

УДК 542.943.3.546.224—31.54—145.2

ОКИСЛЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Голодов В. А., Кашникова Л. В.

Рассмотрены процессы окисления диоксида серы в водных растворах в мягких условиях. Описаны кинетические закономерности окисления SO_2 до H_2SO_4 различными окислителями. Обсужден механизм реакции и указаны возможные пути ее практического использования.

Библиография — 96 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

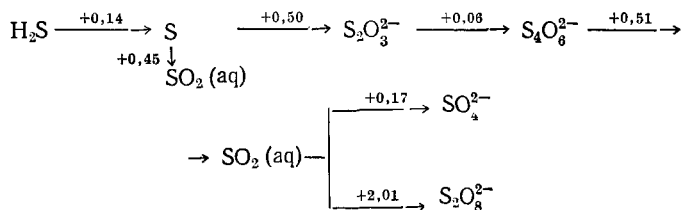
I. Введение	1796
II. Каталитические и некаталитические реакции окисления SO_2 различными соединениями	1798
III. Каталитические реакции окисления SO_2 дикислородом	1806
IV. Заключение	1811

I. ВВЕДЕНИЕ

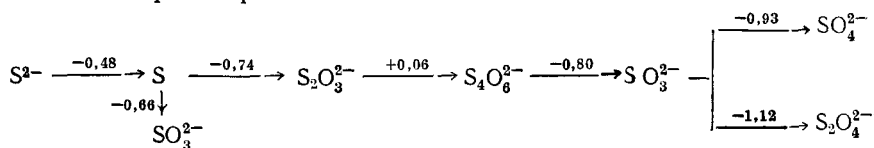
Процессы окисления SO_2 в мягких условиях интересны с теоретической точки зрения как объект для исследования детального механизма внутрисферных превращений молекул субстратов. Изучение этих процессов важно и с практической стороны, поскольку они могут быть использованы для разработки методов очистки отходящих газов металлургических и других производств от сильно токсичного компонента — диоксида серы. (Известно, что выбросы диоксида серы наносят большой ущерб природе, приводят к порче и разрушению зданий и сооружений.) Хотя концентрация SO_2 в отходящих газах обычно невелика, общие его потери в мире измеряются сотнями миллионов тонн. Поэтому наряду с решением экологических задач утилизация отходящих газов позволяет также получить значительные количества серной кислоты. Использование жидкофазных катализаторов целесообразно именно при окислении газовых смесей с низким содержанием SO_2 , когда гетерогенные катализаторы неэффективны.

Для диоксида серы характерны три типа реакций: а) протекающие без изменения, б) с понижением и в) с повышением валентности серы. Степень окисления серы в соединениях меняется от -2 до $+6$. На приведенных ниже схемах над стрелками указаны значения (в В) окислительно-восстановительных потенциалов, соответствующих переходам между различными соединениями серы [1]:

1) кислые растворы



2) щелочные растворы



Примером реакций, в которых не происходит изменения валентности серы, может служить растворение SO_2 в воде с образованием гидратов и сернистой кислоты:



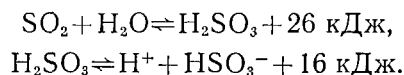
где $pK_1 = 1,92$; $pK_2 = 7,2$ [1]. Взаимодействие диоксида серы с основаниями и солями слабых кислот приводит к солям сернистой кислоты [2].

Прямой пропорциональности между общим поглощением SO_2 и его парциальным давлением (выше 1 атм) нет, т. е. закон Генри неприменим к растворению SO_2 в воде [2]. В то же время установлено, что зависимость растворимости SO_2 в воде от давления (до 1 атм) близка к линейной. Растворимость SO_2 в серной кислоте при давлении до 1 атм подчиняется закону Генри. По мере роста концентрации H_2SO_4 от 0 до 85% растворимость SO_2 постепенно понижается, в более концентрированных растворах кислоты — возрастает [3].

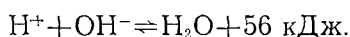
Растворение SO_2 в воде и в серной кислоте широко используется в химической промышленности. Детально изучены зависимости растворимости диоксида серы от его парциального давления, а также от температуры и кислотности [3], что важно для решения практических вопросов при производстве серной кислоты. Растворимость SO_2 в воде, согласно равновесию (1), можно увеличить путем снижения концентрации H^+ или удаления ионов сульфита за счет их окисления в сульфат-ионы. Однако в последнем случае происходит некоторое повышение концентрации ионов H^+ , так как образующаяся H_2SO_4 ионизирована сильнее, чем сернистая: это частично ослабляет влияние снижения концентрации сульфита на растворимость SO_2 [4].

Наиболее полно физико-химические основы процессов извлечения и концентрирования диоксида серы рассмотрены в работе [2], где приведены значения растворимости SO_2 в воде, растворах сильных кислот и оснований, солей и в гетерогенных системах, а также даны уравнения, по которым можно вычислить зависимость давления паров растворов диоксида серы от температуры.

Теплоты реакций, протекающих в процессе поглощения SO_2 , имеют следующие значения [2]:



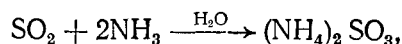
Если поглотитель — основание, то



Если абсорбент — соль слабой кислоты, то теплота поглощения SO_2 равна энергии ионизации этой кислоты.

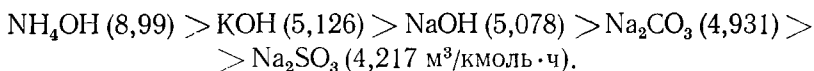
Наиболее подходящими поглотителями диоксида серы являются следующие буферные растворы с достаточно высоким pH [5]: 1) растворы солей слабой кислоты и сильного основания (например, сульфит-бисульфит натрия); 2) растворы солей сильной кислоты и слабого основания (например, основной сульфит алюминия); 3) растворы солей слабой кислоты и слабого основания (например, сульфит-бисульфит аммония); 4) растворы солей слабых кислот в присутствии свободной кислоты (сульфит-бисульфиты в присутствии органических кислот). Абсорбция водой применяется для поглощения SO_2 из газов при его концентрации ≥ 7 об.%; для более разбавленных газов этот метод нерентабелен вследствие большого расхода воды и затрат тепла на десорбцию [5].

Кинетика абсорбции диоксида серы растворами аммиака и сульфита-бисульфита аммония исследована [6] при 298 К. Установлено, что при поглощении SO_2 растворами NH_3 происходит быстрая двухстадийная реакция



а в растворах сульфита аммония протекает необратимое взаимодействие SO_2 с ионами SO_3^{2-} . Исследование кинетики поглощения диоксида серы растворами NH_4OH , NaOH , KOH , Na_2CO_3 и Na_2SO_3 показало [7], что с уменьшением их концентрации скорость абсорбции SO_2 для всех поглотителей, кроме сульфита натрия, повышается. Процесс хемосорбции в данном случае лимитируется диффузией SO_2 в жидкой фазе, а вязкость этих растворов пропорциональна их концентрации. Порядок реакции по SO_2 близок к нулю.

Поглотители в порядке убывания констант скоростей абсорбции SO_2 располагаются в следующий ряд (293 К):

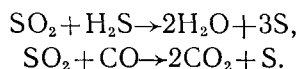


Уравнение скорости реакции для различных соединений можно записать в общем виде

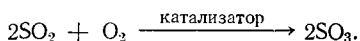
$$w = Ae^{-B\tau},$$

где τ — время в мин, A и B — константы, зависящие от природы поглотителя и равные соответственно для Na_2SO_3 (5,8521; 0,0469), Na_2CO_3 (6,314; 0,0254); KOH (6,6205; 0,0173), NaOH (7,3205; 0,0151), NH_4OH (9,9144; 0,0048).

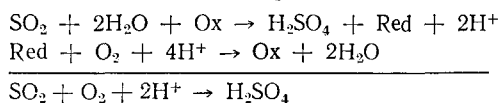
Химические процессы, сопровождающиеся понижением валентности серы, немногочисленны. Примером могут служить реакции SO_2 с сероводородом и окисью углерода [2]:



Наиболее характерны для диоксида серы реакции, протекающие с повышением валентности серы. Так, с хлором диоксид серы соединяется уже на солнечном свете. Взаимодействие SO_2 с кислородом идет, как правило, при высокой температуре и в присутствии катализаторов [2]:



В водной среде окисление диоксида серы под действием соединений (ионов) с большим окислительно-восстановительным потенциалом протекает достаточно быстро. При этом в большинстве случаев процесс идет с образованием серной кислоты, как мы полагаем, по механизму окислительного сульфирования воды [8] с последующей регенерацией восстановленной частицы Red дикислородом:



Реакция окисления SO_2 в водных растворах до серной кислоты имеет большое значение для извлечения диоксида серы из газов, однако изучена она пока недостаточно [9].

Исследованию высокотемпературных гетерогенных процессов окисления SO_2 до SO_3 — основного метода получения серной кислоты — посвящено большое число работ (см. [10–15]). В то же время окисление SO_2 в мягких условиях освещено в литературе значительно меньше, хотя оно заманчиво с точки зрения экономии энергетических ресурсов и открывает новые возможности исследования механизма катализа комплексными соединениями в растворах.

II. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ SO_2 РАЗЛИЧНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

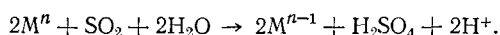
В водных средах окисление диоксида серы комплексными анионами металлов и дикислородом под действием гомогенных катализаторов протекает достаточно быстро, при этом образуется H_2SO_4 . В табл. 1 ука-

Кинетические и энергетические характеристики процессов окисления SO_2 в H_2SO_4 в водных растворах

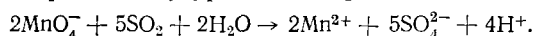
Ион	Активная форма комплексного иона	T, К	Константа скорости	E_a , кДж/моль	ΔS^* , Дж/(моль·К)	Ссылки
Mn^{7+}	$\text{MnO}_3(\text{OH})\text{I}^- (\text{aq})$	293	$1,15 \cdot 10^6$ л/моль·мин	7,2	-178	[16]
Mn^{7+}	$\text{MnO}_3(\text{OH})\text{F}^- (\text{aq})$	293	$75,7 \cdot 10^3$ л/моль·мин	38,0	-92	[16]
Cr^{6+}	$\text{CrO}_3(\text{OH})\text{I}^- (\text{aq})$	298	$18,0 \cdot 10^4$ л/моль·мин	—	—	[17, 18]
Cr^{6+}	$\text{CrO}_3(\text{OH})\text{I}^{2-} (\text{aq})$	298—318	$2,0 \cdot 10^5$ л/моль·мин	5,6	—	[17, 18]
Se^{4+}	$\text{SeO}_m(\text{OH})_n\text{I}^{3-2m-n}(\text{aq})$	293—323	$7,2 \cdot 10^4$ л ² /моль ² ·мин	13,4	—	[18]
Hg^{2+}	$\text{HgX}_n^{2-n}(\text{Ac}^-, \text{NO}_3^-)$	303	$0,5 \cdot 10^2$ л ² /моль ² ·мин	—	—	[19]
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} (\text{aq})$	298	$0,52$ л ² /моль ² ·мин	—	—	[20]
Cu^{2+}	$\text{CuCl}_2\text{I}^- (\text{aq})$	293—343	$3,9 \cdot 10^2$ л ² /моль ² ·мин	32,6	-104,6	[21]
$\text{Cu}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$	$\text{CuFeCl}_n\text{I}^{4-n} (\text{aq})$	293—353	$3,6 \cdot 10^3$ л ² /моль ² ·мин	30,0	147,6	[22, 23]

Обозначения: T — температура; E_a — энергия активации, ΔS^* — энтропия активации.

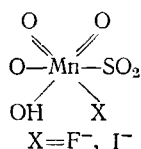
заны ионы металлов (M^{n+}), которые в водных растворах окисляют SO_2 до H_2SO_4 , а также приведены энергетические и кинетические характеристики окислительно-восстановительных реакций типа



Подробно изучено окисление диоксида серы соединениями $\text{Mn}(\text{VII})$, $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{Se}(\text{IV})$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [16—18, 24, 25]. Так, перманганат калия легко восстанавливается диоксидом серы в присутствии ионов F^- , I^- или OH^- согласно стехиометрическому уравнению [16]:

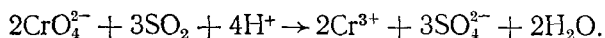


Реакция имеет первый порядок по окислителю, восстановителю и ионам H^+ . Считают, что лимитирующей стадией процесса является внутрисферный редокс-распад промежуточного комплекса, включающего все компоненты реакции:

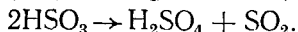
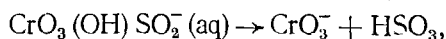
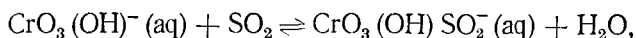
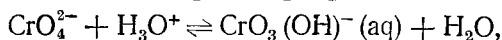
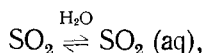


В зависимости от природы лиганда-катализатора (OH^- , F^- , I^-), осуществляющего перенос электронов между окислителем и восстановителем, существенно меняется скорость процесса: активность лигандов возрастает в ряду $\text{F}^- < \text{OH}^- < \text{I}^-$. Считают, что высокая активность иона I^- обусловлена тем, что он является более сильным нуклеофилом, чем F^- и OH^- -ионы [16].

Окисление диоксида серы хромом(VI) протекает по уравнению:



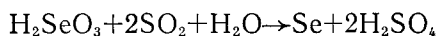
В области концентраций HClO_4 до 10 г-ион/л реакция имеет первые порядки по Cr^{3+} , SO_2 , H_3O^+ [17, 18]. Предлагаемый механизм реакции включает образование протонированной формы хрома(VI) с последующим присоединением к ней молекулы SO_2 . Лимитирующей является стадия распада комплекса хрома(VI) с диоксидом серы $\text{CrO}_3(\text{OH})\text{SO}_2^- (\text{aq})$:



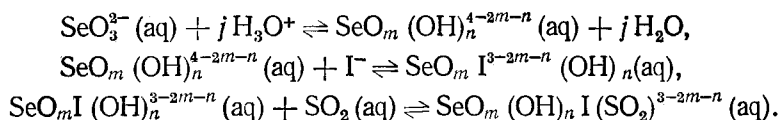
Скорость реакции описывается уравнением

$$w = k \cdot [\text{CrO}_3(\text{OH}) \text{SO}_2^-(\text{aq})].$$

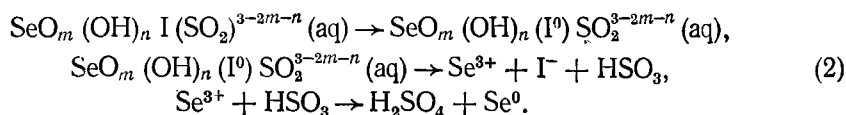
Окисление диоксида серы селенистой кислотой [18]



сильно ускоряется в присутствии протоно-лигандных катализаторов. В системе $\text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{HClO}_4 - \text{KI} - \text{H}_2\text{O}$ реакция имеет первые порядки по Se^{4+} , SO_2 , KI ; порядок по ионам водорода близок к двум. Согласно предлагаемой авторами [18] схеме механизма, ионы водорода протонируют атомы кислорода в анионе SeO_3^{2-} , затем протонированные формы образуют комплексы с растворенным диоксидом серы и ионами I^- :



Редокс-превращение комплексов $\text{SeO}_m(\text{OH})_n \text{I}(\text{SO}_2)^{3-2m-n}(\text{aq})$ по стадии (2) лимитирует процесс. Дальнейшее восстановление селена(III) протекает быстро и не отражается на кинетике реакции.

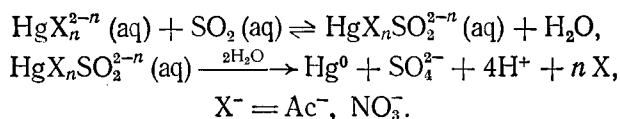


Скорость реакции зависит от относительного содержания протонированных форм $\text{Se}(\text{IV}) - \text{SeO}^{2+}(\text{aq})$ и $\text{SeOH}^{3+}(\text{aq})$ (соответственно κ_1 и κ_2), проявляющих наибольшую активность в окислении диоксида серы:

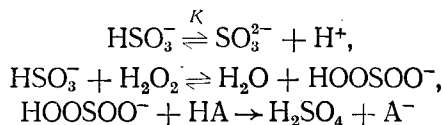
$$w = (k_1 \kappa_1 + k_2 \kappa_2) [\text{I}^-] [\text{SO}_2],$$

где k_1 и k_2 — парциальные константы скорости.

Обнаружено, что диоксид серы в присутствии HClO_4 (в количестве 2–8 моль/л) быстро окисляется ртутью(II) до серной кислоты с образованием металлической ртути [19]. Порядки по Hg^{2+} и SO_2 близки к 1. Механизм процесса, по мнению авторов [19], включает следующие стадии:



Интересен процесс окисления SO_2 пероксидом водорода в водном растворе (ионная сила 1,0; pH 4–8) [26, 27]. Установлено, например, что порядки по SO_2 и H_2O_2 равны 1, а по ионам водорода — меняются от 1 в области pH 4,5–6,5 до 2 при pH 6,5–8,0. Реакция ускоряется в присутствии доноров протонов (HA) в соответствии с механизмом общего кислотного катализа. Считают, что схема процесса включает следующие стадии:



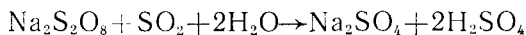
(HOOSOO^- — мононадсернистая кислота).

Скорость реакции описывается уравнением

$$w = [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{SO}_2] \{ [\text{H}^+] / ([\text{H}^+] + K) \} (k_1 [\text{H}^+] + k_2 [\text{HA}]),$$

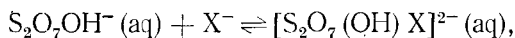
где $k_1 = 58$ и $k_2 = 720 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} / \text{с}$ при $T = 285 \text{ К}$. Энергия активации процесса составляет $37 \pm 2 \text{ кДж/моль}$, энтропия активации $\sim 4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Окисление диоксида серы персульфатом натрия в отсутствие катализаторов

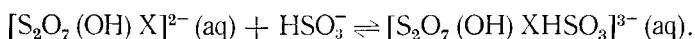


протекает с небольшими скоростями [24, 25]. Реакция идет энергично при совместном действии протонных и лигандных катализаторов. Полагают, что в системах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{HClO}_4 - \text{KI} - \text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{HClO}_4 - \text{LiBr} - \text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ диоксид серы реагирует в виде HSO_3^- -анионов, поскольку известно, что присоединение OH^- -аниона к SO_2 ведет к усилению восстановительных свойств последнего в результате возрастания электронной плотности на донорной орбитали атома S [28].

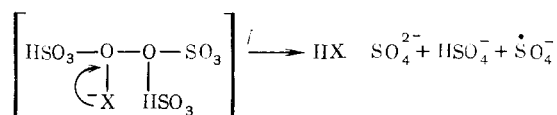
Полагают [28], что окисление HSO_3^- -анионов происходит следующим путем. Первоначально протонированная форма персульфат-аниона взаимодействует с галогенид-ионом X^-



затем комплекс $[\text{S}_2\text{O}_7(\text{OH})\text{X}]^{2-} (\text{aq})$ реагирует с HSO_3^- :

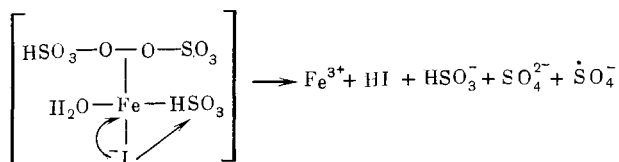


В лимитирующей стадии происходит редокс-превращение активного комплекса по схеме:



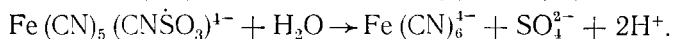
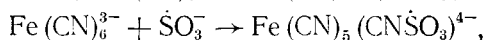
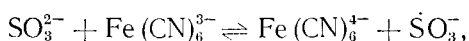
Авторы [28] считают, что лиганд (галогенид-ион) отдает свой электрон на перекисную связь персульфат-иона, а затем в виде X^0 окисляет частицу HSO_3^- , вновь превращаясь в X^- . Такое перераспределение электронов осуществляется в пределах внутренней сферы комплекса.

Лимитирующей стадией процесса окисления анионов HSO_3^- персульфат-анионами в присутствии железа(III) является реакция [25]:



Иодид-ион отдает электрон центральному атому комплекса, внутрисферно атакует координированный донор и восстанавливается до I^- . В свою очередь Fe^{3+} передаст электрон на перекисную связь персульфат-иона, в результате чего происходит ее разрывление и последующий распад комплекса. Механизм реакции в присутствии ионов железа(III) отличается от рассмотренного ранее тем, что металл в комплексе облегчает передачу электрона от иодид-иона к персульфат-иону.

Изучен процесс окисления сульфит-анионов также индивидуальным комплексом Fe^{3+} — гексацианоферратом(III) при 298 К [20]. Как полагают авторы, процесс протекает следующим путем:



Скорость реакции описывается уравнением

$$w = k_M [\text{M}] [\text{SO}_3^{2-}] [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}],$$

где M — ион Na^+ или K^+ , причем $k_{\text{Na}^+} = 0.52 \pm 0.02 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}/\text{с}$, а $k_{\text{K}^+} = 1.15 \pm 0.04 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}/\text{с}$. Реакция окисления сульфит-анионов гексацианоферратом слабо ингибируется диоксигородом.

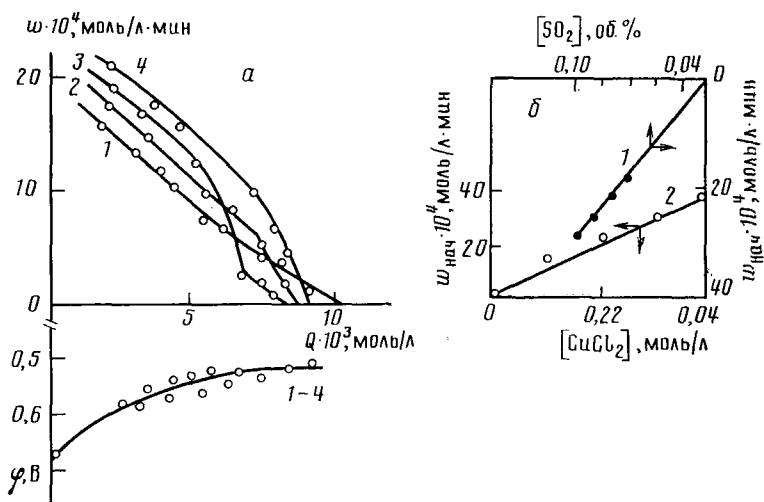


Рис. 1. Окисление SO_2 хлоридом меди(II) при 293 K, $[\text{HCl}] = 4,8$ и $[\text{KI}] = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л; а — зависимость скорости окисления ω и потенциала системы φ (пересчитан по водородному потенциалу) от количества прореагировавшего SO_2 при $[\text{CuCl}_2] = 0,02$ моль/л и начальной концентрации SO_2 , равной: 0,062 (1); 0,076 (2); 0,086 (3) и 0,103 об. % (4); б — зависимость начальной скорости окисления от SO_2 (1) при $[\text{CuCl}_2] = 0,02$ моль/л и от $[\text{CuCl}_2]$ (2) при $[\text{SO}_2] = 0,086$ об. % [18]

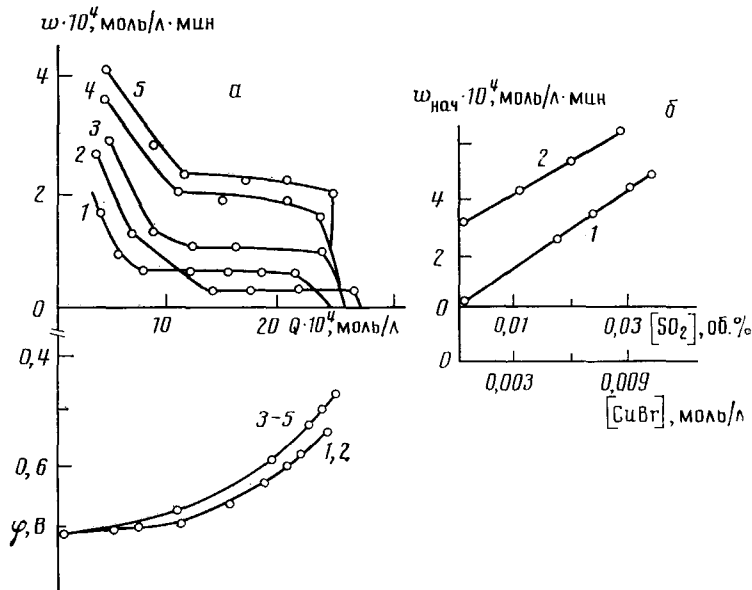


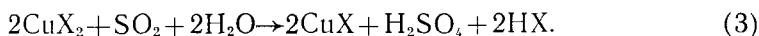
Рис. 2. Окисление SO_2 бромидом меди(II) при 293 K, $[\text{HBr}] = 6,0$ и $[\text{KI}] = 0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; а — зависимость скорости окисления ω и потенциала системы φ от количества прореагировавшего SO_2 при $[\text{CuBr}_2] = 0,005$ моль/л и начальной концентрации SO_2 , равной 0,017 (1); 0,023 (2); 0,028 (3); 0,032 (4) и 0,035 об. % (5); б — зависимость начальной скорости окисления от $[\text{SO}_2]$ (1) при $[\text{CuBr}_2] = 0,005$ моль/л и от $[\text{CuBr}_2]$ (2) при $[\text{CuBr}_2] = 0,003$ моль/л и $[\text{SO}_2] = 0,028$ об. % [18]

Жидкофазное окисление SO_2 солями железа исследовано в кислых растворах [29]. Увеличение концентрации HClO_4 от 0,1 до 2,5 моль/л приводит к образованию в растворе частиц $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, обладающих низкой активностью, вследствие чего скорость процесса падает. Порядки реакции по SO_2 и Fe^{3+} близки к 1. Механизм реакции предполагает образование тионатного радикала HSO_3 , взаимодействующего с Fe^{3+} с образованием сульфат-анионов.

Обнаружено [30], что соли Co^{3+} — более эффективные катализаторы окисления сульфит-ионов, чем соли Fe^{3+} и Fe^{2+} . В присутствии нитрата

кобальта концентрация сульфит-ионов при комнатной температуре за 3 ч снижается в 7 раз. Подобный каталитический раствор может быть использован для очистки газов с низким содержанием SO_2 .

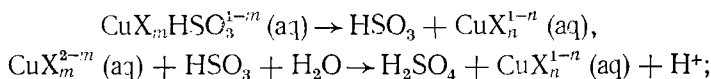
Наиболее детально изучено окисление диоксида серы галогенидами Cu в системах $\text{CuCl}_2 - \text{HCl} - \text{KI} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuBr}_2 - \text{HBr} - \text{KI} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuBr}_2 - \text{LiBr} - \text{H}_2\text{O}$ [18, 21, 31]. Оно протекает по уравнению:



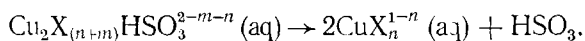
По концентрациям Cu(II) и SO_2 установлены близкие к 1 порядки реакции. Одновалентная медь увеличивает начальную скорость процесса в результате активации HSO_3^- -анионов (рис. 1, 2).

Восстановление Cu^{2+} до Cu^+ протекает при внутрисферном редокс-распаде комплексов Cu^{2+} с HSO_3^- -анионами по двум параллельным маршрутам:

а) первый маршрут (X^- — галогенид-ион):

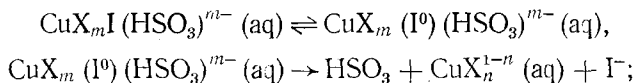


б) второй маршрут (связанный с активацией HSO_3^- -анионов медью(I))

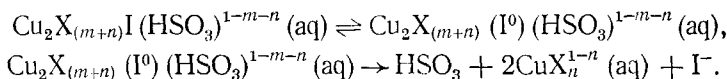


При восстановлении меди(II) диоксидом серы в присутствии иодид-ионов возможен переход электрона на центральный атом и образование во внутренней сфере лиганда I^0 , который окисляет HSO_3^- -анион до HSO_3 :

а) первый маршрут



б) второй маршрут, связанный с активацией HSO_3^- -анионов медью(I):



Данная схема объясняет каталитическое действие иона I^- (первый порядок по I^-), служащего «посредником» при переносе электронов от SO_2 к Cu^{2+} . Учитывая, что восстановление меди(II) диоксидом серы в системе $\text{CuBr}_2 - \text{LiBr} - \text{H}_2\text{O}$ в присутствии только бромид-ионов протекает при значительных концентрациях последних $[\text{Br}^-] = 2-8$ г-ион/л и $[\text{Cu}^{2+}] \ll [\text{Br}^-]$, мы полагаем, что катализаторами в данном процессе являются гомолигандные бромидные комплексы Cu^{2+} . Активность хлоридных комплексов в реакциях окисления SO_2 обнаружена только при высокой концентрации диоксида серы (100 об. %) [32].

Скорость восстановления Cu^{2+} зависит от природы катализатора. Уравнение скорости имеет вид [21]

$$w = (k_1 + k_2[\text{Cu}^+])[\text{Cu}^{2+}][\text{SO}_2],$$

где k_1 и k_2 — константы скорости реакции по первому и второму маршрутам соответственно. Поскольку зависимость скорости реакции восстановления меди(II) диоксидом серы от текущей концентрации меди(I) описывается нисходящими кривыми (рис. 1) неавтокаталитического характера (уменьшение скорости реакции за счет убыли Cu^{2+} не компенсируется ее каталитическим ускорением образующейся Cu^+), можно заключить, что наибольший вклад в суммарную скорость процесса вносит первый маршрут, не связанный с активацией HSO_3^- -анионов медью(I). Однако наличие второго маршрута приводит к тому, что кинетические кривые не подчиняются уравнению первого порядка по CuX_2 , а при вос-

Таблица 2

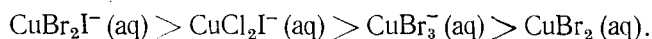
Активность галогенидных комплексов меди(II) в реакции окисления SO_2 [18, 21, 31]

Комплекс; система	k_1 , л/моль·мин	k_2 , л ² /моль ² ·мин	E_1 , кДж/моль	E_2 , кДж/моль	ΔS_1^* , Дж/(моль·К)	ΔS_2^* , Дж/(моль·К)
CuBr_2I^- (aq); $\text{CuBr}_2\text{—HBr—KI—H}_2\text{O}$	$5,2 \cdot 10^2$	$7,7 \cdot 10^5$	28,8	46,0	—101	0,4
CuCl_2I^- (aq); $\text{CuCl}_2\text{—HCl—KI—H}_2\text{O}$	$3,9 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^4$	32,6	24,7	—105	—90
CuBr_3^- (aq)	$0,5 \cdot 10^{-2}$	4,5	44,0	40,0	—52	—5
CuBr_2 (aq); $\text{CuBr}_2\text{—LiBr—H}_2\text{O}$	$0,1 \cdot 10^{-2}$	0,5	—	—	—	—

Обозначения: k_1 , k_2 — парциальные константы скорости реакции, E_1 , E_2 — кажущиеся энергии активации, ΔS_1^* , ΔS_2^* — энтропии активации по первому и второму маршрутам соответственно.

становлении бром-иодидных комплексов меди(II) на значительном протяжении кинетических кривых наблюдается «нулевой порядок» (рис. 2) [31].

Как показывают расчеты и экспериментальные результаты, наибольшей активностью в реакции восстановления меди(II) диоксидом серы обладают комплексы с определенным составом внутренней сферы. Из табл. 2 следует, что галогенидные комплексы меди(II) по своей активности располагаются в ряд:



Энергия активации по первому маршруту, вносящему наибольший вклад в суммарную скорость процесса, увеличивается при переходе от бром-иодидных комплексов к хлоридным и далее к бромидным, что находится в соответствии со значениями констант скоростей реакции.

Наибольшая энтропия активации ($\Delta S_2^* = 0,4$ Дж/моль·К) обнаружена для самого активного комплекса CuBr_2I^- (aq) в системе $\text{CuBr}_2\text{—HBr—KI—H}_2\text{O}$, она свидетельствует о высокой вероятности оптимальной ориентации частиц в момент столкновения.

Значительное каталитическое ускорение окисления SO_2 анионами Cl^- и Br^- было отмечено в работе [33], где изучалось действие некоторых анионов и катионов (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^-) на скорость окисления сульфита натрия. Существенного катионного эффекта не обнаружено, Cl^- и Br^- -ионы проявляли активность при концентрациях выше $1 \cdot 10^{-3}$ М. Незначительное влияние природы катиона (Na^+ , K^+ , NH_4^+) на процесс окисления сульфит-анионов отмечено также в [34].

Обнаружено, что добавки хлорида железа к системе $\text{CuCl}_2\text{—HCl—KI—H}_2\text{O}$ существенно увеличивают скорость окисления диоксида серы [22, 23]. На основании кинетических и спектроскопических данных сделан вывод, что медь(II) и железо(III) образуют в присутствии хлорид- и иодид-ионов гетероядерные комплексы состава $\text{CuFeCl}_m\text{I}^{4-m}(\text{aq})$, которые имеют более высокую активность в реакции с диоксидом серы, чем индивидуальные комплексы меди и железа. Вычисленная константа устойчивости гетероядерного комплекса $\alpha = [\text{Cu}^{2+}\text{—Fe}^{3+}]/[\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}^{3+}] = 10$.

Восстановление гетероядерных комплексов Cu^{2+} и Fe^{3+} диоксидом серы протекает тоже по двум маршрутам. Реакция по первому маршруту, вносящему больший вклад в суммарную скорость процесса, включает внутрисферный окислительно-восстановительный распад этих комплексов с HSO_3^- -анионом по уравнению [22, 23]:



Реакция по второму маршруту ускоряется в результате активации HSO_3^- -анионов медью(I).

Кинетическое уравнение, описывающее процесс восстановления гетероядерных комплексов, имеет вид:

$$w = [\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^{0,5}[\text{SO}_2](k_1 + k_2[\text{Cu}^+]),$$

где k_1 и k_2 — константы скорости по первому и второму маршрутам соответственно.

Состав гетероядерных комплексов, отвечающий формуле $\text{CuFeCl}_n\text{I}^{4-n}(\text{aq})$ попытались установить методом изомолярной серии (рис. 3) [22, 23]. Тот факт, что скорость реакции максимальна при соотношении $[\text{CuCl}_2] : [\text{FeCl}_3] = 1 : 1$, позволил предположить, что в активном комплексе один ион Cu^{2+} связан с одним ионом Fe^{3+} .

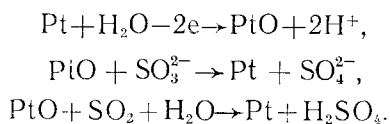
Существование в системе $\text{CuCl}_2 - \text{FeCl}_3 - \text{HCl} - \text{KI} - \text{H}_2\text{O}$ гетероядерных комплексов подтверждено колориметрическими методами молярных отношений и относительного выхода [23]. На образование гетероядерных комплексов указывает также уменьшение интенсивности сигнала ЭПР раствора $\text{CuCl}_2 - \text{HCl} - \text{KI} - \text{H}_2\text{O}$ при добавлении к нему FeCl_3 , свидетельствующее об уменьшении концентрации соли CuCl_2 в результате образования гетероядерного комплекса, не дающего сигнала ЭПР [23].

В реакции (4) два индивидуальных комплексных соединения (галогениды меди и железа) проявляют синергический эффект. Подобный эффект был обнаружен также при окислении диоксида серы в водном растворе смесями солей марганца и железа. Наиболее выраженный эффект был достигнут в растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ацетата марганца и $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л хлорида железа [35].

Причина ускорения окисления $\text{S(IV)} \rightarrow \text{S(VI)}$, по-видимому, заключается в том, что двухстадийное электрохимическое окисление SO_2 индивидуальными комплексами заменяется при этом двухэлектронной одностадийной реакцией, т. е. редокс-процесс становится синхронным.

Анализ экспериментальных и литературных данных [18, 21–25, 31] приводит к выводу, что реакция восстановления комплексов металлов диоксидом серы протекает через образование интермедиата — комплекса металла с гидросульфит-анионом, в котором происходит внутрисферный перенос электрона с S^{4+} на M^{n+} . Установлено, что компоненты систем, включающих комплексы металлов, диоксид серы, воду и лиганды, реагируют в стехиометрическом соотношении, что исключает цепной путь реакции [18, 21–25, 31].

Теоретическое и практическое значение имеют также реакции электрохимического окисления сульфитов и SO_2 , легко протекающие на анодах из платины и графита. Так, исследование анодного окисления H_2SO_3 на Pt-электроде показало, что общая скорость процесса определяется окислением восстановителя кислородом из воды, электрохимически адсорбированным на платине [36]. Механизм процесса можно описать следующей схемой:



Скорость окисления сульфит-анионов заметно снижается при упрочении связи кислорода с поверхностью [37].

Для увеличения скорости реакции необходима активация поверхности платины. Обнаружено, что электрокаталитическая активность платины в присутствии иодида калия в несколько раз выше, чем платины,

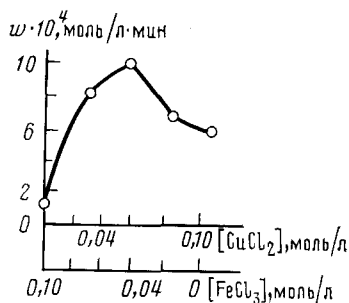


Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции от отношения $[\text{CuCl}_2] : [\text{FeCl}_3]$ при 293 К; $[\text{HCl}] = 4,8$ и $[\text{KI}] = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{SO}_2] = 0,58$ об. % [23]

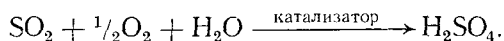
покрытой лишь частицами SO_2H [38]. Считают, что частицы $\text{I}_{\text{адс}}$ на поверхности участвуют в переносе электрона через границу раздела фаз. По-видимому, как и в гомогенных системах, описанных ранее, так и на поверхности электродов-катализаторов механизм катализа парой $\text{I}^0 + \text{I}^-$ сходен.

Подробно изучена также адсорбция H_2SO_3 на электродах, служащих электрокатализаторами [39–43]. Описано электроокисление сернистого ангидрида на сплавах платина — золото и на органических комплексах металлов, нанесенных на пирографит или сажу [44–46]. Одним из интересных приложений реакции электрохимического окисления является использование ее в термоэлектрохимическом сернокислотном способе получения водорода. Исследования последних лет показали, что в качестве электродов-катализаторов можно успешно применять не только платиновые и платиноуглеродные, но и металлопорфириновые электроды [47–49].

Электрохимическое окисление диоксида серы, в котором не нужны соединения-окислители, по-видимому, представляет интерес для очистки газов от SO_2 [50].

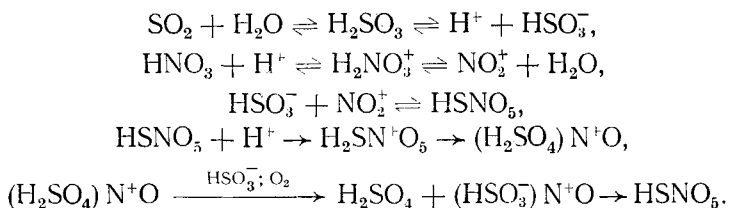
III. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ SO_2 ДИКИСЛОРОДОМ

Исследование процессов окисления диоксида серы дикислородом в присутствии гомогенных катализаторов и воды представляет практический интерес:



Эта реакция уже с прошлого века используется для получения H_2SO_4 известным нитрозным методом, описанию которого посвящено много публикаций (см., например, [51]). Однако сравнительно недавно в работе [52] был предложен механизм, принципиально отличающийся от классического. Все варианты традиционного механизма нитрозного процесса предполагают участие серной кислоты в виде нитрозилсерной кислоты в акте окисления диоксида серы [51], хотя в условиях опыта максимальная скорость реакции в кислых растворах наблюдается в отсутствие H_2SO_4 , а увеличение концентрации H_2SO_4 приводит к торможению реакции [52].

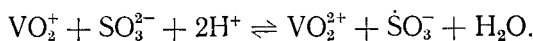
Систему $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{O}_2$ изучали при 363–448 К и давлении SO_2 от $2 \cdot 10^5$ до $8 \cdot 10^4$ Па [52]. Активной окисляющей частицей (переносчиком кислорода) авторы считают ион нитронима NO^+ , причем предполагается, что передача кислорода к молекулам сернистой кислоты осуществляется не свободными нитроним-ионами, а их комплексами с ионами сернистой кислоты. Механизм окисления диоксида серы описывается схемой:



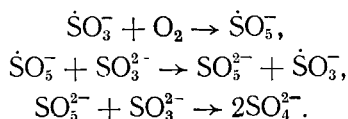
В близких условиях протекает окисление диоксида серы дикислородом в водной среде с использованием в качестве катализатора частиц активированного угля, хотя полагают, что в этом случае процесс идет по механизму, отличному от механизма окисления SO_2 в присутствии комплексов металлов [53]. Реакция имеет первые порядки по катализатору, суспендированному в растворе, и по дикислороду. Порядок реакции по SO_2 меняется от 0 до 2, скорость процесса не зависит от pH раствора [54].

При исследовании кинетики окисления диоксида серы дикислородом в водных растворах, содержащих соли ванадия, установлено, что в этом

случае ионы V^{5+} являются инициаторами цепной реакции [55]:



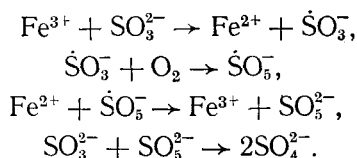
Процесс развивается далее по схеме:



Обрыв цепи происходит в результате рекомбинации радикалов. Уравнение, описывающее скорость образования серной кислоты, имеет вид:

$$w = k([O_2][SO_2][V]^{1/4})/[H_2SO_4]^2.$$

Изучен процесс окисления диоксида серы дикислородом в водных растворах, содержащих $Fe_2(SO_4)_3$, в отсутствие и в присутствии V^{4+} [56]. В первом случае также предполагается цепной механизм реакции:



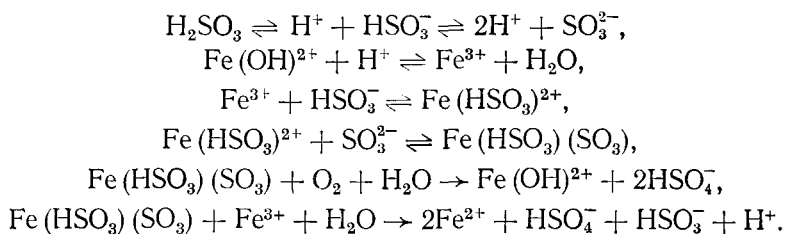
Скорость реакции выражается уравнением

$$w = 4,32 \cdot 10^7 \exp(9625/RT) [SO_2].$$

Ионы V^{4+} снижают скорость реакции, поскольку они взаимодействуют с радикалами \dot{SO}_5^- , уменьшая их концентрацию.

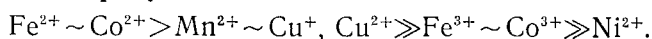
В работе [57] также изучен процесс окисления диоксида серы дикислородом в присутствии ионов железа. Установлено, что порядок реакции по Fe^{3+} растет от 0 до 1 по мере уменьшения $[Fe^{3+}]$. Реакция окисления диоксида серы ионами Fe^{3+} конкурирует с каталитическим окислением его дикислородом при $[Fe^{3+}] > 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Автор приводит два уравнения, описывающие изменение общей скорости реакции с увеличением pH и концентрации диоксида серы.

В работе [57], в противоположность [56], предполагается нерадикальный механизм окисления диоксида серы:



Авторы [58] также придерживаются мнения, что процесс окисления диоксида серы дикислородом в присутствии солей Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} нельзя описать радикально-цепным механизмом и предлагают ассоциативный механизм, согласно которому между сульфит-анионами и катализатором образуются относительно стабильные комплексы. На возможность образования комплексов между $S(IV)$ и M^{x+} в процессе окисления SO_2 дикислородом указывается и в работе [59].

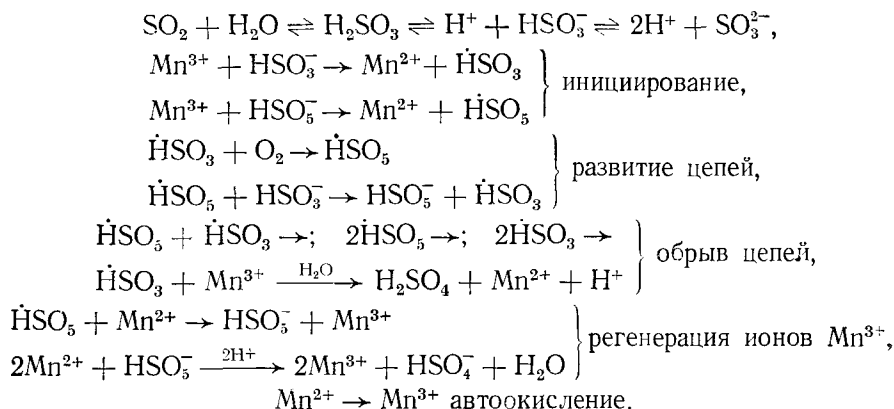
Установлено [58], что реакция окисления диоксида серы дикислородом имеет первый порядок по SO_2 в широком диапазоне концентраций последнего. Каталитическое действие ионов переходных металлов на реакцию убывает в ряду:



При окислении SO_2 дикислородом в присутствии Fe^{2+} в интервале pH 0,8–5,0 в растворах реакция имеет индукционный период, продол-

жительность которого возрастает с увеличением кислотности среды [60]. Обнаружено, что при окислении диоксида серы дикислородом добавки Mn^{2+} и Fe^{3+} оказывают сравнительно небольшое влияние на скорость процесса [61]. В то же время другие исследователи считают соединения Mn^{2+} , Fe^{3+} , а также Co^{2+} перспективными катализаторами этой реакции [62–66]. Установлено, что соли железа и марганца активны в сравнительно кислой, а кобальта — только в щелочной среде. Максимум активности наблюдается при $pH \sim 3,4$ (Fe), 4,1 (Mn) и 9,0 (Co) [62, 63]. В этих работах предлагается радикально-цепной механизм каталитического окисления SO_2 . При окислении диоксида серы в кислых растворах цепи коротки ($n=1, 2$), порядок реакции по SO_2 близок или больше 1, а по катализатору — меньше 1. В щелочных растворах цепи удлиняются, порядок по SO_2 равен 1,5, а по катализатору 0,5.

Процесс окисления SO_2 дикислородом в присутствии $MnSO_4$, как полагают авторы работы [64], протекает по схеме:



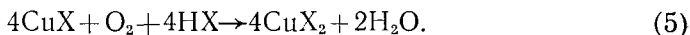
В схему входят также другие реакции, например:



Радикально-цепной механизм окисления SO_2 дикислородом предполагается также для случаев катализа ионами Co^{2+} [67] и Fe^{2+} [68].

Реакция, катализируемая Fe^{2+} , имеет индукционный период, длительность которого возрастает с увеличением кислотности среды [69]. В водных растворах при pH 8,5 каталитическое действие ионов Co^{2+} в 12 раз сильнее, чем ионов Cu^{2+} [67]. Порядки по O_2 , Co^{2+} и SO_2 равны соответственно 0; 0,5; 1,5; в то же время в работе [70] для аналогичных условий приводится значение порядка реакции по O_2 , равное 1.

Окисление диоксида серы дикислородом в присутствии галогенидов меди (I, II) изучено в системах $CuCl_2 - HCl - KI - H_2O$ и $CuBr_2 - HBr - KI - H_2O$ [71, 72]. Найдено, что процесс состоит из двух стадий: реакции восстановления меди (II) диоксидом серы, протекающей по уравнению (3), и реакции окисления меди (I) дикислородом:



Скорость окисления диоксида серы дикислородом в общем случае может зависеть от соотношения констант скоростей реакций (3) и (5), а в условиях опытов [72] определяться реакцией (5).

На рис. 4 [71, 72] представлены типичные кинетические и потенциометрические кривые окисления SO_2 дикислородом. На этих кривых имеются два участка: нестационарный и стационарный. На нестационарном участке происходит восстановление Cu^{2+} по реакции (3). В стационарных условиях наступает равновесие между реакциями восстановления Cu^{2+} диоксидом серы (3) и окисления Cu^+ дикислородом (5). Для увеличения общей скорости окисления диоксида серы дикислородом необходимо использовать факторы, ускоряющие окисление Cu^+ до Cu^{2+} , которая затем быстро восстанавливается до Cu^+ . Как показали расчеты

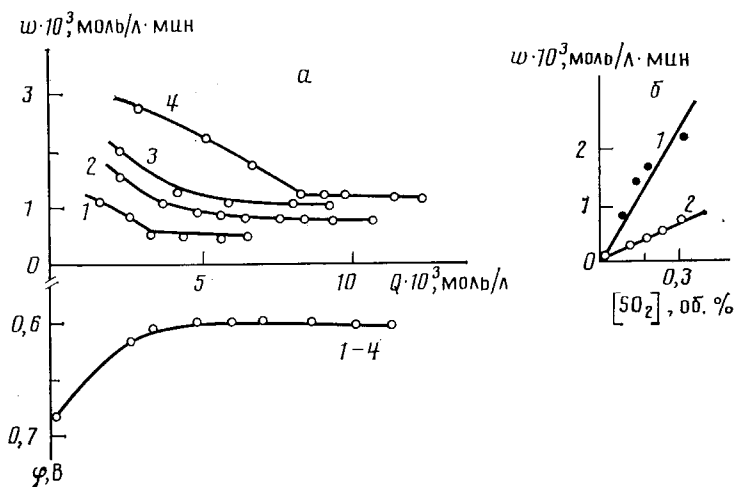


Рис. 4. Окисление SO_2 дикислородом при 293 К, $[\text{CuCl}_2] = 0,02$; $[\text{HCl}] = 4,8$; $[\text{KI}] = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{O}_2] = 20$ об.%; а — зависимость скорости реакции и окислительно-восстановительного потенциала системы от количества проореагировавшего SO_2 при начальной концентрации SO_2 , равной 0,06 (1); 0,14 (2); 0,17 (3) и 0,26 об. % (4); б — зависимость начальной (1) и стационарной (2) скоростей реакции от $[\text{SO}_2]$ [71]

[71, 72], наибольшей активностью в реакциях окисления Cu^+ дикислородом обладают комплексы $\text{CuCl}_3^{2-}(\text{aq})$ в системе $\text{CuCl}_2 - \text{HCl} - \text{KI} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuBr}_3^{2-}(\text{aq})$ в системе $\text{CuBr}_2 - \text{HBr} - \text{KI} - \text{H}_2\text{O}$.

Скорость окисления Cu^+ дикислородом описывается уравнением:

$$\omega = k_{\text{ст}}[\text{Cu}^+]_{\text{ст}}[\text{SO}_2][\text{O}_2],$$

где $k_{\text{ст}}$ и $[\text{Cu}^+]_{\text{ст}}$, соответственно, константа скорости и концентрация Cu^+ в стационарной области.

Иодид-ионы не влияют на окисление Cu^+ . Таким образом, наибольшую активность в процессе окисления диоксида серы дикислородом имеют хлоро-иодидные комплексы Cu . На нестационарном участке реакция имеет первые порядки по Cu^{2+} , SO_2 , I^- , на стационарном — по Cu^+ , SO_2 , O_2 [71, 72]. Добавки хлорида железа к системе $\text{CuCl}_2 - \text{HCl} - \text{KI} - \text{H}_2\text{O}$ значительно увеличивают скорость реакции на нестационарном и на стационарном участках [23].

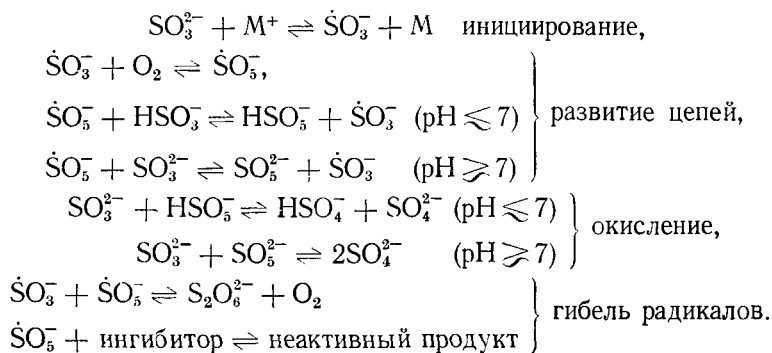
Результаты исследования [73] тоже свидетельствуют о том, что катализ смесями солей Fe , Cu и Mn ведет к десятикратному увеличению скорости окисления диоксида серы дикислородом по сравнению со скоростью окисления в присутствии лишь однокомпонентного катализатора. Окисление SO_2 дикислородом в присутствии галогенидов меди(I, II) и солей металлов переменной валентности (Mn , Fe) тормозится антиоксидантами фенольного типа и хелатирующими добавками [74], а также поверхностно-активными веществами [75].

Большой теоретический и практический интерес представляют работы по исследованию процессов окисления диоксида серы в атмосфере [61, 76, 77]. Обнаружено, что SO_2 окисляется в атмосфере по нескольким маршрутам [61]: а) некаталитическое окисление дикислородом; б) окисление дикислородом в присутствии частиц металлических катализаторов; в) окисление с помощью O_3 , H_2O_2 и SO_2 ; г) окисление в присутствии NH_3 , действующего как пейтрализирующий агент.

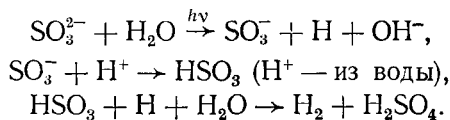
В работе [77] рассмотрен вклад основных механизмов окисления SO_2 в атмосфере в общее превращение диоксида серы. Суммарный вклад фотохимического образования возбужденных молекул сернистого газа и их взаимодействия с O_2 , O_3 , H_2O_2 , а также реакции SO_2 с радикалами $\dot{\text{O}}\text{H}$, $\dot{\text{R}}\text{O}_2$, $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ достигает 9%. Жидкофазное окисление в каплях воды облаков составляет 35%. На скорость этого процесса влияют рН

капель, присутствие ионов металлов (Fe и Mn) и наличие других, помимо O_3 , окислителей (O_3 , H_2O_2). На долю газофазного окисления SO_2 с последующим удалением из атмосферы сульфатов в виде водных растворов приходится 50 % от общего баланса. Оставшаяся часть SO_2 удаляется в составе твердых осадков.

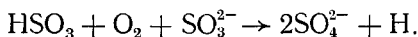
Механизм окисления диоксида серы в атмосфере в присутствии ионов металлов включает следующие стадии [78]:



В заключение рассмотрим фотохимическое окисление сульфит-анионов. Эта реакция в отсутствие и в присутствии диоксида кислорода подробно описана в работе [79]. Образование сульфатов в отсутствие O_2 происходит в результате окисления монотионовой кислоты HSO_3 , которая является первичным продуктом при облучении сульфитных продуктов видимым светом

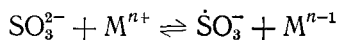


В присутствии диоксида кислорода образование сульфатов протекает по уравнению:

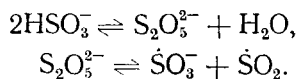


Таким образом, фотохимическая активация SO_2 приводит к образованию в атмосфере паров серной кислоты [80]. Далее с каплями дождя она удаляется из воздуха — это основной путь естественной очистки атмосферы от SO_2 [81].

Как следует из приведенного обзора, в настоящее время нет единого мнения относительно механизма окисления SO_2 в водных растворах; предлагаются радикально-цепной и ассоциативный механизмы. Сторонники радикально-цепного механизма считают, что образование радикалов возможно при взаимодействии сульфит-анионов с ионами металлов по уравнению:

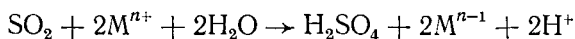


или в результате реакций [55, 56, 83]:



Ассоциативный механизм включает образование относительно стабильных комплексов между сульфит-анионами и катализатором [58, 84].

Анализ литературных данных показывает, что стехиометрия реакции окисления диоксида серы комплексами металлов



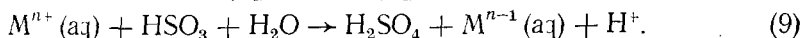
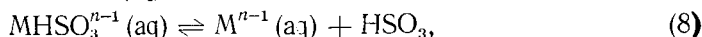
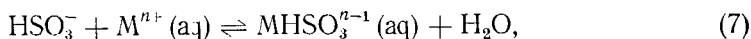
выполняется, что исключает цепной путь реакции.

Вероятнее всего, процесс окисления диоксида серы комплексами металлов протекает через образование промежуточного соединения M^{n+} с

гидросульфит-анионом, образующимся по реакции (6), поскольку ион HSO_3^- является более активным донором электронов, чем SO_2 [82, 85]:



Последующие превращения в системе можно представить следующей схемой:



По реакции (7) происходит взаимодействие HSO_3^- -аниона с комплексом металла; при этом возникает интермедиат $\text{MHSO}_3^{n-1}(\text{aq})$, который претерпевает внутрисферное редокс-превращение (8) с образованием монотионовой кислоты HSO_3 . На возможность образования в процессе реакции HSO_3 указано и в работах [86, 87]. В следующей стадии (9) протекает быстрое окисление монотионовой кислоты до H_2SO_4 .

Окисление SO_2 по цепному пути возможно в процессах с фотохимической и радиохимической активацией молекул диоксида серы и дикислорода [88–90].

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема поиска и исследования эффективных катализаторов окисления диоксида серы в серную кислоту, в том числе и в жидкой фазе продолжает оставаться актуальной. Особый интерес представляет выяснение механизма процесса и влияния ряда факторов на кинетику отдельных стадий сложной реакции, что способствует разработке перспективных и экономичных катализаторов.

Согласно [82], оптимальная система для жидкофазного окисления диоксида серы дикислородом должна содержать следующие компоненты: 1) доноры электронов, способные усилить электронодонорную функцию молекулы диоксида серы; 2) галогены, взаимодействующие с донорной орбиталью молекулы SO_2 ; 3) полярный растворитель и ион металла, дающие устойчивые соединения соответственно с катионом или анионом галогена и повышающие тем самым дипольный момент молекулы галогена; 4) ион металла переменной валентности, быстро реагирующий с дикислородом. Этим признакам удовлетворяют системы $\text{CuCl}_2 - \text{HCl} - \text{KI} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2 - \text{FeCl}_3 - \text{HCl} - \text{KI} - \text{H}_2\text{O}$ [21, 23].

Жидкофазное окисление SO_2 в H_2SO_4 уже сейчас получает практическое приложение: описано применение гомогенных катализаторов для удаления примеси диоксида серы в отходящих газах различных производств [91, 92]. Испытания катализаторов на основе галогенидных солей меди и железа показали, что при высокой объемной скорости отходящего газа ($12\,000\text{ ч}^{-1}$) степень конверсии достигает 98% и остаточное содержание диоксида серы составляет 0,003–0,01 об.% [92]. Получаемая 50%-ная кислота, содержащая комплексы меди и железа, может быть использована для обработки окисленных медных руд, что позволит снизить расход товарной серной кислоты. Кроме того, очистка отходящего газа от токсичного диоксида серы значительно улучшает экологическую обстановку.

Выбор метода извлечения и переработки диоксида серы определяется главным образом концентрацией SO_2 в газе. Сравнительно концентрированные ($[\text{SO}_2] > 4\%$) отходящие газы цветной металлургии — обжиговые, конверторные, ватержакетные — могут быть использованы для производства серной кислоты нитрозным или контактным (на ванадиевых катализаторах) методом. В последнее время появились сведения о возможности применения гетерогенных катализаторов и для низкоконцентрированных газов [2, 93].

Температурный интервал работы ванадиевых катализаторов расположен в области высоких температур (400–600°). Практика показыва-

ет, что в процессе эксплуатации их активность снижается в зависимости от вида серосодержащего сырья, степени очистки и колебаний концентрации диоксида серы, а также от температурного режима и наличия контактных ядов — мышьяка и фтора [94, 95]. В последние годы путем использования нестационарного режима удалось утилизировать бедные серосодержащие газы (1 об. % и более SO_2) [96].

Как показано выше, каталитическое окисление SO_2 в H_2SO_4 в водных растворах успешно протекает и при значительно меньшей концентрации SO_2 в отходящих газах, и в таких условиях этот метод становится экономически целесообразным. Сопоставляя жидкофазный гомогенный и гетерогенный каталитические способы окисления SO_2 , можно отметить следующие преимущества первого: 1) гомогенное окисление SO_2 протекает в мягких условиях и не требует дополнительных энергетических затрат; 2) некоторые катализаторы, например растворы галогенидных солей Cu(II) , не требуют дополнительной очистки газа от мышьяка и фтора: ионы F^- повышают скорость окисления SO_2 , а As^{3+} легко окисляется медью(II); 3) для санитарной очистки газов могут быть использованы отходящие воды, содержащие активные ионы металлов — Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{7+} .

К недостаткам метода следует отнести коррозионную активность каталитических растворов, высокую концентрацию галогенидов в некоторых системах, необходимость удаления ионов металлов из полученной H_2SO_4 и низкую конечную концентрацию этой кислоты (50 мас. %).

Таким образом, исследование процессов окисления SO_2 в серную кислоту в водных растворах не только интересно в теоретическом плане, но и способствует решению проблемы очистки отходящих газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Herman P. // Kompendium der allgemeinen und anorganische Chemie. Jena: VEB G. Fischer, 1975. S. 266.
2. Розенкноп З. П. // Извлечение двуокиси серы из газов. М.; Л.: Госхимиздат. 1952. 192 с.
3. Кузнецов Д. А. // Журн. хим. пром-сти. 1941. № 22. С. 3.
4. Коуль А. Л., Ризенфельд Ф. С. // Очистка газа. М.: Недра, 1968. С. 160.
5. Рамм В. М. // Абсорбционные процессы в химической промышленности. М.; Л.: Госхимиздат, 1951. С. 244.
6. Hikita H., Asai S., Tsuji T. // Bull. Univ. Osaka Prefekt. 1977. V. A26. № 2. P. 89.
7. Гареев Ш. З., Ганз С. Н., Красновская В. Н., Гареева З. Н. // Изв. вузов. Химия и хим. техпол. 1976. Т. 19. С. 618.
8. Голодов В. А. // Вестник АН КазССР. 1984. № 8. С. 24.
9. Смола В. И. Утилизация слабоконцентрированных сернистых газов мокрыми методами за рубежом. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1980. 32 с.
10. Илларионов С. В., Илларионов В. В., Макаренко Н. И. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 2275.
11. Иваненко С. В., Салтанова В. П., Торочешников Н. С. // Журн. хим. пром-сти. 1975. № 7. С. 516.
12. Симонова Л. Г., Дзисько В. А., Фенелонов В. Б., Боресков Г. К. // Сернокислотный катализ. Материалы международной школы. Новосибирск: Ин-т катализа АН СССР, 1982. Т. 1. С. 3.
13. Милисавлевич Б. С., Иванов А. А., Полякова Г. М., Сержантова В. В. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. С. 103.
14. Михалек И., Восолсобе Я., Попсивил Я. // Сернокислотный катализ. Материалы международной школы. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1982. Т. 2. С. 21. С. 21.
15. Sada E., Kumazawa H., Sawada Y., Hashizume I. // Chem. Eng. Sci. 1981. V. 36. P. 149.
16. Дорфман Я. А., Емельянова В. С., Полимбетова Г. С. и др. // Металлокомплексный катализ окислительно-восстановительных процессов/Под ред. Сокольского Д. В. Алма-Ата: Наука, 1981. Т. 27. С. 3.
17. Дорфман Я. А., Емельянова В. С., Аманжолова А. С. и др. // Комплексные соединения в катализе/Под ред. Дорфмана Я. А. Алма-Ата: Наука, 1980. Т. 22. С. 64.
18. Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л., Петрова Т. В. и др. // Гомогенное окисление/Под ред. Дорфмана Я. А. Алма-Ата: Наука, 1978. Т. 17. С. 34.
19. Golodov V. A., Rapov Ju. I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1984. V. 24. № 1/2. P. 133.
20. Murray R. S. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974. P. 2381.
21. Дорфман Я. А., Рогова З. И., Кашникова Л. В. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. С. 1709.
22. Голодов В. А., Кашникова Л. В. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 793.
23. Golodov V. A., Kashnikova L. V. // J. Molec. Catal. 1983. V. 19. P. 113.

24. Дорфман Я. А., Петрова Т. В., Аманжолова А. С. и др.//Тез. докл. V Всесоюз. конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1978. С. 54.
25. Дорфман Я. А., Петрова Т. В., Тюленева Л. В. и др.//Комплексные соединения и катализ/Под ред. Дорфмана Я. А. Алма-Ата: Наука, 1980. Т. 22. С. 3.
26. Hoffmann M. R., Edwards J. O.//J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 2096.
27. McArale J. V., Hoffmann M. R.//Ibid. 1983. V. 87. P. 5425.
28. Пирсон Р.//Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979. С. 415.
29. Дорфман Я. А., Сулиева Х. Т.//Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. С. 193.
30. Гареев Ш. З., Зализняк В. М.//Вопросы химии и химической технологии/Под ред. Лошкарева М. А. Харьков: Изд-во ХГУ, 1984. № 74. С. 40.
31. Дорфман Я. А., Рогоза З. И., Кашиникова Л. В.//Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. С. 1457.
32. Golodov V. A., Panov Yu. I.//React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 17. № 1, 2. P. 51.
33. Clarke A. G., Radosevic M.//Atmospheric Environment. 1983. V. 17. P. 617.
34. Гладкий А. В.//Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. С. 2121.
35. Altwickler E. R., Nass K. K.//Atmospheric Environment. 1983. V. 17. P. 187.
36. Розенталь К. Н., Веселовский В. И.//Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. С. 1163.
37. Борисова Т. И., Веселовский В. И.//Там же. 1953. Т. 27. С. 1195.
38. Матвеева Е. С., Касаткин Э. В.//Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 586.
39. Матвеева Е. С., Касаткин Э. В., Шепелин В. А.//Там же. 1982. Т. 18. С. 629.
40. Матвеева Е. С., Шепелин В. А., Касаткин Э. В.//Там же. 1982. Т. 18. С. 634.
41. Kazarinov V. E.//J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ. 1982. (1983). V. 30. № 3. P. 127.
42. Диброва Г. Я., Елфимова Г. А., Богдановский Г. А.//Тез. докл. Всесоюз. симп. «Двойной слой и адсорбция на твердых электродах». Тарту, 1981. Т. 6. С. 120.
43. Матвеева Е. С., Шепелин В. А.//Там же. Т. 6. С. 243.
44. Багоцкий В. С., Бочин В. П., Опарин Л. В. и др.//Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 810.
45. Радюшкина К. А., Тарасевич М. Р., Ахундов Э. А.//Там же. 1978. Т. 14. С. 810.
46. Радюшкина К. А., Левина О. А., Тарасевич М. Р.//Тез. докл. XIV Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Иваново, 1981. Ч. 1. С. 104.
47. Голубчиков О. А., Березин Б. Д.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 1361.
48. Березин Б. Д., Бочин В. П., Опарин Л. В. и др.//Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1981. Т. 24. С. 449.
49. Андрющенко Ф. К., Бочин В. П., Горбачев А. К. и др.//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. М.: ИАЭ, 1983. Вып. 1(14). С. 62.
50. Осадченко И. М., Томилов А. П., Рублев В. В.//Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 1874.
51. Амелин А. Г., Яшке Е. В. Производство серной кислоты. М.: Высшая школа, 1980. 246 с.
52. Эмануэль Н. М., Силахтарян Н. Т., Блюмберг Э. А., Нориков Ю. Д.//Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. С. 912.
53. Holt B. D., Kumar R., Cunningham P. T.//Atmospheric Environment. 1981. V. 15. P. 557.
54. Brodzinsky R., Chang S. G., Markowitz S. S., Novakov T.//J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 3354.
55. Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T., Gmachowski L.//Chem. Stosowana. 1976. V. 20. P. 493.
56. Bronikowski T.//React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 10. P. 139.
57. Freiberg J.//Atmospheric Environment. 1975. V. 9. P. 661.
58. Lunak S., El-Wakil A. M., Veprek-Siska J.//Coll. Czech. Chem. Commun. 1978. V. 43. P. 3306.
59. Beilke S., Gravenhorst G.//Atmospheric Environment. 1978. V. 12. P. 231.
60. Huss A., Lim P. K., Eckert C. A.//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 4224.
61. Clarke A. G., Williams P. T.//Atmospheric Environment. 1983. V. 17. P. 607.
62. Хорунжий Б. И., Мотько С. М.//Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. С. 237.
63. Хорунжий Б. И., Мотько С. М., Денисов В. В.//Изв. Сев.-Кавказ. научного центра высш. школы естественных наук. 1983. № 3. С. 77.
64. Bronikowski T., Pasiuk-Bronikowska W.//Chem. Eng. Sci. 1981. V. 36. P. 215.
65. Pasiuk-Bronikowska W., Sokolowski A.//Ibid. 1983. V. 38. P. 121.
66. Jasunishi A.//Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ. 1977. V. 39. P. 134.
67. Mishra G. C., Srivastava R. D.//Chem. Eng. Sci. 1976. V. 31. P. 969.
68. Sato T., Goto T., Okabe F., Lawson T.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. P. 2082.
69. Позин М. Е., Мухленов И. П., Василеску Л. С.//Журн. прикл. химии. 1955. Т. 28. С. 573.
70. Greenhalg S. H., McManamey W. J., Porter K. E.//Chem. Eng. Sci. 1975. V. 30. P. 155.
71. Дорфман Я. А., Кашиникова Л. В.//Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. С. 23.
72. Голодов В. А., Панов Ю. И., Кашиникова Л. В.//Комплексные соединения в катализе/Под ред. Дорфмана Я. А. Алма-Ата: Наука, 1980. Т. 22. С. 130.
73. Hegg D. A., Hobbs P. V.//Atmospheric Environment. 1978. V. 12. P. 241.
74. Lim P. K., Huss A., Eckert C. A.//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 4233.
75. Vele I., Bechine K., Veprek-Siska J.//Z. Chem. 1975. B. 15. S. 232.
76. Newman L.//Atmospheric Environment. 1981. V. 15. P. 2231.
77. Möller D.//Ibid. 1980. V. 14. P. 1067.
78. Backstrom H.//Z. phys. Chem. 1934. B25. S. 99.
79. Haber F., Wansbrough-Jones O. H.//Ibid. 1932. B. 18. S. 103.
80. Shen Chi-Hung, Springer G. S.//Atmospheric Environment. 1976. V. 10. P. 235.
81. Harker A. B.//J. Geophys. Res. 1975. V. 80. P. 3399.

82. Дорфман Я. А.//Жидкофазный катализ. Алма-Ата: Наука, 1981. С. 339.
83. Гладкий А. В., Федорова С. К., Скибида И. П.//Журн. неорганич. химии. 1978. Т. 23. С. 1669.
84. Veprek-Siska J., Lunak S.//Z. Naturforsch. 1974. В. 29. S. 689.
85. Хярсинг И. В., Филиппов А. П.//Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 302.
86. Higginson W. C., Marschall J. W.//J. Chem. Soc. 1957. P. 447.
87. Atkinson R., Perry R. A., Pitts L. N.//J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 306.
88. Devonshire D., Weiss J.//J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 3815.
89. Баранова Р. Б., Бугаенко Л. Т., Бяков В. М. и др.//Выбросные газы и радиационно-химическая очистка. М.: Энергоиздат, 1981. С. 18.
90. Nayon E., Treinin A., Wilf J.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 47.
91. Звягинцев Г. Л., Гелета И. А., Карпович Э. А. и др.//Хим. пром-сть. 1983. № 9. С. 543.
92. Голодов В. А., Шиндлер Ю. М.//Каталитическое гидрирование и окисление/Под ред. Жубанова К. А. Алма-Ата: Наука, 1983. С. 190.
93. Таранушич В. П., Ильин К. Г., Савостьянов А. П. и др.//Сернокислотный катализ. Материалы международной школы/Под ред. Иванова А. А. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1982. Т. 1. С. 153.
94. Иванов А. А., Беляева Н. П.//Там же. Т. 2. С. 3.
95. Петровская Г. И., Иванов А. А., Масленников Б. М.//Там же. Т. 1. С. 109.
96. Боресков Г. К.//Вестн. АН СССР. 1983. № 8. С. 22.

Институт органического катализа
и электрохимии АН КазССР,
Алма-Ата