

УДК 661:21.243.281+621.926.47

DOI: 10.15372/KhUR20160215

## Механохимический синтез безводного тиосульфата натрия

Д. Н. ДЖАРЛЫКАСИМОВА<sup>1</sup>, М. М. БУРКИТБАЕВ<sup>1</sup>, П. А. ГАЛИЕВА<sup>1</sup>, Б. М. УРАЛБЕКОВ<sup>1</sup>, Ф. Х. УРАКАЕВ<sup>2</sup><sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби,  
проспект аль-Фараби, 71, Алматы 050040 (Казахстан)<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: urakaev@igm.nsc.ru

### Аннотация

Впервые осуществлен механохимический синтез безводного тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  путем механической активации стехиометрической порошковой смеси сульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) и серы (S) в шаровой планетарной мельнице “Активатор-2SL”. С применением методов йодометрического титрования, рентгенофазового и термического анализа установлено, что при относительно мягких условиях механической активации в течение примерно 1 ч степень протекания твердофазной реакции  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  достигает 95 %.

**Ключевые слова:** сера, сульфит натрия, механохимический синтез, тиосульфат натрия

### ВВЕДЕНИЕ

Тиосульфат натрия имеет свойство разлагаться на сульфит натрия и серу. Впервые монодисперсные сферические наночастицы серы (наносера [1]) были синтезированы из подкисленных растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в работах школы Ла Мера [2–4]. Широкий спектр применения наносеры различного размера и фаз [4–9] обусловлен рядом ее уникальных свойств: бактерицидных, противовирусных и противоопухолевых (медицина и биотехнологии), пестицидных и фунгицидных (сельское хозяйство), гидрофобных (строительство), каталитических и аналитических (физикохимия), электрохимических (энергетика).

Актуальность получения наносеры из тиосульфатов многократно возрастает на фоне проблем экологии [10–13] и необходимости утилизации техногенной серы [13–16] в местах нефтегазовых месторождений и их переработки. Наиболее остро эти проблемы стоят перед нефтегазовым комплексом Республики Казахстан [17, 18].

Известен ряд патентов по получению тиосульфатов аммония и щелочных металлов, в том числе и тиосульфата натрия, за счет реакции элементной серы с растворами сульфитов аммония, щелочных и щелочноземельных металлов с применением различных добавок и вариациями температуры процесса [19–25]. Однако ни в одном из них не используются методы механохимии. Как правило, безводные тиосульфаты получают сушкой их кристаллогидратов [26, 27]. Например, безводный тиосульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) получают сушкой его пентагидрата ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) [28]. Нами впервые предложен твердофазный механохимический способ получения безводного тиосульфата натрия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения механической активации (МА) применялась двухбарабанная водоохлаждаемая планетарная мельница “Активатор-2SL” (ООО Машиностроительный завод

“Активатор”, Новосибирск). Основные характеристики мельницы: мощность двигателя 2.2 кВт; планетарный диск диаметром 17 см (радиус планетарного вращения  $R = 6.28$  см) с регулируемой угловой скоростью  $|\omega| = 2\pi\omega$  в интервале  $100-1000 \text{ мин}^{-1}$  и приводом для оппозитного вращения барабанов  $|\omega_1| = 2\pi\omega_1$  в интервале  $150-1500 \text{ мин}^{-1} = 2.5-25 \text{ с}^{-1}$ .

Как известно [4], относительная скорость  $\mathbf{W}$  соударения мелющих тел в планетарной мельнице определяется выражением  $|\mathbf{W}| = |\omega|R_1[(\kappa + 1)^2 + \Gamma^2 - 2\Gamma(\kappa - 1)\cos\varphi + (\Gamma + 1)^2]^{0.5}$  где  $R_1$  – внутренний радиус барабана;  $\kappa = \omega/\omega_1 = -1.5$  – кинематический фактор;  $\Gamma = R/R_1$  – геометрический фактор;  $\cos\varphi = -(1 + \kappa)/\Gamma$  определяет угол отрыва шара от стенки барабана.

В качестве механохимических реакторов выбраны две фурнитур:

(i) барабан из нитрида кремния вместимостью 80 мл и такая же шаровая загрузка диаметром 1 см в количестве 30 шт. (твердость фурнитуры 9 по Моосу), внутренний радиус барабана  $R_{1i} = 3.3$  см ( $\Gamma_i = R/R_{1i} = 1.903$ ;  $\cos\varphi = -(1 + \kappa)/\Gamma_i = 0.263$ ;  $\sin\varphi = 0.965$ ;  $|W_{ii}| = W_i = 79.8\omega$ , см/с;

(ii) стальной (95X180) барабан (радиус  $R_{1ii} = 4.0$  см;  $\Gamma_{ii} = R/R_{1ii} = 1.57$ ;  $\cos\varphi = -(1 + \kappa)/\Gamma_{ii} = 0.318$ ;  $\sin\varphi = 0.948$ ;  $|W_{iii}| = 86.4\omega$  [в см/с]) вместимостью 250 мл и стальная (ШХ15СГ) шаровая загрузка диаметром 0.67 см в количестве 117 шт. для обеспечения балансировки с барабаном из нитрида кремния. Например, при частоте вращения водила  $\omega = 600 \text{ мин}^{-1} = 10 \text{ с}^{-1}$  скорость соударения мелющих тел в стальном барабане составит 864 см/с, а нормальная ( $n$ ) и тангенциальная ( $t$ ) составляющая  $\mathbf{W}$  будут равны  $W_n = W\sin\varphi = 819$  см/с и  $W_t = W\cos\varphi = 275$  см/с.

Расчеты позволяют говорить о преимущественно ударном характере МА в этой мельнице.

Для реализации реакции по стехиометрии  $S(\text{тв.}) + \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{тв.}) = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{тв.})$

серы (квалификация “ос. ч.”, ТУ 6-09-2546-77) и сульфит натрия (квалификация “х. ч.”, ГОСТ 195-77) взяты в количестве 0.36 и 1.4 г соответственно для реактора (i) и 0.72 и 2.8 г соответственно для реактора (ii).

Механоактивацию смесей проводили с охлаждением барабанов направленной на них

струей воды по следующей программе: 7 мин при частоте вращения планетарного диска  $280 \text{ мин}^{-1}$  (обозначим как 7/280), далее 7/350, 14/420, 7/490, 7/420, 7/350. Общее время МА составило 56 мин. Такой выбор условий проведения МА обусловлен двумя причинами. Во-первых, при малых оборотах (7/280 и 7/350) имеет место предварительная гомогенизация, т.е. измельчение порошковой смеси без образования самофутеровки поверхности мелющих тел обрабатываемым материалом. Во-вторых, с целью избежать плавления серы в процессе МА смеси использован только половинный ресурс мельницы по числу оборотов планетарного диска.

По завершении МА из барабанов в герметичные ампулы отбирали пробы и далее исследовали их методами титрования, рентгенофазового (РФА) и термического анализа (термогравиметрия, ТГ, и дифференциальная сканирующая калориметрия, ДСК).

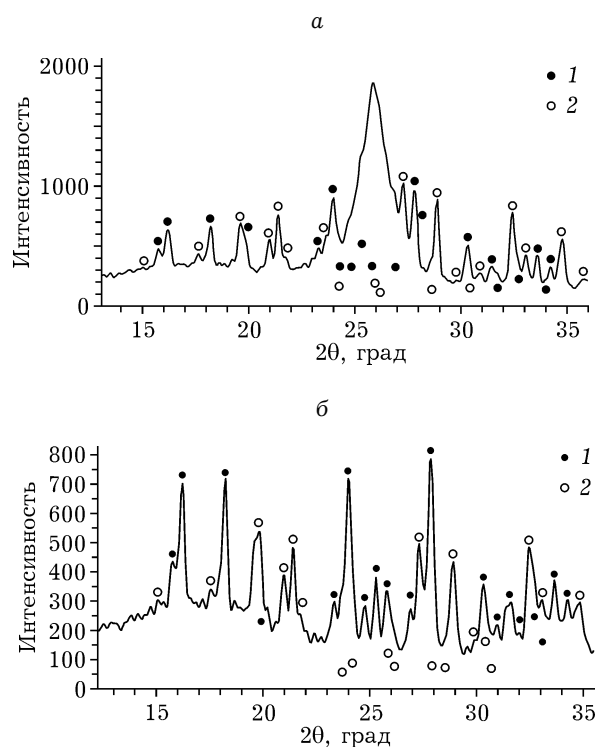


Рис. 1. Данные РФА механически активированного продукта из барабана (i) с защитной майларовой пленкой (a) и без нее (б): 1 –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS PDF number 00-036-0696); 2 – безводный  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (JCPDS PDF number 01-076-2245). Маркеры под кривой РФА указывают на положение перекрытых или мало интенсивных линий эталонов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты РФА полученного МА продукта из реактора (i). Из-за высочайшей гигроскопичности безводного тиосульфата натрия процесс съемки данных РФА производился как с защитной майларовой (mylar) пленкой (см. рис. 1, а; майлар в интервале углов  $2\theta = 24-27^\circ$  дает интенсивное гало), так и стандартным способом (см. рис. 1, б; имеет место существенное увеличение содержания дигидрата). Видно, что даже применение защиты не позволяет получить линии РФА только  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (см. эталон JCPDS PDF number 01-076-2245), так как наблюдаются примерной такой же интенсивности и линии дигидрата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS PDF number 00-036-0696). Полученный результат известен и объясняется в работе [26]. Аналогичные данные РФА получены и для МА-продукта из реактора (ii). Очевидно, что в нем присутствует фаза целевого безводного тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Эти данные подтверждаются также результатами термического анализа (рис. 2): кривые 1–3 соответствуют МА-образцам, полученным в реакторах (i) и (ii), а также осу-

шенному нами пентагидрату тиосульфата натрия из фиксанала. Оптимальные условия сушки пентагидрата до безводного тиосульфата натрия реализованы при его обработке в барабане обычной лабораторной вращающейся мельницы. Применялся проточный фарфоровый барабан вместимостью  $300 \text{ см}^3$  с загрузкой керамическими цельпесами  $350 \text{ г}$  в количестве 46 шт. Обработка  $20 \text{ г}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  длилась в течение 3 ч при частоте вращения барабана  $120 \text{ мин}^{-1}$  с нагревом его стенок до  $\sim 70^\circ \text{C}$  и в токе осушенного воздуха. По данным ТГ, в результате получен практически безводный тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (потеря массы составляет всего 1.41 %, см. рис. 2).

Из анализа кривых ТГ/ДСК следует, что речь идет об одном соединении –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , но с разным содержанием кристаллизационной воды относительно подготовленного нами образца безводного тиосульфата натрия (1.41 %), см. также [26, 27]. Для образца из реактора (i) оно составляет 16.70 %, а для (ii) 11.87 % (см. рис. 2). При этом содержание воды в  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  равно 36.3 %, а выше  $450^\circ \text{C}$  имеет место и вторая стадия потери массы, связанная с разложением тиосульфата натрия [27].

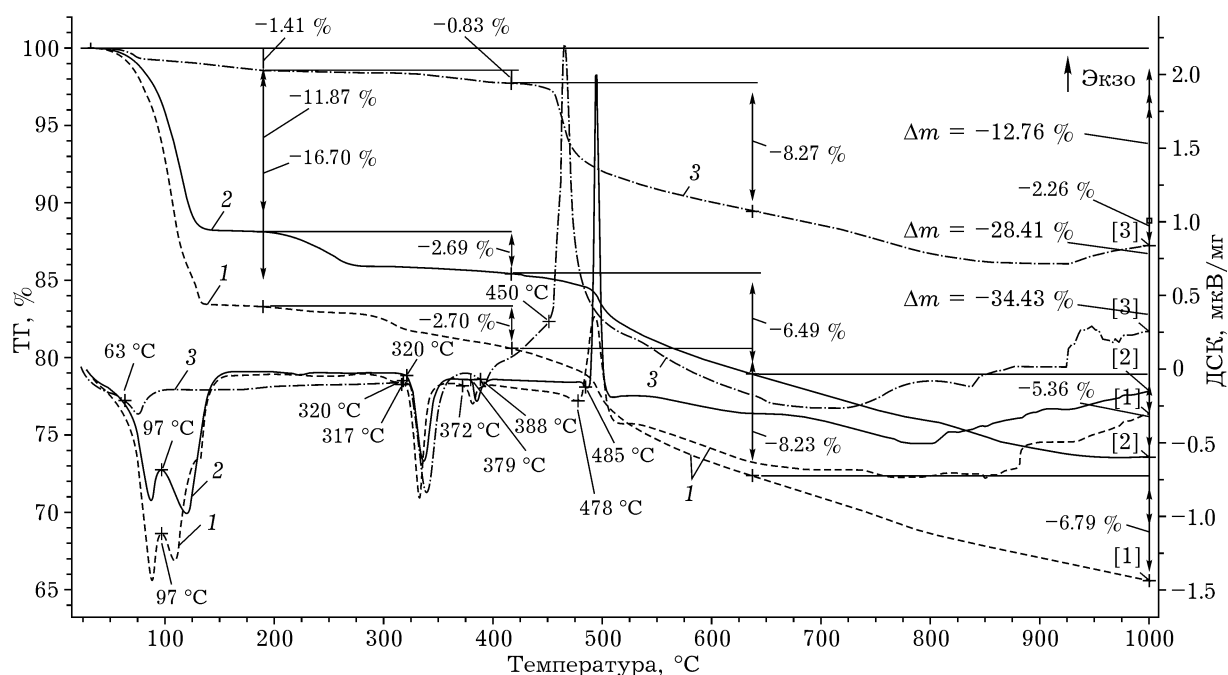


Рис. 2. Кривые ТГ и ДСК образцов твердых фаз: 1 – МА-продукт из барабана (i); 2 – МА-продукт из барабана (ii); 3 – безводный тиосульфат натрия (получен сушкой пентагидрата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  из фиксанала).

По гравиметрическим данным, полученным после растворения МА-образцов и последующей их кристаллизации, степень протекания твердофазной механохимической реакции  $S + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_3$  в реакторах превышает 90 %: в реакторе (i) она составила 93.1 %, а в реакторе (ii) – 95.2 %. Определенное йодометрическим титрованием содержание  $Na_2S_2O_3$  в растворах полученных МА-образцов твердых фаз составило не менее 96 %.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый метод получения безводного тиосульфата натрия реакцией элементарной серы с сульфитом натрия в шаровой планетарной мельнице “Активатор-2SL” при частоте вращения водила не более  $500 \text{ мин}^{-1}$  и продолжительности обработки не более 60 мин.

Работа поддержана ПЦФ РК (договор № 586 от 07.04.2015 г.) и РФФИ (проект № 15-05-03980А).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kumar R., Nair K. K., Alam M. I., Gogoi R., Singh P. K., Srivastava C., Yadav S., Gopal M., Chaudhary S. R., Pradhan S., Goswami A. // *Current Sci.* 2011. Vol. 100, No. 10. P. 1542–1546.
- La Mer V. K. // *Ind. Eng. Chem.* 1952. Vol. 44, No. 6. P. 1270–1277.
- Urakaev F. Kh. // *Int. J. Comp. Mater. Sci. Surf. Eng.* 2011. Vol. 4, No. 1. P. 69–86.
- Urakaev F. Kh. // *Mendeleev Commun.* 2005. Vol. 15, No. 3. P. 106–111.
- Roy Choudhury S., Goswami A. // *J. Appl. Microbiol.* 2013. Vol. 114, No. 1. P. 1–10.
- Suleiman M., Ali A. A., Hussein A., Hammouti B., Hadda T. B., Warad I. // *J. Mater. Environ. Sci.* 2013. Vol. 4, No. 6. P. 1029–1033.
- Массалимов И. А., Хусаинов А. Н., Зайнитдинова Р. М., Мусавирова Л. Р., Зарипова Л. Р., Мустафин А. Г. // *Журн. прикл. химии.* 2014. Т. 87, № 6. С. 705–710.
- Bura-Nakić E., Marguš M., Jurašin D., Milanović I., Ciglènečki- Jušić I. // *Geochem. Transact.* 2015. Vol. 16, No. 1. P. 1–9.
- Suleiman M., Al-Masri M., Al Ali A., Aref D., Hussein A., Saadeddin I., Warad I. // *J. Mater. Environ. Sci.* 2015. Vol. 6, No. 2. P. 513–518.
- Hariz I. B., Ayni F. A., Monser L. // *Water Sci. Technol.* 2014. Vol. 70, No. 8. P. 1376–1382.
- Reid M. L., Warren L. A. // *J. Environ. Management.* 2016. Vol. 166, January 15. P. 321–329.
- Small C. C., Cho S., Hashisho Z., Ulrich A. C. // *J. Petroleum Sci. Eng.* 2015. Vol. 127, March 01. P. 490–501.
- Andersson J. T. // *Chemie in Unserer Zeit.* 2005. Vol. 39, No. 2. P. 116–120.
- Gangwal S. K. // *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing.* 2011. P. 317–360.
- Pasel J., Peters R. // *Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology.* 2012. Vol. 2, 26 April. P. 1011–1044.
- Song C., Ma X. // *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies.* 2009. 30 November. P. 219–310.
- Соломин В. А., Бишимбаева Г. К., Ляпунов В. В., Жумабекова С. О., Джусипбеков У. Ж., Умбетова Ш. М., Джахметов Е. А. // *Журн. прикл. химии.* 2003. Т. 76, № 10. С. 1729–1731.
- Бишимбаева Г. К., Умбетова Ш. М., Сартаев Д. Т. // *Вестн. КазНТУ. Хим.-металл. науки.* 2015. № 4 (110). С. 529–535.
- Pat. US No. 1854762, 1932.
- Pat. US No. 2412607, 1946.
- Pat. US No. 2763531, 1956.
- Donaldson G. W., Johnston F. J. // *J. Phys. Chem.* 1969. Vol. 73, No. 6. P. 2064–2068.
- Pat. SU 1284942, 1987.
- Pat. SU 1279954, 1986.
- Pat. SU 945065, 1982.
- Edwards D. A., Woolf A. A. // *Polyhedron.* 1985. Vol. 4, No. 3. P. 513–516.
- Sharma S. K., Jotshi C. K., Kumar S. // *Thermochim. Acta.* 1991. Vol. 184, No. 1. P. 9–23.
- Pat. РФ 2151098, 2000.