

эффективности осветления глинистой суспензии с концентриацией дисперсной фазы 500 мг/л [4] установлено, что применение ПДМДААХ в составе ПЭК ПДМДААХ-ЛС-На в качестве флокулянта позволяет в десятки раз сократить остаточное содержание ПДМДААХ в очищенной воде по сравнению с использованием гомополимера ПДМДААХ (в сопоставимых условиях) и повысить эффективность очистки на 15-70%.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о достаточно высокой эффективности использования продуктов интерполимерных реакций ПДМДААХ и ЛС-На в процессах очистки сточных вод. Использование этих реагентов в составе ПЭК позволяет достичь высокого эффекта очистки при уменьшении расхода реагентов в сравнении с использованием традиционных гомополимерных флокулянтов, а также снизить остаточное содержание полимеров в очищенной воде.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касаикин В.А., Топчиев Д.А. Полиэлектролиты в решении экологических проблем // Успехи химии. -1991. -Т. 60. - № 3. -С. 559.
2. Martsul V.N., Zharskaya T.A., Kaporikov V.P. Polyelectrolyte complexes in sewage water clarification // Problemy gospodarki wodno-scickowej w regionach rolniczo-przemyslowych. X Miedzynarod. konf. naukowo-techn., Augustow, 6-8 czerwca 1999 г. - Augustow, 1999. - S. 7-15.
3. Kaporikov V.P., Martsul V.N. Sewage suspended solids removal by polyelectrolyte complexes // Problemy inzynierii srodowiska. XXI Sympozjum AQUA 2000, Plock, 25-26 maja 2000 г - Plock, 2000. - S. 160-165.
4. Капориков В.П., Марцунь В.Н., Жарская Т.А. Применение полиэлектролитного комплекса ПДМДААХ-ЛС-На для коагуляции микрогетерогенных примесей // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности. Матер. междунар. науч.-техн. конф., Минск, 20-22 октября 1999 г. - Минск: БГТУ, 1999. -С. 229-232.

УДК: 536.54:541.115:546.221:546.723

Е. Н. Мицкевич, Г. И. Новиков  
(БГТУ, г. Минск)

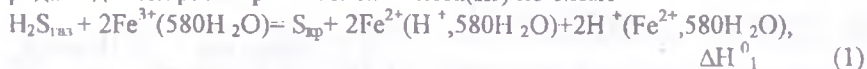
#### ОЧИСТКА СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ РАСТВОРАМИ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

Необходимость тщательной очистки углеводородных и других про-

мысленных газов от  $H_2S$  вызвана рядом причин, вытекающих из агрессивных свойств сероводорода - его коррозионной активности, высокой токсичности для биологических объектов, несовместимости с катализаторами переработки углеводородного газа в жидкое топливо и т.д. В последние годы в целях удаления  $H_2S$  из углеводородных газов в ряде стран были разработаны циклические абсорбционно-окислительные технологии с использованием водных растворов соединений железа (III). На первой ступени процесса происходит конверсия сероводорода в серу ионами  $Fe^{3+}$ . Регенерация рабочего раствора на второй ступени осуществляется кислородом воздуха или электрохимически. В качестве окислителя сероводорода предлагаются кислые растворы хлорида или сульфата железа (III) либо слабощелочные растворы комплексных соединений железа с нитрилотриуксусной, этилендиаминтетрауксусной и другими полиаминополикарбонными кислотами. Сотрудниками БГТУ разработана для БГПЗ (г. Речица, Гомельская обл.) технология очистки углеводородных газов с содержанием сероводорода до  $200 \text{ мг/м}^3$  с использованием кислых растворов этилендиаминтетраацетатов железа. Проведение конверсии  $H_2S$  в серу в кислой среде предотвращает протекание побочных реакций (в щелочной среде образуются тиосульфат, полиитионаты натрия) и значительно увеличивает срок службы раствора. Однако до настоящего времени термохимические характеристики реакций, лежащих в основе метода очистки, неизвестны.

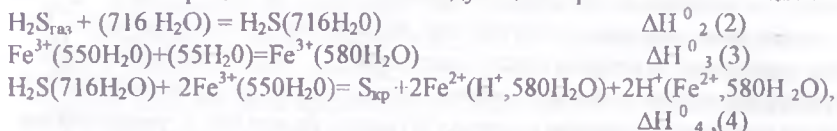
В настоящем сообщении приводятся результаты НИР по определению изменения энтальпии окисления сероводорода растворами железа(III) различного состава.

Для работы использовали изготовленный из оргстекла калориметр растворения с изотермической оболочкой. Температуру воды в оболочке поддерживали с точностью  $\pm 0,5 \text{ K}$ . Температурный скачок в главном периоде измеряли метастатическим термометром Бекмана с точностью до  $0,002$  градуса. Определение теплового значения калориметра  $W$  осуществляли с помощью датчика электротермического импульса в каждом эксперименте. Данную установку использовали для экспериментального калориметрического определения энтальпии реакции окисления сероводорода водными растворами солей железа(III) по схеме



В связи с тем, что непосредственное изучение реакции (4) сопряжено с известными методическими и техническими трудностями, в калориметре измеряли энтальпию взаимодействия водного раствора сероводорода с водным раствором соли железа (III). Для введения сероводородной воды известной концентрации в калориметр использовали медицинский поли-

этиленовый шприц. Был составлен следующий термохимический цикл:



Здесь под символами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  подразумеваются ионы как гидратированные (в случае применения сульфата железа (III)), так и входящие в состав комплексов с этилендиаминтетрауксусной или сульфосалициловой кислотой.

Согласно термохимическому циклу, имеем  $\Delta\text{H}^0_1 = \Delta\text{H}^0_2 - \Delta\text{H}^0_3 + \Delta\text{H}^0_4$ .

Состав исследованных растворов и результаты калориметрических измерений (средние из 6-8 опытов) приведены в таблице.

Таблица  
Изменения энтальпии реакций конверсии сероводорода в элементарную серу растворами соединений железа (III)

	Состав раствора	pH	Температура, К	$\Delta\text{H}^0_{1,т}$ , кДж/моль $\text{H}_2\text{S}$
I	0,05M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	4,35	298	-109,2±4,9
		3,40	313	-113,4±5,8
II	0,05 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,1 M $\text{H}_3\text{L}$	1,85	298	-82,6±2,5
		1,85	313	-147,6±8,3
III	0,1M $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 0,1M $\text{H}_3\text{L}$	4,3	298	-72,6±4,6
IV	0,1M $\text{FeSO}_4$ 0,1M $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 0,06 M NaOH	4,40	298	-59,7±3,8
		4,40	313	-55,1±4,4
V	0,1M $\text{FeSO}_4$ 0,1M $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 0,1 M NaOH 0,1M $\text{FeSO}_4$	8,0	298	-67,6±3,3
			298	-25,3±5,6
VI	0,1M $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 0,1M $\text{H}_3\text{L}$ 0,06 M NaOH	3,5	313	-44,7±4,1

Расчет  $\Delta\text{H}^0_2$  проводили по справочным данным, величины  $\Delta\text{H}^0_3$  и  $\Delta\text{H}^0_4$  определяли экспериментально.

Растворы IV- VI окисляли кислородом воздуха до  $\text{Fe}^{3+}$ ; все растворы до начала эксперимента продували инертным газом (азотом или аргоном) и покрывали слоем вакуумного масла во избежание контакта с воздухом в ходе калориметрических измерений. На основе полученных результатов можно сделать некоторые выводы относительно влияния pH, ионной силы,

температуры и природы лиганда на величину  $\Delta H^0_1$ . В частности, увеличение ионной силы раствора одного и того же комплексного соединения, вероятно, усиливает экзотермичность (растворы II – III). Но введение в раствор сульфата железа добавок сульфата натрия вплоть до концентрации 0,5 моль/л на значение энтальпии процесса (I) никак не влияло. С увеличением константы устойчивости комплексного соединения реакция (I) становится менее экзотермичной (растворы I – V): как известно, значения логарифмов  $K_{уст}$  гидросокомплексов железа (III) находятся в пределах 5,56-11,87, сульфосалицилатов железа (III) – порядка 14, а этилендиаминтетраацетатов – 24,25. При изменении кислотности раствора этилендиаминтетраацетатного комплекса железа изменение энтальпии процесса (I) остается неизменным в пределах ошибки эксперимента (растворы IV и V). Точно так же в пределах ошибки опыта можно сказать, что увеличение температуры с 298 до 313 К на  $\Delta H^0_1$  с участием комплексов железа с трилоном Б (раствор IV) и сульфата железа в отсутствие лигандов (раствор I) влияния не оказывает. При этом наблюдается значительное увеличение экзотермичности реакции (I) в случае использования в качестве окислителя сульфосалицилатов железа(III) (раствор II).

Согласно нашим спектрофотометрическим исследованиям, железо(III) с этилендиаминтетраацетатной (ЭДТА) и сульфосалициловой кислотами разнолигандных комплексов не образуют, и ионы железа(III) в растворе VI существуют в форме координационных соединений с ЭДТА. Характер изменения величины энтальпии процесса (I) в случае раствора VI не совсем соответствует этому заключению, поскольку отношение  $\Delta H^0_{1,313}/\Delta H^0_{1,298}$  для растворов II и VI равно 1,79 и 1,77 соответственно, причем сами значения  $\Delta H^0_{1,313}$  и  $\Delta H^0_{1,298}$  для растворов II, IV и VI сильно отличаются друг от друга.

Полученные результаты можно использовать для технологических расчетов создаваемой на Белорусском ГПЗ (г. Речица) опытно-промышленной установки очистки попутного нефтяного газа от сероводорода.

УДК 678.7:678.029

В.Т.Липик, В.Н.Марцуль, Марк Ж. Абадьи  
(БГТУ, г.Минск; Университет Монпелье -2, Франция)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Все большее значение в жизни человека занимают изделия из пласт-