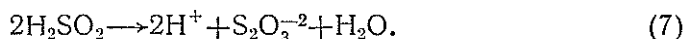
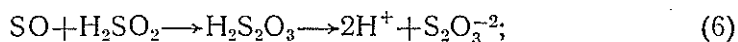
Наряду с этими основными ион-молекулярными превращениями в реальных растворах протекают реакции диспропорционирования, каталитического окисления и автоокисления.

В работе [16] рассматриваются возможности следующих превращений бисульфит- и пиросульфит-ионов в водных растворах:

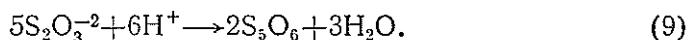
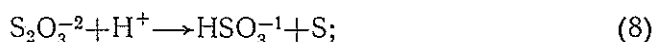




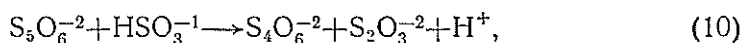
с образованием неустойчивых сульфоксида и сульфоксиловой кислоты, которые можно рассматривать как промежуточные соединения (активированный комплекс), образующиеся как при окислении сульфит-ионов, так и пиросульфит-анионов и переходящие затем в устойчивую гидратную форму — тиосерную кислоту — по уравнению:



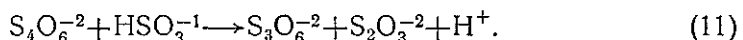
Ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ неустойчивы в присутствии ионов водорода



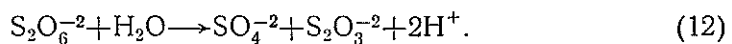
В присутствии бисульфит-ионов сернистой кислоты пентатионат-ионы нестабильны [9, 10, 16] и превращаются в тетраатионат ионы



а при более высоких температурах процесс идет еще глубже

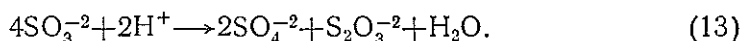


Полученная тритионовая кислота претерпевает довольно быстрое окисление

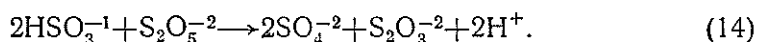
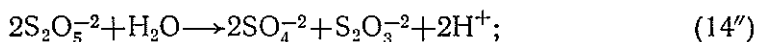
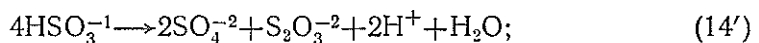


Следовательно, конечные продукты окисления водных растворов сульфита и пиросульфита натрия — сульфат и тиосульфат-ионы.

Анализ приведенных выше схем окислительно-восстановительных реакций показывает, что суммарную реакцию окисления сульфит-иона, с учетом уравнений (1), (4) и (17), можно представить в виде:



Для водных растворов пиросульфита, принимая во внимание наличие двух равновесных форм бисульфит-иона, процесс автоокисления, с учетом уравнений (2), (4), (5), (6), можно описать реакциями (14') и (14''), а также суммарным процессом (14):



Используя данные работ [3—5], рассчитывали значения стандартных изменений изобарно-изотермического потенциала реакций (13) — 300,56 кДж/моль, (14') — 134,77, (14'') — 710,47 и (14) — 163,03 кДж/моль. Полученные результаты свидетельствуют о возможности принципиального осуществления рассматриваемых процессов.

Для исследования механизма процесса автоокисления нами была изучена стабильность водных растворов сульфита и пиросульфита натрия в атмосфере инертного газа путем определения содержания сульфат-ионов в растворах в качестве конечного стабильного продукта реакции окисления. Растворы с концентрацией $2,809 \cdot 10^{-3}$ мольных долей растворяемого вещества на моль раствора (2 %-ный раствор сульфита

и 3 %-ный раствор пиросульфита натрия готовили из препаратов солей марки ЧДА на предварительно продутом аргоном бидистилляте). Потенциометрические определения проводили на рН-метре рН 121 в герметичной термостатируемой ячейке, снабженной системой подачи инертного газа и электродной парой измерительный (стеклянный ЭСЛ-63-07, платиновый ЭПВ-1) — вспомогательный (хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ) полуэлемент.

Содержание сульфат-ионов в исследуемых растворах определяли весовым методом по стандартной методике [2]. Пробы для анализа отбирали с помощью микрошприца из измерительной ячейки через дозатор, снабженный силиконовой мембраной, через 0,5; 1,5; 2,5 и 3,5 ч с момента приготовления раствора. Средняя погрешность параллельных определений сульфат-ионов в образцах не превышала 1,43 %. Исследование проводили при температурах 298, 313, 328, 343 и 358 К. Температуру фиксировали с точностью 0,1 °С.

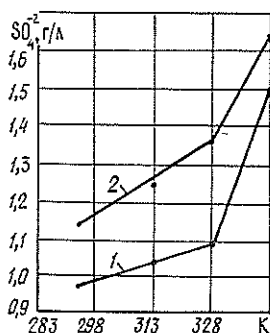


Рис. 1. Зависимость содержания ионов SO_4^{2-} от температуры для растворов пиросульфита (1) и сульфита натрия (2)

Экспериментально определяемое количество сульфат-ионов в исследуемых растворах возрастает с ростом температуры (рис. 1) и во времени и достигает некоторого постоянства к 2,5 ч с момента приготовления раствора для всего исследованного температурного интервала. Аналогичный характер имеют функциональные зависимости $\text{pH} = f(\tau)$ и $E = f(\tau)$. Установленный факт может свидетельствовать о двухстадийности процесса автоокисления, причем его активная стадия завершается в течение 2,5 ч с момента приготовления раствора. Для характеристики состояния исследуемых систем после завершения активной стадии процесса автоокисления нами, учитывая линейную зависимость величины ЭДС от температуры, были рассчитаны изменения энтальпии по уравнению Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta H = -ZF \left[E - T \frac{dE}{dT} \right]$$

и изменения энергии Гиббса

$$\Delta G = -ZFE [6],$$

где ΔH — изменение энтальпии, кДж/моль;

T — температура, К;

Z — число зарядов, участвующих в электрохимической реакции; $Z = 2$ (если принять во внимание, что в исследуемых процессах окисления изменяется зарядность атомов серы от +4 до +6);

F — число Фарадея;

E — ЭДС гальванической пары;

ΔG — изменение энергии Гиббса.

Результаты, приведенные в табл. 1, говорят о том, что с повышением температуры за один и тот же отрезок времени глубина протекания автоокисления заметно возрастает, что проявляется в увеличении значений ΔG и ΔH , а следовательно, свидетельствует о снижении стабильности растворов к дальнейшему окислению. Для кинетической характеристики активной стадии процесса автоокисления исследуемых растворов была рассчитана константа скорости образования сульфат-ионов как конечного продукта окисления компонентов. Константу рас-

Таблица 1
Термодинамические характеристики состояния исследуемых систем
в процессе реакции автоокисления

Вещество	$\frac{\Delta E}{\Delta T} \cdot 10^3$, В/К	ΔH , кДж/моль, при температуре, К				ΔG , кДж/моль, при температуре, К			
		298	313	328	358	298	313	328	358
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	-3,16	-384	-395	-401	-412	-427	-20,8	-12,9	-1,35
Na_2SO_3	-2,31	-252	-258	-265	-270	-265	13,7	21,2	27,0

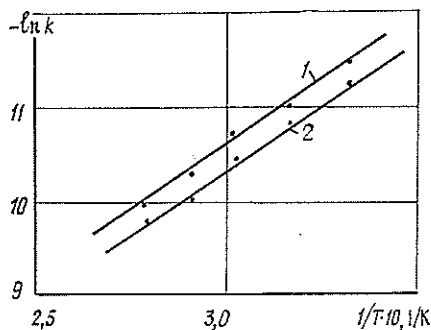
Таблица 2

Кинетические характеристики образования сульфат-иона

Вещество	$-\ln K^*$ при температуре, К			Аналитический вид функции $-\ln K = f(1/T)$	S_f	Энергия активации, кДж/моль	S_x	δ , %
	298	313	328					
Na_2SO_3	11,2	10,6	10,4	$-\ln K = 3,21 + 2,35 \frac{1}{T}$	0,111	19,55	0,801	3,32
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	11,4	10,9	10,8	$-\ln K = 2,64 + 2,63 \frac{1}{T}$	0,086	21,85	0,617	1,98

* Значение константы рассчитывали по уравнению реакции первого порядка $K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_t}$ [6], где C_0 — концентрация сульфат-иона в пробе, отобранной через 0,5 ч с момента приготовления раствора (проба 1); C_t — текущее значение концентрации сульфата в последующих анализируемых пробах.

Рис. 2. Зависимость константы скорости образования сульфат-ионов в координатах Аррениуса для растворов пиросульфита (1) и сульфита (2) натрия



считывали, используя результаты химического анализа и уравнение кинетики первого порядка. Исходя из температурной зависимости констант скорости накопления сульфат-ионов (рис. 2), по уравнению Арре-

ниуса были рассчитаны энергии активации, которые составляют 19,55 и 21,85 Кдж/моль для растворов сульфита и пиросульфита соответственно (табл. 2). Рассчитав стандартное отклонение S_f для аппроксимирующего уравнения температурной зависимости $\ln K$, согласно данным работ [1, 8], оценивали относительную погрешность полученных значений энергии активации и стандартные значения средних квадратичных отклонений S_x . Незначительные различия значений энергии активации (табл. 2) и термодинамических характеристик состояния раствора по завершению активной стадии процесса автоокисления (табл. 1) позволяют предположить, что процесс автоокисления в водных растворах сульфита и пиросульфита натрия реализуется через ряд промежуточных стадий, предусматривающих образование одних и тех же интермедиатов. Последнее находится в соответствии с предлагаемой схемой реакций (13) и (14).

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Джонсон Н., Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке.— М.: Мир, 1980.— Т. 1.— 458 с. [2]. Долгалева Л. А. Методы контроля сульфит-целлюлозного производства.— М.: Лесн. пром-сть, 1971.— 37 с. [3]. Каралетьянец М. X. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ.— М.: Химия, 1968.— 235 с. [4]. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя.— М.: Химия, 1974.— 39 с. [5]. Латимер В. М. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах / Пер. с англ.; Под ред. К. В. Астахова.— М., 1954.— 396 с. [6]. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики.— М.: Мир, 1984.— 37 с. [7]. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник.— Л.: Химия, 1978.— С. 234. [8]. Сообщение комиссии по термодинамике ИЮПАК. Описание представлений погрешностей численных результатов термодинамических измерений // ЖФХ.— 1983.— Т. 57, вып. 9.— С. 2368—2379. [9]. Foerster F., Harning A. // Z. Anorg. Allg. Chem.— 1922.— Bd. 112.— S. 119. [10]. Foerster F., Harning A. // Z. Anorg. Allg. Chem.— 1922.— Bd. 125.— S. 138. [11]. Garrett C. // J. Chem. Soc.— 1915.— Vol. 107.— P. 1324. [12]. Gmelin L. Schwefel, Handbook der Anorganischen Chemie. 9 th. Ed. publ.— 1970. Verlag Chemie, Weinheim. [13]. Meyer B. Sulfur, Energy and Environment Els.— Amsterdam, 1977.— 419 p. [14]. Shalfer K. // Z. Anorg. Chem.— 1918.— Bd. 104.— S. 212. [15]. Wright R. // J. Chem. Soc.— 1915.— Vol 105.— P. 669. [16]. Z. Anorg. Allg. Chem / F. Foerster, F. Lange, O. Drosslach, W. Seidel.— 1923.— Bd. 128.— S. 245.

Поступила 6 июля 1987 г.

УДК 676.017.9

ПРОКЛЕЙКА БУМАГИ ПАРАФИНОВЫМИ ДИСПЕРСИЯМИ В НЕЙТРАЛЬНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

П. Ф. ВАЛЕНДО

Белорусский технологический институт

В данное время наблюдается тенденция к переходу на технологические процессы производства бумаги в нейтрально-щелочной среде [4]. В Белорусском технологическом институте разработаны способы нейтрально-щелочной проклейки бумаги в массе катионными гидрофобизирующими дисперсиями [1, 2].

В настоящей статье приведены данные экспериментальных исследований по проклейке целлюлозной массы (степень помола 36 ± 2 °ШР) катионной парафиновой дисперсией, стабилизированной полиэтилен-имином (мол. м. 60 000 у. е.) при массовом содержании 10 % от абс. сухого парафина.

Исследование степени удержания катионной дисперсии нефелометрическим методом показало, что перемешивание дисперсии с целлю-