

УДК 66.074.52+544.653

*А.В. Слюзар, Я.А. Калимон***ВПЛИВ КОМПОНЕНТІВ НА ОКИСНО-ВІДНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ХІНГІДРОННОГО ПОГЛИНАЛЬНОГО РОЗЧИНУ****Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна**

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено зміну окисно-відновних властивостей розчинів хінгидронного окисника за різних концентрацій і співвідношень Na_2CO_3 , хінгидрону та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ під час їх вистоювання за вільного доступу повітря. З'ясовано, що за концентрації хінгидрону 5 г/дм^3 ($0,023 \text{ моль/дм}^3$) із збільшенням мольного відношення натрій карбонату до хінгидрону від 0,25:1 до 5:1 у карбонатних розчинах та натрій тіосульфату до хінгидрону від 0,4:1 до 40:1 у карбонатно-тіосульфатних розчинах стаціонарний потенціал платинового електроду в цих розчинах збільшується, а із збільшенням часу вистоювання розчинів – зменшується. На циклічних вольтамперограмах спостерігаються піки струмів окиснення і відновлення продуктів олігомеризації хінгидрону. Встановлено, що у результаті вистоювання карбонатних розчинів хінгидрону (5 г/дм^3) на циклічних вольтамперограмах спостерігається зниження піків струмів окиснення і повне затухання процесів окиснення на 5 добу вистоювання. Однак у розчинах із вищими концентраціями хінгидрону ($10\text{-}30 \text{ г/дм}^3$) на 5 добу вистоювання фіксуються ще достатньо високі струми окиснення. За рахунок високої активності олігомеризованих продуктів на початкових стадіях вистоювання карбонатно-тіосульфатних розчинів хінгидрону відбувається утворення сульфозаміщених хінонних сполук.

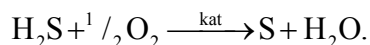
Ключові слова: хінгидрон, натрій карбонат, натрій тіосульфат, поглинальний розчин, окисно-відновні властивості, циклічна вольтамперометрія.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-132-5-88-97

Вступ

Окисно-відновні властивості системи хінон–гідрокінон відомі давно і, насамперед, як хінгидронного електроду для визначення рН. Ці властивості хінонних сполук (похідних бензо-, нафто-, антра- та інших хінонів) знаходять широке застосування також у літій-іонних джерелах струму, сенсорах, у органічному синтезі, у фармакопії для створення препаратів для боротьби з раком, тощо [1–3].

Вагомою сферою застосування окисно-відновних властивостей хінонних сполук є промислові рідинно-фазні (окисні) методи очищення газів від сірководню з одержанням сірки [4–6], у яких різні хінонні сполуки виконують роль окисників – каталізаторів процесу окиснення сірководню киснем повітря у рідинній фазі:



У хінгидронному методі очищення газів від сірководню використовують окисник, який одержують олігомеризацією хінгидрону у лужному розчині [4,7].

У процесі очищення газів від сірководню цими методами, крім основної реакції – окиснення сірководню до сірки, на стадії регенерації розчину киснем повітря відбувається побічна реакція окиснення хемосорбованого сірководню до натрію тіосульфату та інших сірковмісних сполук. Ці сполуки накопичуються у поглинальному розчині, що негативно впливає на сорбційні властивості останнього [8], а також можуть взаємодіяти з хінгидроном (більшою мірою) чи продуктами його олігомеризації (меншою мірою) з утворенням сульфозаміщених хінонних сполук. Сульфозаміщені хінонні сполуки інтенсифікують процеси окиснення сірководню, однак знижують селективність окиснення сірководню до сірки. Тому використання про-

дуктів попередньої олігомеризації хінгідрону як окисників сірководню в технологіях очищення вентиляційних газів від сірководню дало змогу значно збільшити селективність окиснення сірководню до сірки [7]. Однак окисно-відновні властивості хінгідронних розчинів, навіть з олігомеризованими продуктами хінгідрону, не є стабільними і все ще залежать від багатьох чинників [9].

Для досліджень окисно-відновних властивостей різних сполук і систем часто використовують метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА) [10]. Дослідження окисно-відновних властивостей різних хінонних сполук широко надані [2,11–13]. Однак більшість цих досліджень здійснені у буферних розчинах або за невисоких рН. Крім того, хінгідронний окисник, який утворюється у результаті олігомеризації хінгідрону, є сумішшю речовин [7,14], а результати досліджень індивідуальних речовин не можуть безпосередньо переноситись на їх суміші.

У нашій попередній роботі за допомогою методів ЦВА та ІЧ і УФ спектроскопії було досліджено вплив часу вистоювання карбонатних розчинів хінгідрону на зміни окисно-відновних властивостей поглинального розчину [14]. Показано, що час вистоювання розчину за доступу повітря є одним з основних чинників впливу на окисно-відновні властивості розчинів під час олігомеризації. Однак властивості поглинального розчину будуть залежати також і від концентрацій та співвідношення його основних компонентів. А залежно від типу газу, який подають на очищення (природний, коксовий, піролізний, тощо), типу регенерації розчину (хімічна, електрохімічна), технологічних умов процесу чи основного продукту очищення (сірка, натрію тіосульфат, тощо) концентрації компонентів поглинального розчину можуть змінюватись [8]. Тому накопичення систематичних даних про властивості хінгідронного окисника під час його одержання та експлуатації є важливим і актуальним завданням для вдосконалення та промислового застосування хінгідронного методу очищення газів від сірководню.

Метою роботи є дослідження впливу концентрацій основних компонентів (Na_2CO_3 , хінгідрону і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) поглинального розчину та їх співвідношення на зміну окисно-відновних властивостей карбонатних розчинів хінгідрону в часі його вистоювання.

Методика експерименту

Для досліджень використовували карбонатні і карбонатно-тіосульфатні розчини

хінгідрону, які одержували розчиненням розрахованих кількостей хінгідрону (х/г), натрій карбонату і натрій тіосульфату у дистильованій воді. Всі реактиви були класифікації “х.ч.”.

Дослідження окисно-відновних властивостей хінгідронних розчинів здійснювали методом циклічної вольтамперометрії [10]. Вольтамперні залежності одержували в потенціодинамічних умовах за допомогою потенціостата ПИ-50-1.1. При цьому робочим і допоміжним електродами була платина, а електродом порівняння – хлорсрібний. Площа робочого аноду $0,84 \text{ cm}^2$. Умови здійснення досліджень: температура 20°C , швидкість розгортки потенціалу 20 mV/s , напрям розгортки потенціалу – в анодний бік [14]. Дослідження впливу натрій карбонату на вигляд кривих ЦВА хінгідронних розчинів здійснювали в межах потенціалів $-0,8...+0,7 \text{ V}$ для обмежування впливу водню і кисню, що можуть виділятися на електродах у водному лужному розчині, а натрій тіосульфату – в межах потенціалів $-1,5...+1,5 \text{ V}$, яка враховує і його окисно-відновну взаємодію [15].

Вольтамперні дослідження розчинів здійснювали у певному часі їх експозиції (0–15 діб) за вільного доступу кисню повітря. Перед циклічним вольтамперними дослідженнями фіксували рН розчину і стаціонарний потенціал платини Ес, який встановлювався на електроді у досліджуваних розчинах за 3–5 хв. Лужність розчинів вимірювали рН-метром рН-373М.

У карбонатних розчинах хінгідрону вивчали вплив натрій карбонату, змінюючи мольне відношення натрій карбонату до хінгідрону від 0,25:1 до 5:1 за сталої концентрації хінгідрону $0,023 \text{ моль/дм}^3$ (5 г/дм^3). Залишаючи мольне співвідношення компонентів у карбонатних розчинах незмінним (1:1 і 1:2), вивчали вплив концентрації хінгідрону, змінюючи її в межах від $0,005$ до $0,138 \text{ моль/дм}^3$. У карбонатно-тіосульфатних розчинах за мольного відношення натрій карбонату до хінгідрону 1:1 (концентрація хінгідрону $0,023 \text{ моль/дм}^3$) вивчали вплив натрій тіосульфату, змінюючи його мольне відношення до хінгідрону в межах від 0,4:1 до 40:1. Для встановлення кінетичних характеристик процесів вивчали вплив на них швидкості розгортки потенціалу (50, 20, 10 і 2 mV/s).

Результати та обговорення

Вплив концентрації натрій карбонату

Дослідження впливу концентрації натрій карбонату на окисно-відновні властивості карбонатних розчинів хінгідрону показали, що вони змінюються як із збільшенням мольного відно-

Таблиця 1

Вплив співвідношення компонентів карбонатного розчину хінгідрону на значення стаціонарного потенціалу за різного часу вистоявання

№ розчину	Концентрація Na_2CO_3 , моль/дм ³	Мольне відношення Na_2CO_3 :х/г	Стаціонарний потенціал, В				
			час вистоявання, діб				
			0	1	5	9	15
1	0,006	0,25:1	0,010	0,024	0,054	0,062	0,128
2	0,012	0,50:1	-0,062	-0,051	0,012	0,040	0,114
3	0,023	1:1	-0,141	-0,114	-0,014	0,014	0,067
4	0,046	2:1	-0,189	-0,179	-0,030	-0,012	0,052
5	0,069	3:1	-0,232	-0,220	-0,054	0,015	0,048
6	0,115	5:1	-0,262	-0,256	-0,073	0,024	0,037

шення натрій карбонату до хінгідрону (далі – співвідношення компонентів), так і часу вистоявання (табл. 1).

Як показали попередні наші дослідження [14], лужність карбонатних розчинів з підвищенням концентрації натрій карбонату зростає, а з часом вистоявання – зменшується. Аналіз рівняння Нернста (за температури 25°C) $E = E^0 - 0,059 \text{pH} + 0,029 \lg(C_{\text{ox}}/C_{\text{red}})$ показує, що зі збільшенням рН значення потенціалу повинно зменшуватись, а зі збільшенням відношення концентрацій окисної і відновної форм хінгідронного окисника ($C_{\text{ox}}/C_{\text{red}}$) – зростати. Як показують результати досліджень (табл. 1), зі збільшенням співвідношення компонентів потенціал платини зменшується, а у часі вистоявання – зростає, однак не для всіх розчинів однаково. Так, для свіжоприготовлених розчинів (0 доба) зі співвідношеннями компонентів 1:1 і 5:1 потенціал E_c , рівний $-0,141$ і $-0,262$ В, а на 5 добу вистоявання: $-0,014$ і $-0,073$ В, відповідно. Для більших співвідношень компонентів зростання потенціалу в часі вистоявання відбувається різкіше. Очевидно, що з часом вистоявання основний вплив на стаціонарний потенціал відбувається за рахунок збільшення співвідношення $C_{\text{ox}}/C_{\text{red}}$, а не лужної компоненти розчинів.

Характерні криві ЦВА для досліджуваних карбонатних розчинів хінгідрону залежно від часу вистоявання і мольного відношення Na_2CO_3 до хінгідрону надані на рис. 1 і 2. Характеристики кривих ЦВА надано в табл. 2.

На кривих ЦВА спостерігаються піки окиснення і відповідні їм піки відновлення хінгідрону і продуктів його олігомеризації. Потенціали піків окиснення для всіх розчинів № 1–6 (табл. 1) спостерігаються в межах від $-0,049$ до $0,464$ В, а відновлення – в межах від $-0,05$ до $-0,371$ В.

Зі збільшенням в розчині співвідношення компонентів потенціали піків окиснення і відновлення зсуваються у позитивний бік. Катодні піки на всіх кривих ЦВА зміщені відносно анодних. Дослідження УФ і ІЧ спектрів карбонатних розчинів хінгідрону вказують на те, що з часом вистоявання (олігомеризації) у лужному розчині відбувається утворення моно- і полісеміхінонних радикалів, і, порівняно з неолігомеризованим хінгідронном, у таких розчинах спостерігається вище значення потенціалу [14].

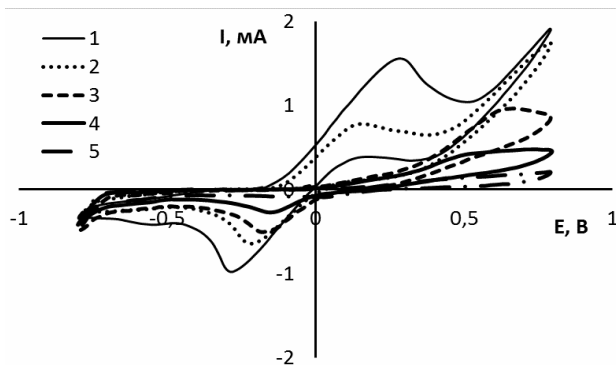


Рис. 1. Криві ЦВА розчину № 4 (табл. 1) за різного часу вистоявання (діб): 1 – 0, 2 – 1, 3 – 5, 4 – 9, 5 – 15

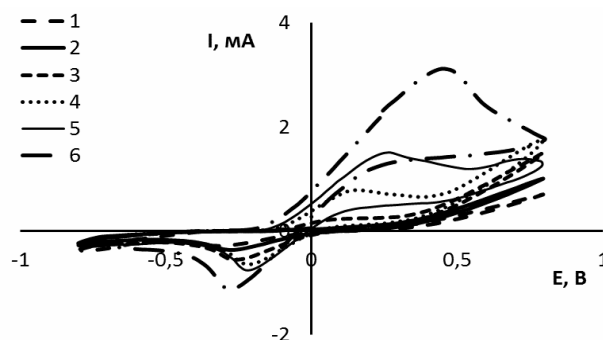


Рис. 2. Криві ЦВА розчинів № 1–6 (табл. 1) на 1 добу вистоявання

Зі збільшенням часу вистоювання розчинів всіх складів струми піків окиснення і відновлення зменшуються (табл. 2). Для всіх досліджуваних розчинів на 0 і 1 добу вистоювання із збільшенням співвідношення компонентів струми піків окиснення і відновлення тільки зростають. Для розчинів на 5 добу вистоювання і далі струми піків відновлення зі збільшенням співвідношення компонентів спочатку зростають, досягаючи максимуму для співвідношення 1:1, а за вищих співвідношень – зменшуються. Для розчину з співвідношенням 1:1 на 5 добу також спостерігається максимальне значення струму піку окиснення. За вищих співвідношень компонентів (3:1 і 5:1) струми піків окиснення на 5 добу вистоювання і далі зменшуються і згасають.

Слід відмітити, що для розчинів зі співвідношеннями 1:1 і 2:1 на 0 і 1 добу вистоювання спостерігаються практично однакові струми піків окиснення (анодних) і відновлення (катодних) $I_{\text{па}}/I_{\text{пк}}=1$. При цьому за низьких співвідношень компонентів 0,25–0,5:1 відношення піків $I_{\text{па}}/I_{\text{пк}}<1$, а за вищих, ніж 3–5:1, навпаки $I_{\text{па}}/I_{\text{пк}}>1$. Для розчинів при всіх співвідношеннях компонентів на 5 добу вистоювання і далі спостерігається відношення піків $I_{\text{па}}/I_{\text{пк}}<1$. Зникнення (затухання) піків струмів окиснення на кривих ЦВА в розчинах з мольним співвідношенням компонентів 3–5:1 на 5 і більше добу вистоювання, очевидно, можна пояснити закінченням процесів окиснення відновних форм хінгідронного окисника киснем повітря.

Таблиця 2

Характеристика піків окиснення і відновлення на кривих ЦВА залежно від відношення натрію карбонату до хінгідрону та часу вистоювання розчинів

№ розчину	Час вистоювання, діб	Мольне відношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{x}/\text{г}$	Потенціал піку E, В		Струм піку I, mA	
			Окиснення	Відновлення	Окиснення	Відновлення
1	0	0,25:1	0,074	-0,371	0,205	0,561
2		0,50:1	0,089	-0,288	0,191	0,446
3		1:1	0,159	-0,278	0,624	0,683
4		2:1	0,290	-0,287	1,560	1,370
5		3:1	0,417	-0,291	2,688	2,390
6		5:1	0,391	-0,285	2,927	2,511
1	1	0,25:1	0,045	-0,301	0,068	0,294
2		0,50:1	-0,049	-0,283	0,086	0,371
3		1:1	0,118	-0,271	0,216	0,560
4		2:1	0,150	-0,209	0,783	0,742
5		3:1	0,272	-0,208	1,505	1,203
6		5:1	0,464	-0,279	3,112	2,454
1	5	0,25:1	0,081	-0,328	0,089	0,215
2		0,50:1	0,018	-0,304	0,114	0,407
3		1:1	0,050	-0,267	0,130	0,623
4		2:1	0,011	-0,189	0,036	0,500
5		3:1	–	-0,116	–	0,213
6		5:1	–	-0,087	–	0,010
1	9	0,25:1	0,065	-0,352	0,141	0,180
2		0,50:1	0,057	-0,305	0,160	0,330
3		1:1	0,033	-0,281	0,153	0,535
4		2:1	0,008	-0,164	0,015	0,230
5		3:1	–	-0,120	–	0,073
6		5:1	–	-0,050	–	0,072
1	15	0,25:1	0,097	-0,363	0,202	0,133
2		0,50:1	0,083	-0,289	0,185	0,150
3		1:1	0,077	-0,185	0,120	0,270
4		2:1	–	-0,109	–	0,090
5		3:1	–	-0,027	–	0,111
6		5:1	–	-0,044	–	0,128

Отримані дані практично підтверджують попередні рекомендації [7] щодо часу вистоювання (не менше 5 діб) і співвідношення компонентів (1:1) для приготування розчину хінгідронного окисника з максимальною активністю щодо хемосорбованого H_2S .

Вплив концентрації хінгідрону

Зі зменшенням і збільшенням концентрації хінгідрону, порівняно з концентрацією $0,023$ моль/дм³, у свіжоприготовлених розчинах з співвідношенням натрій карбонату до хінгідрону 1:1 і 2:1 стаціонарний потенціал платини практично не змінюється. Це вказує на те, що за одного і того ж відношення натрій карбонату до хінгідрону зміна концентрації хінгідрону не змінює відношення концентрацій C_{ox}/C_{red} . На 9 добу вистоювання стаціонарний потенціал платини у всіх розчинах зростає, але не однаково для розчинів з різними концентраціями хінгідрону. Так, для розчину зі співвідношенням компонентів 1:1 і концентрацією хінгідрону $0,0046$ моль/дм³ E_c зростає від $-0,140$ до $0,102$ В, а для $0,138$ моль/дм³ – лише до $-0,066$ В. Отже, за високих концентрацій хінгідрону співвідношення C_{ox}/C_{red} із збільшенням часу вистоювання зростає не так швидко.

Характерні криві ЦВА для досліджуваних карбонатних розчинів хінгідрону залежно від концентрації останнього надані на рис. 3. Характеристики кривих ЦВА для досліджуваних розчинів на 0 і 9 добу вистоювання зведено в табл. 3.

Як показують результати досліджень, зі збільшенням концентрації хінгідрону потенціали піків окиснення зсуваються у позитивний, а відновлення – у негативний бік. Струми піків окиснення і відновлення із збільшенням концентрації хінгідрону для двох співвідношень компонентів (1:1 і 2:1) закономірно збільшують-

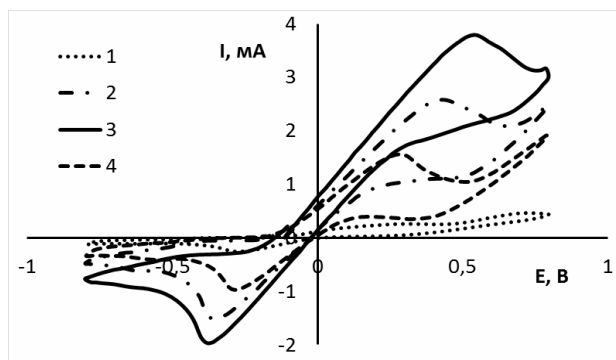


Рис. 3. Вплив концентрації хінгідрону на ЦВА свіжоприготовлених розчинів № 5–8 (табл. 4) (г/дм³):

1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 30

ся. Як і в попередньому випадку, для свіжоприготовлених розчинів спостерігаються сумірні значення струмів піків окиснення і відновлення. Із збільшенням часу вистоювання розчинів струми піків окиснення і відновлення зменшуються. Однак на 9 добу вистоювання у розчинах з високою концентрацією хінгідрону (10 і 30 г/дм³) ще фіксуються значні струми окиснення. Тому час вистоювання карбонатних розчинів хінгідронного окисника, після якого його доцільно використовувати для приготування хінгідронного поглинального розчину, потрібно збільшувати із зростанням концентрації хінгідрону, а також використовувати додаткові методи стабілізації властивостей розчину [7].

На рис. 4 наведено результати досліджень впливу швидкості розгортки потенціалу на характер кривих ЦВА для розчину № 3 (табл. 2) на 5 добу вистоювання. Як і очікувалось, зі збільшенням швидкості розгортки потенціалу струми піків окиснення і відновлення закономірно зростають. Потенціали піків окиснення при тому зсуваються у позитивний, а відновлення – у негативний бік.

Таблиця 3

Характеристика піків на кривих ЦВА у розчинах зі співвідношеннями компонентів 1:1 і 2:1 за різної концентрації хінгідрону на 0 і 9 добу вистоювання

Мольне відношення $Na_2CO_3:x/g$	Концентрація хінгідрону, г/дм ³	0 доба вистоювання				9 доба вистоювання			
		$E_{па}, В$	$E_{пк}, В$	$I_{па}, mA$	$I_{пк}, mA$	$E_{па}, В$	$E_{пк}, В$	$I_{па}, mA$	$I_{пк}, mA$
1:1	1	0,258	-0,317	0,157	0,233	0,076	-0,265	0,085	0,151
	5	0,159	-0,278	0,624	0,683	0,033	-0,281	0,153	0,535
	10	0,251	-0,347	1,161	1,372	0,020	-0,256	0,181	0,770
	30	0,562	-0,396	4,042	3,742	0,215	-0,261	0,700	1,197
2:1	1	0,297	-0,273	0,261	0,277	0,161	-0,154	0,072	0,081
	5	0,290	-0,287	1,560	1,370	0,158	-0,164	0,150	0,230
	10	0,430	-0,354	2,583	2,604	0,212	-0,200	0,356	0,801
	30	0,547	-0,382	4,012	3,712	0,332	-0,267	2,210	1,994

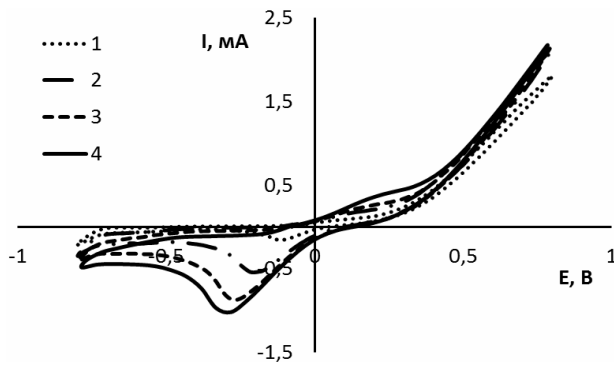


Рис. 4. Вплив швидкості розгортки потенціалу на криві ЦВА для розчину № 3 (табл. 2) на 5 добу вистоювання (мВ/с): 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 50

Аналіз кінетичних закономірностей електродних процесів на платині, що відбуваються у карбонатних розчинах хінгідрону, показав, що вони є необоротними, і, очікувано, ускладнені наступною хімічною реакцією. Очевидно, що відбувається продовження процесів олігомеризації хінгідрону у лужному розчині за присутності кисню. Середнє значення критерію Семерано X_c як для анодного так і катодного процесів дорівнює 0,5. Розрахунки концентраційного критерію для свіжоприготовленого розчину з співвідношенням 1:1 показали, що X_c дорівнює 0,88 (анодний) і 0,98 (катодний процес), а для розчину на 9 добу вистоювання зменшується: 0,61 і 0,58, відповідно. Останнє вказує на адсорбційні ускладнення електродного процесу. За низьких швидкостей розгортки до 20 мВ/с адсорбується деполяризатор, а за вищих – продукт реакції [10].

Вплив концентрації натрій тіосульфату

Дослідження впливу концентрації натрій тіосульфату на окисно-відновні властивості карбонатно-тіосульфатних розчинів хінгідрону показали, що ці розчини також відрізняються за рН і потенціалом E_c (табл. 4).

Зі збільшенням вмісту натрій тіосульфату у карбонатно-тіосульфатних розчинах хінгідрону, незалежно від часу їх вистоювання, значення потенціалу платини зменшується. Так, на 7 добу вистоювання E_c у розчині № 1 дорівнює $-0,164$ В, а у розчині № 5 становить $-0,250$ В. Зі збільшенням часу вистоювання практично у всіх розчинах E_c спочатку зменшується, а далі зростає. Порівняння потенціалу платини у розчинах з вмістом і без вмісту $Na_2S_2O_3$ показує, що у останньому випадку (розчин № 3, табл. 1) значення E_c є більше.

Для всіх досліджуваних розчинів із збільшення часу вистоювання значення рН зменшується. Так, для свіжоприготовленого розчину № 1 рН дорівнює 9,42, а для розчину на 7 добу вистоювання – 9,15. Із збільшенням вмісту натрій тіосульфату значення рН спочатку зростають до досягнення максимальних значень для розчинів № 2 і 3 для всіх днів вистоювання, а далі повільно падають, що може вказувати на певні зміни в системі за еквімолярного співвідношення компонентів.

Характерні криві ЦВА для карбонатно-тіосульфатних розчинів хінгідрону залежно від мольного відношення натрій тіосульфату до хінгідрону і часу вистоювання надані на рис. 5 і 6. Характеристики кривих ЦВА надано в табл. 5.

Вольтамперні дослідження показали, що електрохімічне окиснення хінгідрону чи продуктів його олігомеризації (рис. 5, піки I) у карбонатних і карбонатно-тіосульфатних розчинах відбувається за близьких потенціалів.

Згідно з даними [15], а також результатами наших попередніх досліджень, карбонатно-тіосульфатні розчини без хінгідрону анодно не активні до потенціалів приблизно 0,5 В (Ag/AgCl), тому піки II за потенціалів 0,75 В і вище (рис. 5), очевидно, відповідають окисненню тіосульфату. Відновлення хінгідрону чи продуктів його

Таблиця 4

Потенціал платини E_c та рН карбонатно-тіосульфатних розчинів хінгідрону

№ розчину	Відношення компонентів	Концентрація $Na_2S_2O_3$ моль/дм ³	Час вистоювання, днів									
			0		1		3		7		11	
			E_c , мВ	рН	E_c , мВ	рН	E_c , мВ	рН	E_c , мВ	рН	E_c , мВ	рН
1	1:1:0,4	0,009	-144	9,42	-195	9,34	-186	9,25	-164	9,15	-148	9,06
2	1:1:0,8	0,018	-194	9,56	-216	9,49	-208	9,46	-187	9,34	-165	9,28
3	1:1:1,6	0,036	-210	9,52	-242	9,40	-226	9,38	-198	9,38	-172	9,18
4*	1:1:3,9	0,090	-221	9,44	–	–	–	–	-230	9,20	–	–
5*	1:1:11,7	0,270	-246	9,35	–	–	–	–	-250	9,10	–	–
6	1:1:39,2	0,901	-266	9,26	-311	9,17	-298	9,11	-266	9,04	-234	8,90

Примітка * – заміри рН і E_c платини у розчинах №№4 і 5 на 1,3 і 11 добу не здійснювали.

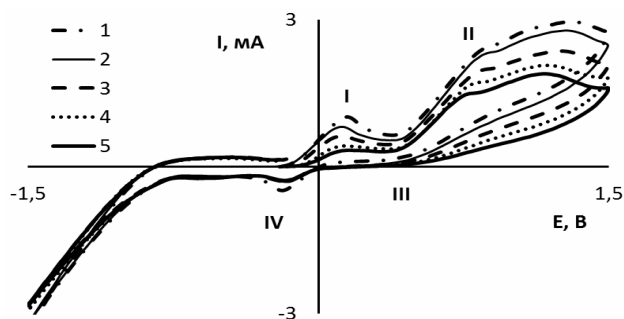


Рис. 5. ЦВА розчину № 2 (табл. 4) за різного часу вистоювання (діб): 1 – 0 (свіжоприготовлений); 2 – 1; 3 – 3; 4 – 7; 5 – 11

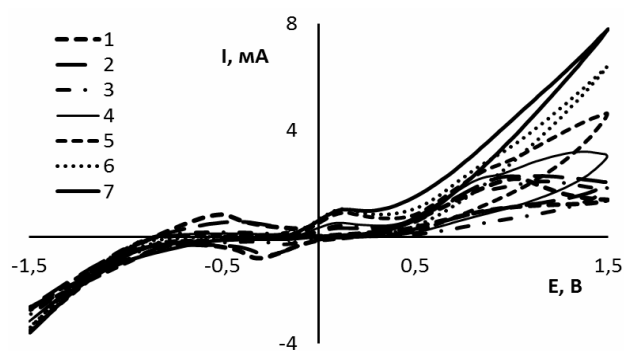


Рис. 6. ЦВА розчинів № 1–6 (табл. 4) на 7 добу вистоювання

Таблиця 5

Характеристика піків окиснення і відновлення на кривих ЦВА розчинів залежно від відношення натрій тіосульфату до хінгідрону і часу вистоювання

№ розчину	Відношення компонентів	Час, діб	Потенціали піків, В		Струми піків, мА	
			окиснення (I)	відновлення (IV)	окиснення (I)	відновлення (IV)
1	1:1:0,4	0	0,140	-0,272	0,802	0,866
2	1:1:0,8		0,152	-0,185	1,022	0,481
3	1:1:1,6		0,139	-0,116	1,016	0,151
4	1:1:3,9		0,179	–	1,289	–
5	1:1:11,7		0,150	–	1,321	–
6	1:1:39,2		0,155	–	1,433	–
1	1:1:0,4	1*	0,098	-0,254	0,627	0,768
2	1:1:0,8		0,126	-0,160	0,821	0,309
3	1:1:1,6		0,100	-0,151	0,850	0,104
4	1:1:3,9		–	–	–	–
5	1:1:11,7		–	–	–	–
6	1:1:39,2		0,144	–	1,265	–
1	1:1:0,4	3*	0,106	-0,259	0,467	0,714
2	1:1:0,8		0,122	-0,176	0,633	0,291
3	1:1:1,6		0,116	-0,191	0,686	0,108
4	1:1:3,9		–	–	–	–
5	1:1:11,7		–	–	–	–
6	1:1:39,2		0,132	–	1,125	–
1	1:1:0,4	7	0,117	-0,271	0,334	0,683
2	1:1:0,8		0,136	-0,172	0,434	0,277
3	1:1:1,6		0,110	-0,204	0,525	0,116
4	1:1:3,9		0,179	–	1,289	–
5	1:1:11,7		0,130	–	1,046	–
6	1:1:39,2		0,140	–	1,031	–
1	1:1:0,4	11*	0,100	-0,254	0,249	0,724
2	1:1:0,8		0,159	-0,170	0,340	0,280
3	1:1:1,6		0,158	-0,210	0,361	0,133
4	1:1:3,9		–	–	–	–
5	1:1:11,7		–	–	–	–
6	1:1:39,2		0,174	–	1,042	–

Примітка * – криві ЦВА для розчинів № 4 і 5 на 1,3 і 11 добу не знімали.

олігомеризації відбувається за потенціалів піків в межах $-0,116...-0,272$ В (піки IV). Однак піки I та відповідні їм піки IV спостерігаються тільки за низьких концентрацій натрій тіосульфату (співвідношення компонентів 1:1:0,4...1,6). Катодні піки зміщені відносно анодних, що вказує на утворення нестабільних радикалів.

Для розчинів із вмістом $0,09$ моль/дм³ Na₂S₂O₃ і більше (розчини № 4–6, табл. 5) катодні піки зникають. Очевидно, що нестабільні моносеміхіони, які утворюються на початкових стадіях олігомеризації хінгідрону, взаємодіють з тіосульфатом з утворенням сульфозаміщених хінонних сполук. Тому піки III (рис. 5) відповідають процесам відновлення цих сульфозаміщених хінонних сполук і продуктів окиснення тіосульфату.

На залежності впливу концентрації натрій тіосульфату на піки (I) струмів окиснення свіжоприготовлених розчинів хінгідрону (рис. 7) спостерігаються дві ділянки. На першій ділянці за мольного відношення хінгідрону до натрій тіосульфату 1:0,4–3,9 (концентрація тіосульфату $0,009-0,09$ моль/дм³) відбувається різке зростання анодного струму. На другій ділянці за мольного відношення хінгідрону до натрій тіосульфату 1:3,9–39,2 вплив концентрації натрій тіосульфату є вже незначним. На 7 день вистоювання ця залежність має подібний характер, але без різкого зростання струму піків на першій ділянці. Очевидно, що за таких співвідношень, у свіжоприготовлених розчинах за рН $\sim 9,5$ відбувається утворення дисульфозаміщених хінонних сполук.

На рис. 8 наведено результати досліджень впливу швидкості розгортки потенціалу на характер анодних поляризаційних кривих для розчину № 4 (табл. 4) на 7 добу вистоювання.

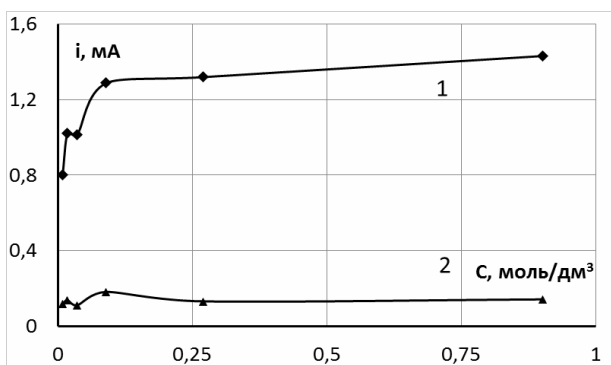


Рис. 7. Вплив концентрації натрій тіосульфату на піки (I) струмів окиснення у карбонатно-тіосульфатних розчинах хінгідрону. Час вистоювання, діб: 1 – 0; 2 – 7

Вольтамперні дослідження показали, що із збільшенням швидкості розгортки струми піків (I і II) окиснення зростають, а потенціали – зсуваються у позитивну сторону.

Оскільки хімічні процеси олігомеризації хінгідрону під час вистоювання карбонатно-тіосульфатних розчинів продовжуються, то нами одержані очікувані кінетичні залежності. Розраховані діагностичні критерії $X_s=0,5$, $X_c=0,88$ (анодний) і $X_c=0,98$ (катодний процес) вказують на необоротність та адсорбційні ускладнення електродного процесу.

Результати досліджень використано для вибору оптимальних умов одержання хінгідронного окисника і його експлуатації в складі хінгідронного поглинального розчину.

Висновки

1. Зміна концентрацій компонентів хінгідронного поглинального розчину впливає на окисно-відновні властивості розчинів хінгідронного окисника. Із зменшенням мольного відношення компонентів (натрій карбонату чи натрій тіосульфату) до хінгідрону та із збільшенням часу вистоювання стаціонарний потенціал платини у карбонатних і карбонатно-тіосульфатних розчинах хінгідрону збільшується.

2. Із збільшенням часу вистоювання карбонатних розчинів хінгідрону (5 г/дм³) зменшуються струми піків окиснення і відновлення. На 5 добу вистоювання у такому розчині затухають струми окиснення, що, очевидно, сприяє стабілізації хінгідронного окисника. Однак із збільшенням концентрації хінгідрону (від 5 до 30 г/дм³) в розчинах струми піків окиснення і відновлення зростають. За 5 діб вистоювання таких розчинів струми окиснення не затухають. Рекомендований час вистоювання хінгідронно-

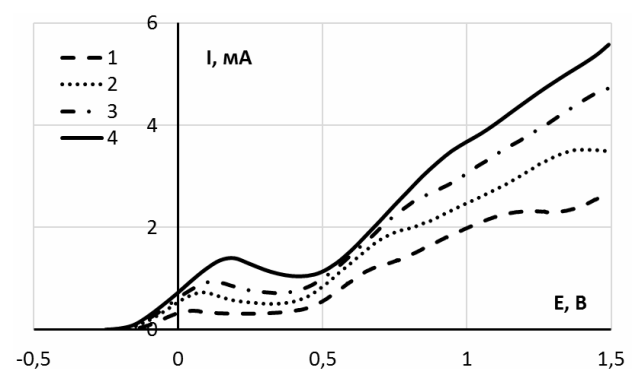


Рис. 8. Вплив швидкості розгортки потенціалу на характер поляризаційних кривих розчину № 4 (табл. 4) на 7 добу вистоювання (мВ/с): 1 – 2; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50

го окисника для приготування поглинального розчину потрібно збільшувати від 5 до 9 діб із зростанням концентрації хінгідрону від 5 до 30 г/дм³.

3. Збільшення концентрації натрій тиосульфату у карбонатно-тиосульфатних розчинах хінгідрону спричиняє різкому збільшенню струмів піків окиснення хінгідрону до досягнення мольного відношення концентрацій натрій тиосульфату до хінгідрону ~4:1. За цього ж співвідношення на кривих ЦВА зникають піки відновлення. Очевидно, що відбувається взаємодія хінгідронного окисника і тиосульфату з утворенням сульфозаміщених фрагментів олігомера.

4. Розрахунки кінетичних критеріїв показують, що електродні процеси на платині у карбонатних і карбонатно-тиосульфатних розчинах хінгідрону є необоротними і супроводжується адсорбційними ускладненнями електродного процесу, а також ускладнені наступною хімічною реакцією.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Quinone* and its derivatives for energy harvesting and storage materials. / Son E.J., Kim J.H., Kim K., Park C.B. // *J. Mater. Chem. A*. – 2016. – Vol.4. – P.11179-11202.
2. *Guin P.S., Das S., Mandal P.C.* Electrochemical reduction of quinones in different media: a review. // *Int. J. Electrochem.* – 2011. – Vol. 2011. – Article No. 816202.
3. *Redox* activation of hydrogen sulfide in reaction with cycloheptane. / Shinkar' E.V., Shvetsova A.V., Sediki D.B., Berberova N.T. // *Russ. J. Electrochem.* – 2015. – Vol.51. – No. 11. – P.1046-1053.
4. *Методи* очищення і перероблення сірководеньвмісних газів (огляд). / Слюзар А.В., Знак З.О., Калимон Я.А., Буклів Р.Л. // *Питання хімії та хім. технології*. – 2019. – № 3. – С.83-97.
5. *Mechanism* for the formation of elemental sulfur from modified Stretford process / Dong Y., Ling K.C., Zhang W.S., Luo H.F. // *Adv. Mater. Res.* – 2011. – Vol.233-235. – P.892-896.
6. *Tarumi M., Matsuzaki Y., Suzuki K.* Theoretical study on the redox reaction mechanism of quinone compounds in industrial processes // *Chem. Eng. Sci.* – 2019. – Vol.199. – P.381-387.
7. *Технологія* приготування поглинального розчину на основі хінгідрону для очищення газів від сірководню / Яворський В.Т., Калимон Я.А., Знак З.О., Чайко Н.Й. // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. – 2000. – № 5. – С.56-59.
8. *Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я.А.* Очищення газів від сірководню. Вплив концентрацій реагентів на поглинальні властивості хінгідронного розчину // *Хімічна промисловість України*. – 2011. – № 1(102). – С.26-30.
9. *Вплив* методики при готування хінгідронного розчину очищення газів від сірководню на його фізико-хімічні і окисно-відновні властивості / Яворський В.Т., Слюзар А.В., Мерцало І.П., Калимон Я.А. // *Питання хімії та хім. технології*. – 2011. – № 4(2). – С.301-304.
10. Данилов Ф.Й., Проценко В.С. Лінійна та циклічна вольтамперометрія: Монографія: у 2-х книгах. – Книга 1. – Дніпро: ЛІРА, 2016. – 192 с.
11. *Bailey S.I., Ritchie I.M.* A cyclic voltammetric study of the aqueous electrochemistry of some quinones. // *Electrochim. Acta*. – 1985. – Vol.13. – No. 1. – P.3-12.
12. *Rafiee M., Nematollahi D.* Voltammetry of electroinactive species using quinone/hydroquinone redox: a known redox system viewed in a new perspective // *Electroanalysis*. – 2007. – Vol.19. – No. 13. – P.1382-1386.
13. *Self*electro-catalysis of hydroquinone on gold electrode in aqueous un-buffered media / Chaudhari V.R., Bhat M.A., Ingole P.P., Haram S.K. // *Electrochem. Commun.* – 2009. – Vol.11. – No. 5. – P.994-996.
14. *Slyuzar A.V., Khomyak S.V., Kalymon Ya.A.* The influence of exposure time on changing of the properties of the soda solution of quinhydrone during the quinhydrone catalyst preparation // *Chem. Technol. Appl. Subst.* – 2019. – Vol.2. – No. 2. – P.68-72.
15. *Электрохимическое* разрушение тиосульфата натрия / Павличенко В.Ф., Исламгулова В.Р., Смирнов Ю.Д. и др. // *Журн. прикл. хим.* – 1993. – Т.66. – № 8. – С.1698 – 1703.

Надійшла до редакції 13.03.2020

INFLUENCE OF COMPONENTS ON THE REDOX PROPERTIES OF QUINHYDRONE ABSORPTION SOLUTION

A.V. Slyuzar*, Ya.A. Kalymon

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

* e-mail: savasl2000@yahoo.com

The changes in the redox properties of the quinhydrone solutions at different concentrations and ratios of quinhydrone, Na_2CO_3 , and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ during their exposure to free air were investigated by cyclic voltammetry method. It was found that the potential of platinum in the quinhydrone solutions at the concentration of 5 g dm^{-3} ($0.023 \text{ mol dm}^{-3}$) increased with an increase in the molar ratios of sodium carbonate to quinhydrone from 0.25:1 to 5:1 and sodium thiosulfate to quinhydrone from 0.4:1 to 40:1, whereas the potential of platinum decreased with increasing the exposure time. The cyclic voltammetry curves showed the currents peaks of the oxidation and reduction of the oligomerization products of quinhydrone. During the exposure of carbonate solutions of quinhydrone (5 g/dm^3), a decrease of the current of the oxidation peaks was observed and a complete attenuation of the oxidation processes was detected by 5th day of the exposure. However, the oxidation currents were still quite high for 5 days of the exposure in the solutions with higher concentrations of quinhydrone ($10\text{--}30 \text{ g dm}^{-3}$). Due to a high activity of oligomerized products, the formation of sulfo-substituted quinone compounds occurred in the initial stages of the exposure of carbonate-thiosulfate solutions of quinhydrone.

Keywords: quinhydrone; sodium carbonate; sodium thiosulfate; absorption solution; redox properties; cyclic voltammetry.

REFERENCES

1. Son E.J., Kim J.H., Kim K., Park C.B. Quinone and its derivatives for energy harvesting and storage materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, pp. 11179-11202.
2. Guin P.S., Das S., Mandal P.C. Electrochemical reduction of quinones in different media: a review. *International Journal of Electrochemistry*, 2011, vol. 2011, article no. 816202.
3. Shinkar' E.V., Shvetsova A.V., Sediki D.B., Berberova N.T. Redox activation of hydrogen sulfide in reaction with cycloheptane. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2015, vol. 51, pp. 1046-1053.
4. Slyuzar A.V., Znak Z.O., Kalymon Ya.A., Bukliv R.L. Metody ochyshhennya i pereroblennya sirkovoden'vmisnykh gaziv (oglyad) [Methods of purification and processing of hydrogen sulfide-containing gases: a review]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2019, no. 3, pp. 83-97. (in Ukrainian).
5. Dong Y., Ling K.C., Zhang W.S., Luo H.F. Mechanism for the formation of elemental sulfur from modified Stretford process. *Advanced Materials Research*, 2011, vol. 233-235, pp. 892-896.
6. Tarumi M., Matsuzaki Y., Suzuki K. Theoretical study on the redox reaction mechanism of quinone compounds in industrial processes. *Chemical Engineering Science*, 2019, vol. 199, pp. 381-387.
7. Yavorskiy V.T., Kalymon Ya.A., Znak Z.O., Chajko N.Y. Tehnologiya prygotovannya poglynal'nogo rozchynu na osnovi khingidronu dlya ochyshhennya gaziv vid sirkovodnyu [The technology of preparation of absorbent solution based on quinhydrone for the purification of gases from hydrogen sulfide]. *Ekotekhnologii i Resursoberezhennie*, 2000, no. 5, pp. 56-59. (in Ukrainian).
8. Yavorskiy V.T., Slyuzar A.V., Kalymon Ya.A. Ochyshhennya gaziv vid sirkovodnyu. Vplyv kontsentracii reagentiv na poglynal'ni vlastyivosti khingidronnogo rozchynu. [Gases purification from hydrogen sulfide. Influence of reagent concentrations on the absorption properties of quinhydrone solution]. *Khimichna Promyslovist' Ukrainy*, 2011, no. 1(102), pp. 26-30. (in Ukrainian).
9. Yavorskiy V.T., Slyuzar A.V., Mertsalo I.P., Kalymon Ya.A. Vplyv metody prygotovannya khingidronnogo rozchynu ochyshhennya gaziv vid sirkovodnyu na yogo fizyko-khimichni i okysno-vidnovni vlastyivosti. [The influence of procedures preparation of quinhydrone solution for gas purification from hydrogen sulfide on its physicochemical and redox properties]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2011, no. 4(2), pp. 301-304. (in Ukrainian).
10. Danilov F.I., Protsenko V.S., Liniina ta tsyklichna voltamperometriya. *Knyga 1* [Linear and cyclic voltammetry. Part 1]. Lira, Dnipro, 2016. 192 p. (in Ukrainian).
11. Bailey S.I., Ritchie I.M. A cyclic voltammetric study of the aqueous electrochemistry of some quinones. *Electrochimica Acta*, 1985, vol. 30, pp. 3-12.
12. Rafiee M., Nematollahi D. Voltammetry of electroinactive species using quinone/hydroquinone redox: a known redox system viewed in a new perspective. *Electroanalysis*, 2007, vol. 19, pp. 1382-1386.
13. Chaudhari V.R., Bhat M.A., Ingole P.P., Haram S.K. Self electro-catalysis of hydroquinone on gold electrode in aqueous un-buffered media. *Electrochemistry Communications*, 2009, vol. 11, pp. 994-996.
14. Slyuzar A., Khomyak S., Kalymon Ya. The influence of exposure time on changing of the properties of the soda solution of quinhydrone during the quinhydrone catalyst preparation. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 2019, vol. 2, no. 2, pp. 68-72.
15. Pavlichenko V.F., Islamgulova V.R., Smirnov Yu.D., Shitova Ye.N., Tomilov A.P. Elektrokhimicheskoe razrushenie tiusul'fata natriya [Electrochemical destruction of sodium thiosulfate]. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 1993, vol. 66, no. 8, pp. 1698-1703. (in Russian).