

UTVRĐIVANJE REGULIRAJUĆIH FAKTORA SINTEZE NATRIJUMDITIONITA – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Mustafa Burgić¹, Amir Fazlić¹, Jasminka Sadadinović¹, Mirela Burgić-Salihović²
mustafaburgic@yahoo.com

¹Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet, 75000 Tuzla, BiH

²SISECAM Soda Lukavac, 75300 Lukavac, BiH

Izvod

Ditioniti natrijuma i cinka ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ i ZnS_2O_4), poznati pod imenom hidrosulfiti, efikasna su redukciona sredstva koja imaju široku primjenu u raznim granama industrije [1]. Najvažnija primjena natrijumditionita je u tekstilnoj industriji, te kao pomoćno sredstvo kod bojenja, štampanja i bijeljenja. U farmaceutskoj industriji koristi se pri sintezi nekih lijekova, u prehrambejoj industriji za bijeljenje sirupa voća, jestivog ulja te masti i želatina.

Polazne sirovine za dobijanje ditionita su cinkov prah, SO_2 gas i Na_2CO_3 . Ditioniti, $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_4$, MeS_2O_4 su soli ditionosumporaste kiseline $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, koja nije izolovana u slobodnom stanju, zbog svoje velike nestabilnosti.

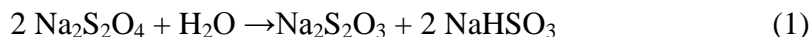
Ključne riječi: natrijumditionit, sinteza, regulirajući faktori, cinkov prah, natrijumkarbonat.

UVOD

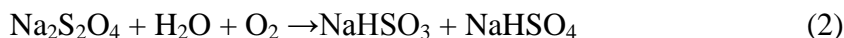
Natrijumditionit javlja se kao bezvodna so $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, [1], molekulske težine 174, i u obliku dihidrata $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, molekulske težine 210. Zagrijavanjem dihidrata do 52°C u alkoholu on prelazi u bezvodni natrijumditionit. Sa povećanjem temperature rastvorljivost im se povećava, [2]. Ako je u vodi prisutan natrijumhlorid ili natrijumhidroksid, rastvorljivost se naglo smanjuje.

Natrijumditionit se karakteriše svojom nepostojanošću koja se povećava prisustvom vlage. Ovo razlaganje u odsustvu vazduha može se prikazati slijedećom jednačinom:

M. Burgić, A. Fazlić, J. Sadadinović, M. Burgić-Salihović

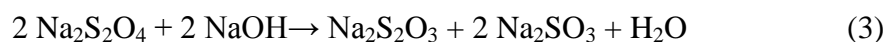


Brzina razlaganja u odsustvu vazduha zavisi od koncentracije, tako da se 10 % rastvor razloži za 10 dana, a 3 % rastvor za 37 dana. Prisustvom kiseonika iz vazduha razlaganje se ubrzava i teče prema jednačini:

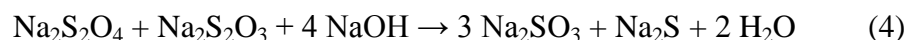


Zavisnost brzine razlaganja u prisustvu vlage i kiseonika iz vazduha od koncentracije rastvora, obrnuta je od prethodnog slučaja, tako da se 3% rastvor Na_2SO_4 razloži za 1 dan, a 20 % rastvor za 2 dana [3].

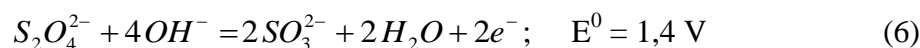
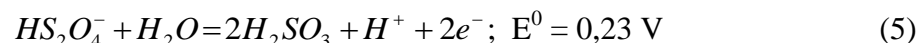
U baznoj sredini reakcija se odvija prema jednačini:



Dok u prisustvu viška alkalija ditionit reaguje sa tiosulfatom prema jednačini:



Primjena natrijumditionita zasnovana je na njegovoj velikoj redukcionoj sposobnosti, što se može vidjeti iz oksido-redukcionog potencijala:



On reducira bakarne i živine soli do metala.

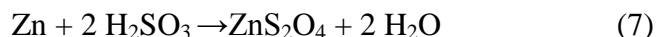
Osnove postupaka sinteze natrijumditionita

Najznačajnije metode sinteze natrijumditionita koje su našle industrijsku primjenu su slijedeće.

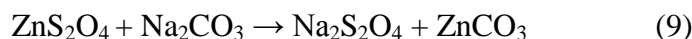
- redukcija SO_2 sa cink prahom
- redukcija NaHSO_3 sa cink prahom
- redukcija NaHSO_3 sa natrijumamalgamom
- redukcija NaHSO_3 sa mravljom kiselinom
- elektrohemijski postupak redukcije NaHSO_3

Redukcija SO₂ sa cink prahom

U praksi je najzastupljenija metoda sinteze redukcija SO₂ gasa sa cink prahom [3]. U prvoj fazi sumporasta kiselina reaguje sa cink prahom i pri tome se obrazuje cinkditionit prema jednačini:



Cinkditionit je nestabilno jedinjenje i on se u drugoj fazi prevodi u natrijumditionit pomoću natrijumhidroksida ili natrijumkarbonata prema reakcijama:



Dobijeni natrijumditionit je u obliku dihidrata koje je nestabilno jedinjenje, te se zagrijavanjem na 56⁰C prevodi u bezvodnu so koja se u suhom stanju može čuvati duže vrijeme.

Nakon odvajanja taloga Zn(OH)₂ ili ZnCO₃, rastvor natrijumditionit dihidrata se uparava u vakuumu ili se isoljava pomoću NaCl. Kristali dihidrata nakon odvajanja od matičnog rastvora zagrijavaju se na 56⁰C i pri tome nastaje bezvodna so (reakcija 10), koja se suši u vakuumu na temperaturi 80 – 90⁰C u vremenu od 2 sata.



Kao sporedni proizvod nastaje ZnCO₃ ili Zn(OH)₂ koji se daljom obradom mogu prevesti u ZnO, veoma tražen proizvod u industriji gume i emajla [4].

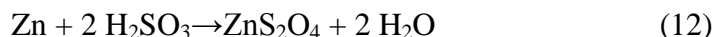
EKSPERIMENTALNI DIO

Laboratorijska sinteza natrijumditionita preko cinkditionita

Opis postupka sinteze

Sinteza natrijumditionita po izabranoj metodi redukcijom sumporaste kiseline sa cink prahom, eksperimentalno je rađena u cilju utvrđivanje regulirajućih parametara procesa.

Protok SO₂ gasa praćen je pomoću mjernog uređaja. U staklenom reaktoru odvijaju se slijedeće reakcije [5]:



Sinteza je provedena na temperaturi između 35 i 45⁰C, jer na višim temperaturama dolazi do razlaganja cinkdionita. Potrebno je voditi računa o doziranoj količini SO₂ gasa, jer stvaranje viška slobodne sumporaste kiseline dovodi do razlaganja cinkdionita, koji je nestabilan u kiseloj sredini. Kraj reakcije određen je jedino praćenjem prelaza boje suspenzije iz tamno sive u svijetlo sivu boju. Ako boja rastvora postane narandžasta, to je znak da smo uveli višak SO₂ gasa, pa je potrebno dodati cink-prah i nastaviti sa miješanjem u svrhu sprečavanja razlaganja cinkdionita. Da bi rastvor cinkdionita bio stabilan duže vrijeme, dodaje se rastvor natrijumhidroksida do vrijednosti pH = 8, a sadržaj cinkdionita treba da bude 400 – 440 gr/l. Po završetku ove faze, cinkdionit se filtrira a dobijeni rastvor cinkdionita se prerađuje u slijedećoj operaciji dvogube izmjene [4].

Određivanje uticaja temperature na brzinu reakcije sinteze cinkdionita:

Pri sintezi cinkdionita koja se odvija prema reakciji [5], [6], [7]:



oslobođena količina topline od 577,688 kJ/mol odvodi se hlađenjem sa vodom. Temperatura na kojoj se vodi reakcija je između 35 i 45⁰C. Da bi se definisao uticaj temperature na brzinu reakcije, eksperimenti su rađeni sa standardnim kvalitetom cink praha (tabela 1).

Tabela 1. Kvalitet cink praha

Red. br.	Sadržaj	%	Sadržaj	%
1	Sadržaj ukupnog cinka	99,36%	čestice veće od 90 μ	3,2
2	Sadržaj aktivnog cinka	97,98	čestice između 63 i 90 μ	12,2
3	Sadržaj ZnO	1,72	čestice manje od 63 μ	84,6
4	Sadržaj ZnO	0,01		

Eksperimenti su rađeni na slijedećim temperaturama: 35; 37,5; 40; i 45⁰C. Za svaku temperaturu rađena su dva eksperimenta, a po završetku reakcije rastvor je analiziran na sadržaj ZnS₂O₄ i Zn u g/l, te je mjerena specifična gustina. Prilikom rada, trajno je održavana temperatura sa odstupanjem od max ± 0,5⁰C.

Laboratorijska sinteza cinkditionita rađena je sa sadržajem cink-praha u suspenziji 20 –25 %. Odnos cink-praha i vode 1:4 a baza je bila 150 g aktivnog cinka.

Prema analizi cink-praha koji je korišten za oglede izračunata je potrebna količina, jer se iz rezultata analize može vidjeti da je sadržaj aktivnog cink-praha različit u zavisnosti od kvaliteta što se mora imati u vidu.

Odgovarajući inputi pri izvođenju eksperimenta prezentirani su u tabeli 2.

Tabela 2. Količina uzoraka korištenih pri izvođenju eksperimenta

Sirovina	Ulaz		Izlaz	
	grama	mola	grama	mola
Cink prah	150,0	2,294	0,0	0,00
SO ₂ gas	293,6	4,588	0,0	0,00
Voda	600,0	33,350	600,0	33,350
ZnS ₂ O ₄	0,0	0,000	443,6	2,294

Za svaki eksperiment uzeto je 150 grama aktivnog cink-praha i 600 grama vode. SO₂ gas doziran je postepeno do kraja reakcije koja se određuje promjenom boje suspenzije.

Protok vode za hlađenje i broj okretaja mješalice bili su konstantni za sve eksperimente.

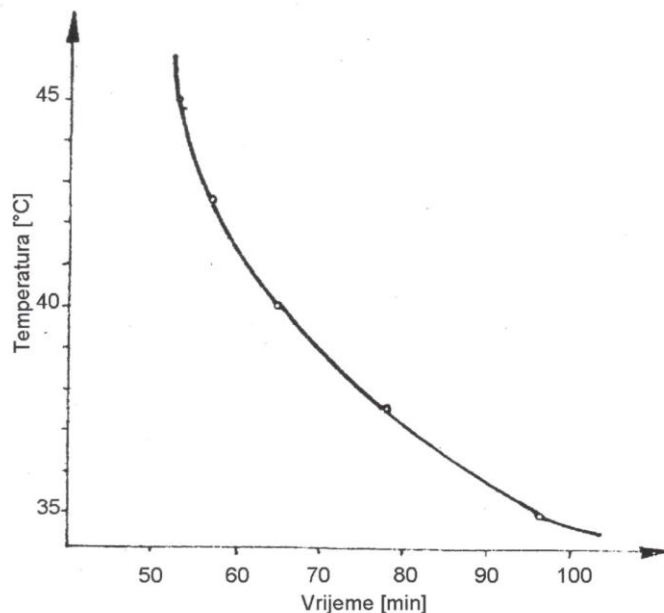
REZULTATI I DISKUSIJA

Dobijeni rezultati mjerenja i analize pokazani su u tabeli 3.

Tabela 3. Rezultati sinteze cinkditionita u funkciji temperature

Broj	Ogled	Temp. susp. °C	Vrijeme uvođenja SO ₂ , min	Srednje vrijeme min	g/l ZnS ₂ O ₄	g/l Zn	Sesifična gustina
1	O – 1	35,0	95	96,5	638,9	222,6	1,474
2	O – 2	35,0	98		638,5	215,7	1,469
3	O – 3	37,5	78	78	634,1	214,2	1,462
4	O – 4	37,5	78		638,5	215,7	1,467
5	O – 5	40,0	65	65,0	640,0	216,2	1,462
6	O – 6	40,0	65		636,7	215,1	1,449
7	O – 7	42,5	58	57,0	638,2	215,6	1,453
8	O – 8	42,5	56		644,4	217,7	1,459
9	O – 9	45,0	52	53,0	-	-	1,458
10	O – 10	45,0	54		658,0	222,6	1,462

Dobijeni rezultati mogu se i grafički prikazati gdje je na apscisi dato vrijeme, a na ordinati temperatura na kojoj se provodi reakcija, slika 1.



Slika 1 Uticaj temperature na vrijeme reakcije

Iz rezultata ispitivanja može se vidjeti da je potrebno vrijeme za reakciju na 35⁰C prosječno 96,5 minuta, a na 45⁰C to prosječno vrijeme iznosi 53 minuta.

Takođe, može se vidjeti da je na 40⁰C prosječno vrijeme 65 minuta, znači za 31,5 minuta kraće vrijeme nego na 35⁰C, a 12 minuta duže vrijeme nego na temperaturi od 45⁰C.

Pošto se na temperaturi većoj od 45⁰C nastali cinkdionit brže razlaže (izvjesna količina razlaže se već u toku reakcije nastajanja cinkdionita), to je za proces proizvodnje najpovoljnija temperatura od 40⁰C jer je, kako se vidi, na taj način smanjeno vrijeme u odnosu na radnu temperaturu od 35⁰C skoro za trećinu u odnosu na potrebno vrijeme kada je radna temperatura 35⁰C.

U narednim ispitivanjima za utvrđivanje drugih faktora rađeno je samo pri temperaturi od 40⁰C sa maksimalnim odstupanjem od $\pm 0,5^0\text{C}$.

Utvrđivanje uticaja kvaliteta cink praha na brzinu reakcije

U eksperimentu je korišten cink prah slijedećeg kvaliteta (analiza je data u tabeli 4). Razlika je u sadržaju cinka i veličini čestica

Eksperimentom je utvrđena radna temperatura od 40°C, uz konstantni broj okretaja mješalice i konstantan protok vode za hlađenje reakcione mase. Urađena su za svaku vrstu kvaliteta cink-praha po 2 eksperimenta i pri tome je određivan sadržaj ZnS₂O₄ u g/l, Zn u g/l i mjerena specifična gustina.

Tabela 4. Analiza korištenja cink-praha za sintezu cinkdionita

Kvalitet cink-praha	Ukupan Zn	Aktivni Zn	ZnO	H ₂ O	Veličina > 90μ	Veličina 63-90μ	Veličina < 63μ
Standardni	99,36	97,98	1,72	0,01	3,2	12,2	84,6
Superfini	99,24	96,82	3,01	0,01	0,7	1,4	97,9
Ultrafini	99,36	96,49	3,57	0,02	1,9	0,4	97,7

Tabela 5. Uticaj kvaliteta cink-praha na brzinu reakcije

Br.	Kvalitet cink-praha	Vrijeme uvođenja SO ₂ gasa. min	Prosječno vrijeme, min	g/l ZnS ₂ O ₄	g/l Zn	Specifična gustina
1	Standardni	65	65	632,6	213,94	1,470
2	Standardni	65		625,2	211,44	1,470
3	Superfini	68	69	637,0	215,44	1,471
4	Superfini	70		642,9	217,43	1,461
5	Ultrafini	76	75	642,9	217,43	1,497
6	Ultrafini	74		675,0	228,40	1,437

Temperatura je regulisana preko protoka SO₂ gasa, jer je protok vode za hlađenje bio konstantan uz konstantan broj okretaja mješalice. Rezultati su prikazani u tabeli 5. Na osnovu rezultata ispitivanja prikazanih u tabeli 5. može se zaključiti da se vrijeme uvođenja SO₂ gasa povećava, idući od standardnog kvaliteta cink-praha prema ultra finom kvalitetu. Pošto je temperatura reakcione mase koja je regulisana protokom SO₂ gasa bila konstantna 40 ± 0,5°C, uz osiguranje konstantnog protoka vode za hlađenje i broja okretaja mješalice, vidi se da je vrijeme reakcije povećano iako se veličina čestica smanjuje sa kvalitetom cink-praha. Prema tome, imamo povećanje brzine reakcije. Sa ovim povećanjem brzine reakcije, oslobođena količina toplote u jedinici vremena je veća. Kako je naglašeno, protok vode za hlađenje bio je konstantan, pa prema tome jedini način da se održi utvrđena temperatura je smanjenje protoka SO₂ gasa. To je razlog zbog čega je sa povećanjem čestica od standardnog kvaliteta prema ultrafinom kvalitetu cink-praha, povećano vrijeme reakcije.

ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenih istraživanja sinteze natrijumditionita u funkcije temperature i kvaliteta cink-praha utvrđeni su optimalni uslovi. Radna temperatura je 40⁰C, kvalitet cink praha standardan, ukupno vrijeme reakcije 65 minuta, uz konstantan broj okretaja mješalice i konstantan protok vode za hlađenje reakcione smjese.

Kako je rastvor cinkditionita nestabilan, sinteza natrijumditionita ja rađena do kraja da se dobije gotov proizvod koji je stabilan.

Ispitivanja prevođenja cink-ditionita u natrijumditionit bila su predmet naknadnog istraživanja.

LITERATURA

- [1] Ulmans, Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 15, 1964, pp. 480-487.
- [2] G.Bruuner: Topics in Physical Chemistry, Gas Extraction, Dr. Ditrich Steinkopff Verlag, Darmstad, 1994.
- [3] M.B. Pozin, Tehnologija mineralnih solej, pp.364-368, Goschizdat 1961. Anorganischen Chemie, 1998. god.
- [4] H.J. Emelëus unleme der d J.S. Anderson Ergebnisse und Probleme der modernen Anorganischen Chemie, 1998. god.
- [5] Karl Heinz Buchel, Hans- Heinrich Morreto, Peter Woditsch, Industrielle Anorganische Chemie, Weinheim; New York; Chichester ; Brisbane; Sigapore; Toronto VCH, 1999.
- [6] Peter Hellmold, Merseburg, Technische Anorganische Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH. Leipzig, 1990.
- [7] H. Z. Kister, Distillation - Operation, McGraw-Hill, New York, 2000.

DOI: 10.7251/JEPMSR1406099B

UDK: 546.224:546.33

Scientific paper

DEFINING REGULATING PARAMETERS OF SODIUM DITHIONYTE $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Mustafa Burgić¹, Amir Fazlić¹, Jasminka Sadadinović¹, Mirela Burgić-Salihović²
mustafaburgic@yahoo.com

¹University of Tuzla, Faculty of Technology, 75000 Tuzla, B&H

²SISECAM Soda Lukavac, 75300 Lukavac, B&H

Abstract

Dithionites of sodium and zinc ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ and ZnS_2O_4), also known as hydrosulphites, are efficient reducing materials widely used in various industries. Most common application of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ is in textile industry and also as important ingredient in painting, printing and bleaching materials. In pharmacy it is widely used for drugs synthesis, in food industry for fruit syrups bleaching, edible oil and gelatine. During the experiment we tested parameters of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ dithionites synthesis by reducing sulphuric acid with zinc powder. Results of experiment clearly indicate that most appropriate temperature for synthesis is around 40°C , reaction time 65 minutes at constant mixer speed and continuous cooling.

Keywords: *dithionites of sodium zinc, reducing materials, sulphuric acid, zinc powder, synthesis, temperature regime.*

