

обезвоженного активного ила находится в пределах 900...925 °С. Хлорное железо, введенное в активный ил при кондиционировании, влияет лишь на формирование структуры ПАИ, а известь, кроме того, участвует в процессе очистки воды самостоятельно.

В результате проведенного исследования можно констатировать существенное влияние реагентов, вносимых в активный ил при кондиционировании, на свойства ПАИ как сорбентов для очистки стоков ЦБП.

ЛИТЕРАТУРА

[1]. А. с. 686994 (СССР). Сорбент для доочистки биологически очищенных сточных вод целлюлозно-бумажного производства/ Н. И. Богданович, Е. Д. Гельфанд, Л. Н. Кузнецова, Ю. И. Черноусов.— Оpubл. в Б. И., 1979, № 35. [2]. А х н а з а р о в а С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии.— М.: Высш. школа, 1978, с. 200—207. [3]. Богданович Н. И. Окислительный пиролиз минерализованных осадков сточных вод как альтернатива сжиганию.— В кн.: Безотходные технологические процессы химической переработки древесины и охрана окружающей среды: Тез. докл. Всесоюз. конф. Рига: Зинатне, 1981.— 44—50 с. [4]. Богданович Н. И., Кузнецова Л. Н., Гельфанд Е. Д. Пиролизированный активный ил и его использование для очистки сточных вод ЦБП от органических загрязнений.— Изв. высш. учеб. заведений, Лесн. журн., 1985, № 2, с. 75—79. [5]. Калицун В. И., Ласков Ю. М. Лабораторный практикум по канализации.— М.: Стройиздат, 1978, с. 101—108.

Поступила 10 апреля 1985 г.

УДК 546.224-325

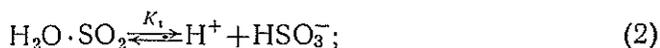
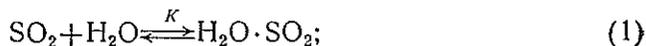
КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ СИСТЕМЫ ДИОКСИД СЕРЫ (IV) — ВОДА

К. Г. БОГОЛИЦЫН, С. А. РОМАНЕНКО, Е. В. КОМАРОВ,
В. Г. КРУНЧАК, А. Г. РОДИЧЕВ, Ю. Г. ХАБАРОВ

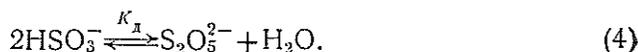
Архангельский лесотехнический институт

Оксисоединения серы — основные компоненты целого ряда технологических растворов в сульфит-целлюлозном производстве. Как известно, оксид серы (IV) в водных растворах в зависимости от рН, температуры, наличия кислорода и других веществ способен образовывать многочисленные соединения с различной степенью окисления, многие из которых имеют близкие физико-химические характеристики и поэтому с трудом поддаются идентификации.

Большинство исследователей считает, что в водных растворах изучаемой системы имеют место следующие ион-молекулярные равновесия:



Рассматриваемые равновесия предполагают существование сернистой кислоты в форме трех изомеров: двух таутомерных форм SO_2 — HOH и $\text{SO} - (\text{OH})_2$ и в виде гидрат-формы $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3]. Из них образуются бисульфит-ион и далее сульфит-ион. Установлено, что при достижении концентрации бисульфита больше чем 0,01 моль/л в растворе аналитически определяется пиросульфит-ион, образующийся в результате процесса димеризации бисульфита по реакции:



Настоящая работа посвящена установлению компонентного состава водных растворов оксида серы (IV) в широком диапазоне рН и концентраций и исследованию ион-молекулярных равновесий в данных растворах с целью уточнения природы сульфурющего агента.

Для изучения компонентного состава водных растворов оксида серы (IV) использовали метод потенциометрического титрования. В качестве измерительного прибора использовали иономер И-120. Растворы получали путем пропускания через бидистиллят газообразного SO_2 . Титрование и приготовление изучаемой системы проводили в среде аргона. Постоянство ионной силы поддерживали хлоридом натрия. Температура растворов составляла 25 °С. Концентрация SO_2 изменялась от 0,01 до 0,90 моль/л в ед. SO_2 . Константы диссоциации сернистой кислоты и константы димеризации (K_d) бисульфит-ионов определяли при постоянных ионных силах 0,50, 0,75, 1,00, 1,50 и переменных, создаваемых самими исследуемыми растворами.

На кривой потенциометрического титрования наблюдаются два скачка, первый из них соответствует равновесию (2), второй — равновесию (3). Для описания равновесных процессов, протекающих в исследуемых растворах при различных значениях рН, мы во внимание принимали одновременно реакции (2) — (4).

В результате совместного решения выражений, отражающих суммарный баланс по сере (6), закон действия масс (7) — (9) и условие электронейтральности (10), получаем аналитическое уравнение, связывающее объем раствора титранта с концентрацией ионов водорода, константами равновесий

$$V^p = \frac{K_w/H - H + t + 2K_2t/H + 2K_d t^2}{H + Na - K_w/H}, \quad (5)$$

$$\text{где } t = \frac{-(H/K_1 + 1 + K_2/H) + \sqrt{(H/K_1 + 1 + K_2/H)^2 + 8CK_d}}{4K_d};$$

V_0 — объем титруемой пробы, мл;

C — концентрация оксида серы (IV), моль/л;

V^p — расчетный объем титранта, мл;

K_w — ионное произведение воды;

Na — концентрация титранта, моль/л;

K_1, K_2, K_d — константы равновесия;

$$C_S = [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + [\text{SO}_3^{2-}]; \quad (6)$$

$$[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2] = [\text{HSO}_3^-] [\text{H}^+]/K_1; \quad (7)$$

$$[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] = [\text{HSO}_3^-]^2 K_d; \quad (8)$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = [\text{HSO}_3^-] K_2 / [\text{H}^+]; \quad (9)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + 2[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]. \quad (10)$$

Для решения уравнения (5) находим такие значения констант K_1, K_2, K_d , которые позволяют наилучшим образом рассчитывать экспериментальную кривую $V = f(\text{pH})$. При этом рассматривается функционал $F = \sum^N (V^E - V^p)^2 \rightarrow \min$, где V^E — экспериментальный объем титранта. Результаты расчетов параметров уравнения (5) при помощи псевдоградиентного метода, реализованного для ЕС-1022,2, приведены в табл. 1 и 2.

Как известно, под термодинамической константой равновесия понимают численное значение константы, найденной в условиях, когда реагенты находятся в стандартных состояниях; в нашем случае это одномолярный раствор реагента, обладающий свойствами бесконечно разбавленного.

Полученные зависимости концентрационных констант равновесия от ионной силы и от концентрации не являются линейными, и при гра-

Таблица 1

Значения констант ион-молекулярных равновесий в водных растворах оксида серы (IV) при переменных ионных силах I

C_{SO_2} , моль/л	$K_1 \cdot 10^2$	I	$K_2 \cdot 10^7$	I	$K_d \cdot 10^2$	I
0,011	0,9 ± 0,05	0,008	0,80 ± 0,04	0,027	0,79 ± 0,04	0,010
0,015	1,2 ± 0,18	0,010	1,21 ± 0,18	0,043	1,90 ± 0,29	0,014
0,026	1,20 ± 0,13	0,015	1,20 ± 0,13	0,074	3,00 ± 0,33	0,026
0,033	1,40 ± 0,47	0,017	1,20 ± 0,04	0,059	3,00 ± 0,10	0,025
0,067	1,60 ± 0,08	0,037	1,59 ± 0,08	0,172	5,00 ± 0,26	0,062
0,103	1,50 ± 0,04	0,039	1,79 ± 0,05	0,252	3,40 ± 0,89	0,094
0,162	1,50 ± 0,06	0,090	1,79 ± 0,07	0,367	3,40 ± 0,13	0,141
0,312	2,80 ± 0,13	0,121	2,22 ± 0,10	0,792	7,10 ± 0,32	0,296

Таблица 2

Значения констант ион-молекулярных равновесий в водных растворах оксида серы (IV) при постоянных ионных силах

C_{SO_2} , моль/л	$K_1 \cdot 10^2$	$K_2 \cdot 10^7$	$K_d \cdot 10^2$	I
0,013	3,30 ± 0,40	2,67 ± 0,35	4,80 ± 0,60	0,50
0,018	3,40 ± 0,40	2,38 ± 0,29	3,00 ± 0,40	0,50
0,027	3,00 ± 0,20	2,78 ± 0,17	3,40 ± 0,20	0,50
0,033	3,40 ± 0,21	2,38 ± 0,15	3,00 ± 0,19	0,50
0,040	3,10 ± 0,16	2,58 ± 0,14	3,40 ± 0,18	0,50
0,061	3,00 ± 0,09	2,65 ± 0,08	4,10 ± 0,13	0,50
0,029	4,00 ± 0,33	3,70 ± 0,31	3,20 ± 0,26	0,75
0,052	4,60 ± 0,24	3,10 ± 0,16	3,80 ± 0,20	0,75
0,057	4,60 ± 0,20	3,10 ± 0,14	3,80 ± 0,17	0,75
0,091	4,60 ± 0,21	3,10 ± 0,14	3,80 ± 0,17	0,75
0,012	5,00 ± 0,80	3,00 ± 0,49	4,00 ± 0,64	1,00
0,020	5,10 ± 0,46	3,49 ± 0,32	4,00 ± 0,36	1,00
0,030	4,90 ± 0,49	3,80 ± 0,38	4,60 ± 0,46	1,00
0,046	4,90 ± 0,33	3,28 ± 0,22	4,40 ± 0,30	1,00
0,040	8,00 ± 0,14	4,80 ± 0,85	5,50 ± 0,97	1,50
0,088	8,40 ± 0,49	4,80 ± 0,28	6,00 ± 0,35	1,50
0,248	8,40 ± 0,40	4,80 ± 0,24	6,00 ± 0,30	1,50

фическом экстраполировании на нулевые значения ионных сил возникает неопределенность. Поэтому для определения термодинамических констант равновесия зависимости констант как функции от концентраций и ионных сил были представлены в виде следующего уравнения:

$$pK_i = A_0 + A_1 \sqrt{I} + A_2 I. \quad (11)$$

Константа равновесия химической реакции в идеальном растворе для веществ, взятых в стандартном состоянии, по определению является термодинамической. В реальных условиях этому соответствуют бесконечно разбавленные растворы, для которых ионная сила и концентрация вещества в растворе стремятся к нулю. Для уравнения регрессии (11) при $I \rightarrow 0$ значение A_0 соответствует термодинамической константе равновесия. Получены следующие термодинамические константы: $K_1^0 = (9,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$; $K_2^0 = (7,08 \pm 0,68) \cdot 10^{-8}$; $K_d^0 = (6,02 \pm \pm 0,59) \cdot 10^{-3}$. Средняя относительная погрешность аппроксимации с помощью уравнения (11) составила 3,7 0,6 и 4,3 % соответственно для K_1 , K_2 и K_d .

Как известно, закон действия масс можно записать, например, так:

$$K_1^0 = \frac{a_{HSO_3^-} \cdot a_{H^+}}{a_{H_2O} \cdot SO_2} = \frac{C_{HSO_3^-} \cdot C_{H^+}}{C_{H_2O} \cdot SO_2} \frac{\gamma_{HSO_3^-} \cdot \gamma_{H^+}}{\gamma_{H_2O} \cdot SO_2} = K_1 \frac{\gamma_{HSO_3^-} \gamma_{H^+}}{\gamma_{H_2O} \cdot SO_2}, \quad (12)$$

где K_1^0 — термодинамическая константа диссоциации сернистой кислоты;

K_1 — концентрационная константа сернистой кислоты;

a_i — активность иона;

γ_i — средний коэффициент активности иона.

Для проверки численных значений полученных концентрационных и термодинамических констант были использованы оценки коэффициентов активности протона и бисульфит-иона [1]. Расчеты проведены по формуле (12). Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

C_{S_2} , моль/л	$\gamma_{HSO_3^-}$	γ_{H^+}	K_1	K_1^0 расч
0,011	0,907	0,929	0,009	0,009
0,015	0,905	0,927	0,012	0,010
0,026	0,872	0,906	0,012	0,009
0,033	0,860	0,899	0,014	0,011
0,067	0,827	0,881	0,016	0,011
0,103	0,800	0,871	0,015	0,010
0,162	0,780	0,864	0,015	0,010

По предположению Майера [4], в бисульфитных растворах с концентрацией, близкой к 1 моль/л, $S_2O_5^{2-}$ - и HSO_3^- -ионы находятся в соотношении 1:1. Для проверки этого было проведено потенциометрическое титрование концентрированных растворов бисульфита натрия.

Результаты математической обработки экспериментальных данных с использованием уравнения (5) представлены в табл. 4.

Максимальное содержание пиросульфита натрия в исследуемых растворах отмечается при pH ~ 4,5. На рис. 1 представлена кривая, характеризующая изменение процентного содержания пиросульфита натрия от концентрации оксида серы (V) при pH ~ 4,5.

Таблица 4

$C_{S_2}^-$, моль/л	K_d	$K_2 \cdot 10^7$
0,392	$0,926 \pm 0,050$	$2,74 \pm 0,15$
0,573	$1,714 \pm 0,090$	$5,31 \pm 0,28$
0,755	$5,640 \pm 0,410$	$6,00 \pm 0,49$
0,862	$6,000 \pm 0,400$	$7,86 \pm 0,59$

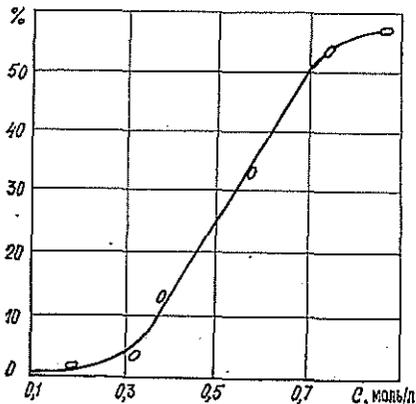


Рис. 1.

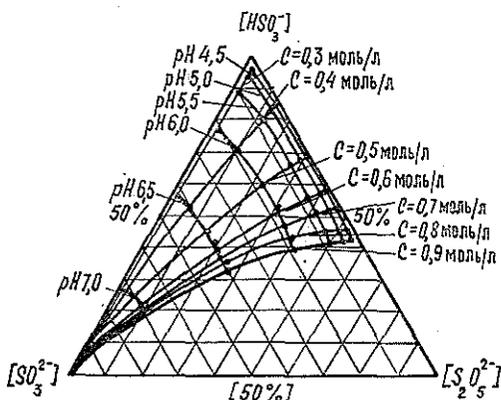


Рис. 2.

Итак, одновременное рассмотрение в широком диапазоне рН трех химических реакций (2)—(4), характеризующих ион-молекулярные равновесия в водных растворах оксида серы (IV), позволило уточнить термодинамические константы диссоциации сернистой кислоты и определить термодинамическую и концентрационную константы димеризации бисульфит-ионов. Найденное нами значение K_d близко к определенному спектрофотометрическим методом в работе [2]. В области больших концентраций SO_2 (более 0,4 моль/л) при рН 4,5 наблюдается стремительное накопление в растворе пиросульфит-ионов. Полученные численные значения концентрационных констант позволяют построить диаграмму компонентного состава сульфитного раствора при 25 °С для рН от 1 до 10. На рис. 2 в качестве примера приведена диаграмма состава водных растворов оксида серы (IV) в области рН 4,5...7,0.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Gmelins Handbuch. Der anorganischen Chemie/ Schwefel. Systemnummer 9.— Weinheim.: Vorlag Chemie, 1960, S. 613. [2]. Golding R. M. Ultraviolet absorption studies of the bisulphite—pyrosulphite equilibrium.—J. chem. soc., 1960, N 10, p. 3711—3716 [3]. Guthrie J. P. Tautomeric equilibria and pK_a values for «sulfurous acid» in aqueous solution: a thermodynamic analysis.—Can. J. Chem., 1979, vol. 57, p. 454—457. [4]. Meyer B. Sulfur. Energy and Environment.—Amsterdam: Elsevier, 1977.—419 p.

Поступила 16 июня 1986 г.

УДК 674.817-41

ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН

В. Б. СНОПКОВ, Т. А. СНОПКОВА, Т. В. СУХАЯ

Белорусский технологический институт

Использование катионных полиэлектролитов при производстве древесноволокнистых плит (ДВП) позволяет получать плиты с высокими физико-механическими показателями [1—3], увеличивать скорость обезвоживания древесноволокнистого ковра [4] и улучшать характеристики оборотных и сточных вод за счет более полного удержания в ковре мелкой фракции древесных волокон [1, 3]. Эффективно применение катионных полиэлектролитов для осаждения на древесных волокнах проклеивающих добавок [5—7].

Цель настоящего исследования — изучить характер воздействия катионных полиэлектролитов на электрокинетические свойства древесных волокон.

В опытах были использованы хорошо зарекомендовавшие себя при изготовлении ДВП [1, 2, 4—7] катионные полиэлектролиты: полиэтиленимин (ПЭИ) с молекулярной массой 30 000, катионный сополимер амифлок [8] и закрепитель У-2, выпускаемый отечественной промышленностью (ГОСТ 6859—78). Исследовали волокна, полученные из древесины березы на лабораторном дефибраторе. Степень помола во всех случаях была одинаковой и составляла 20 ДС. Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) измеряли методом протекания [9] по отношению к дистиллированной воде, 0,001 н. раствором NaCl и HCl и оборотной воде производства ДВП. Обратная вода имела следующие характеристики: содержание взвешенных веществ — 1 006 мг/л; содержание растворенных веществ — 4 316 мг/л; остаток после прокаливании — 464 мг/л; ХПК — 7 300 мг O_2 /л.

На рис. 1 представлены зависимости ζ -потенциала березовых волокон от дозировки катионных полиэлектролитов. Как видно из рис. 1, введение в древесноволокнистую массу любого из рассматриваемых полиэлектролитов приводит к увеличению электрокинетического потенциала волокон и, в конечном итоге, вызывает их перезарядку. Наиболь-