

DOI: 10.6060/tcct.2017608.5621

УДК: 661:21.243.281+621.926.47

СИНТЕЗ ПЕНТАГИДРАТА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ СИСТЕМЫ S–Na₂SO₃

Ф.Х. Уракаев

Фарит Хисамутдинович Уракаев

Лаборатория роста кристаллов, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, Российская Федерация, 630090

E-mail: urakaev@igm.nsc.ru

Механической активацией в шаровой 2-х барабанной планетарной мельнице «Активатор–2SL» водной суспензии серы (S) в эквимольном растворе сульфита натрия (Na₂SO₃) по реакции Na₂SO₃ + S = Na₂S₂O₃ осуществлен механохимический синтез пентагидрата тиосульфата натрия (Na₂S₂O₃·5H₂O). В качестве механохимических реакторов для синтеза Na₂S₂O₃·5H₂O были выбраны следующие фурнитур (балансировка барабанов осуществлялась соответствующей шаровой загрузкой): (i) барабан из нержавеющей стали объемом 250 мл и комбинированная шаровая загрузка (диаметр шаров 1 см) из нитрида кремния (30 штук) и карбида вольфрама (20 шт); (ii) барабан из нитрида кремния объемом 80 мл и шаровая загрузка из карбида вольфрама в количестве 30 шт. Такой выбор минимизировал коррозию фурнитуры в растворе. Процесс синтеза проводится механической активацией серы не менее 35 мин при частоте вращения валики мельницы не менее 350 об/мин. Получение Na₂S₂O₃·5H₂O включает взаимодействие элементной серы с раствором сульфита натрия в присутствии аммиака, фильтрование суспензии и кристаллизацию целевого продукта. Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации фильтратов из барабанов (i) и (ii) показал наличие только одной фазы, а именно, рефлексов Na₂S₂O₃·5H₂O. Термическим анализом определено, что различие продуктов кристаллизации в (i) и (ii) состоит в разном содержании кристаллизационной воды: процент потери веса образца из (i) многократно превышает таковую из (ii). С применением метода йодометрического титрования установлено, что при относительно мягких и непродолжительных условиях механической активации степень протекания реакции образования пентагидрата тиосульфата натрия в растворе-суспензии составляет ~95%.

Ключевые слова: сера, сульфит натрия, раствор-суспензия, механическая активация, механо-синтез, пентагидрат тиосульфата натрия

SYNTHESIS OF SODIUM THIOSULFATE PENTAHYDRATE BY MECHANICAL ACTIVATION OF S–Na₂SO₃ SYSTEM

F.Kh. Urakaev

Farit Kh. Urakaev

Laboratory of Crystal Growth, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, acad. Koptyug ave., 3, Novosibirsk, 630090, Russia
E-mail: urakaev@igm.nsc.ru

The mechanochemical synthesis of sodium thiosulfate pentahydrate (Na₂S₂O₃·5H₂O) in the ball 2-drum planetary mill "Activator-2SL" owing to mechanical activation of an aqueous sulfur suspension (S) in the equimolar solution of sodium sulfite (Na₂SO₃) was carried out by the Na₂SO₃ + S = Na₂S₂O₃ reaction for the first time. As the mechanochemical reactors for the synthesis of Na₂S₂O₃·5H₂O, the following accessories were chosen (drum balancing was carried out with the appropriate ball loading): (i) A stainless steel drum of 250 ml volume and a combined ball charge (diameter of balls was 1 cm) of silicon nitride (Si₃N₄, 30 pieces) and tungsten carbide (WC, 20 pieces); (ii) Silicon nitride drum of 80 ml in volume and a ball charge of tungsten carbide (30 pieces). This choice minimized the corrosion of the hardware in the alkaline solution. The synthesis process is carried out by mechanical activation of sulfur for at least 35 min at a rotational speed of the mill carrier of at least 350 rpm. The preparation of Na₂S₂O₃·5H₂O involves the reaction of elemental sulfur with a solution of sodium sulfite in the presence of ammonia, filtration of the suspension and crystallization of the desired product. X-ray phase analysis for the crystallization products of filtrates from drums (i) and (ii) showed the presence of only one phase, namely Na₂S₂O₃·5H₂O reflexes. By thermal analysis, it was determined that the difference in the crystallization products in drums (i) and (ii) is in the different content of the crystallization water: the weight loss percentage of the sample from drum (i) is many times greater than that of drum (ii). Using the method of iodometric titration, it was found that under relatively mild and short-term conditions of mechanical activation, the degree of transformation for the reaction of formation of sodium thiosulfate pentahydrate in the slurry solution is ~95%.

Key words: sulfur, sodium sulfite, solution-suspension, mechanical activation, mechanosynthesis, sodium thiosulfate pentahydrate

Для цитирования:

Уракаев Ф.Х. Синтез пентагидрата тиосульфата натрия механической активацией системы S–Na₂SO₃. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 37–42.

For citation:

Urakaev F.Kh. Synthesis of sodium thiosulfate pentahydrate by mechanical activation of S–Na₂SO₃ system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 8. P. 37–42.

ВВЕДЕНИЕ

Впервые монодисперсные сферические наночастицы серы (наносера [1]) были синтезированы из подкисленных растворов Na₂S₂O₃ в [2-4]. Широкий спектр полученных размеров, фаз и областей применения наносеры [4-10], основанных на ряде ее уникальных свойств [11]: бактерицидные, противовирусные и противоопухолевые в медицине и биотехнологиях; пестицидные и фунгицидные в сельском хозяйстве; гидрофобные в строительстве; электрохимические в энергетике; каталитические и аналитические в физикохимии.

Актуальность получения наносеры из тиосульфатов возрастает и в плане решений имеющихся проблем экологии [12-15] и утилизации техногенной серы [15-18] в местах нефтегазовых месторождений и их переработки, в том числе и в нефтегазовом комплексе Республики Казахстан [19, 20].

Известно много патентов по получению тиосульфатов аммония и металлов, в том числе и пентагидрата тиосульфата натрия, реакцией элементарной серы с растворами соответствующих сульфитов с применением различных добавок и вариациями температуры проведения процесса [21-27].

Однако ни в одном из имеющихся методов не были использованы методы механохимии, под которыми в настоящее время понимается применение различных механохимических реакторов (МР) для механической активации (МА) разнообразных твердофазных химических процессов, в том числе и с использованием газов и жидкостей. Как правило, в качестве МР рассматриваются различные измельчительные устройства. В частности, широкое применение находят шаровые планетарные мельницы [4, 28, 29].

В настоящей работе впервые предлагается новый механохимический способ получения пентагидрата тиосульфата натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения МА применялась 2-х барабанная планетарная мельница «Активатор–2SL» (ООО Машиностроительный завод "Активатор", Новосибирск). Основные характеристики мельницы: регулируемые частоты вращения водила в интервале $\omega = 100-1000$ об/мин и оппозитного вращения барабанов $\underline{\omega} = 150-1500$ об/мин; мощность двигателя 2,2 кВт. В качестве механохимических реакторов для механосинтеза $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ были выбраны нижеследующие фурнитуры (балансировка барабанов осуществлялась соответствующей шаровой загрузкой): (i) барабан из нержавеющей стали объемом 250 мл и комбинированная шаровая загрузка (диаметр шаров 1 см) из нитрида кремния (30 штук) и карбида вольфрама (20 шт); (ii) барабан из нитрида кремния объемом 80 мл и шаровая загрузка из карбида вольфрама в количестве 30 шт (твердость фурнитуры 9 по Моосу).

Такой выбор минимизировал коррозию фурнитуры в щелочном растворе.

Для реакции $\text{S}_{(\text{тв.})} + \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{р-р}) \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{р-р})$ в суспензии серы (осч, ТУ 6-09-2546-77) был приготовлен водный раствор сульфита натрия (хч, ГОСТ 195-77) с концентрацией 16,8 г на 100 мл раствора (растворимость Na_2SO_3 при 20°C составляет 20,8 г/100 мл), 150 мл которого вводилось в реактор (i) и 30 мл в (ii) с эквимольными количествами S: 6,41 г в барабан (i) и 1,28 г в (ii). $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ устойчив только в щелочных растворах, поэтому в реакторы дополнительно вносился 25% раствор аммиака: 15 мл в барабан (i) и 5 мл в (ii). МА суспензий проводилась 35 мин при $\omega = 350$ об/мин. Полученные суспензии фильтровались, а фильтраты подвергались стандартной процедуре кристаллизации. Осушенные твердые фазы помещались в герметичные ампулы.

Пробы полученных образцов изучались рутинными методами рентгенофазового (РФА) и тер-

мического анализа (термогравиметрия, ТГ, и дифференциальная сканирующая калориметрия, ДСК), а также йодометрическим титрованием (широко применяемый метод для количественного определения тиосульфат иона в растворах [30]). Данные РФА образцов были получены на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS) с применением медного излучения с монохроматором. Режим съемки образца: напряжение 40 kV при токе 40 мА; шаг сканирования $2\theta = 0,02^\circ$; время информации в точке при этом шаге 1 секунда. Обработка данных РФА проводилась программами EVA.exe и PCPDFWIN с базой данных PDF-2. ТГ и ДСК образцов проводился в атмосфере азота на приборе NETZSCH 449F3A-0372-M до 1000 °C при скорости нагрева 10 °C/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 показаны данные РФА, полученные из фильтратов твердых фаз: на рис. 1 даны линии (1) образца из реактора (i), а на рис. 2 – из (ii); линии (2) принадлежат эталону пентагидрата тиосульфата натрия [31]. Видно, что единственной фазой образцов является соединение, соответствующее $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Уширение линий (1) на рис. 2 обусловлено образованием нанокристаллов в процессе подготовки проб для РФА – растиранием в предварительно подогретой агатовой ступке (кристаллизацией из тончайших слоев [32] насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и потерей кристаллизационной воды, см. рис. 3). Это менее характерно для линий (1) на рис. 1, поскольку проба готовилась из предварительно высушенных кристаллов, полученных из фильтрата реактора (i).

Эти данные подтверждаются также результатами термического анализа (рис. 3): кривые (1, 2, 3) принадлежат пентагидрату тиосульфата натрия из фиксанала и образцам, полученным из реакторов (i) и (ii), соответственно.

Легко заметить по кривым ТГ/ДСК, что речь идет об одном соединении – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – с разной степенью потери кристаллизационной воды относительно эталонного образца $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I) [33, 34] в процессе их подготовки для проведения измерений. Для образца из реактора (i) это $(34,11-29,43)/34,11 = 13,72\%$, а для (ii) – $(34,11-8,56)/34,11 = 74,90\%$. Видно также, что выше 450 °C имеет место и вторая стадия потери веса, связанная с разложением тиосульфата натрия.

По гравиметрическим данным выход $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из реакторов превышает 90%: в реакторе (i) он составил 96,6%, а в (ii) – 93,8%.

Определенное йодометрическим титрованием содержание $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в растворах полученных образцов твердых фаз составило не менее 98%.

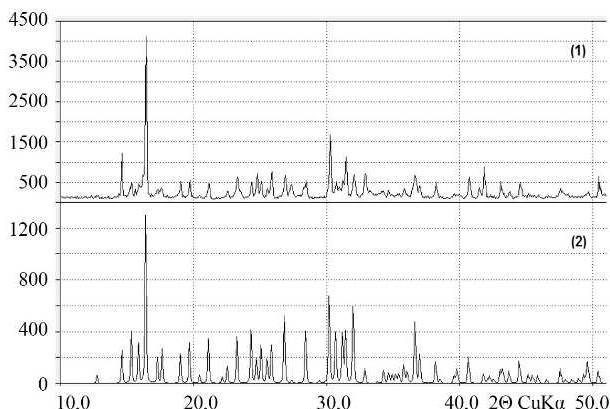


Рис. 1. Результат РФА продукта кристаллизации фильтрата из барабана (i) представлен (1) с соотносением к линиям (2) эталона $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PDF 31-1325)

Fig. 1. The XRD result for the crystallization product of filtrate from the drum (i) is represented (1) with reference to the standard lines (2) of the $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PDF 31-1325)

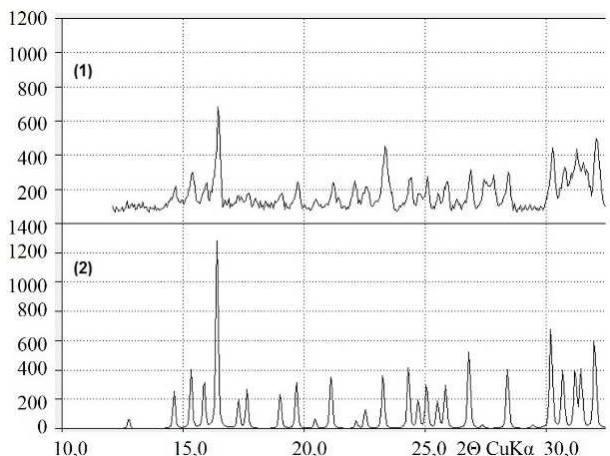


Рис. 2. Результат РФА продукта кристаллизации фильтрата из барабана (ii) представлен (1) с соотносением к линиям (2) эталона $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PDF 31-1325)

Fig. 2. The XRD result for the crystallization product of filtrate from the drum (ii) is represented (1) with reference to the standard lines (2) of the $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PDF 31-1325)

ЛИТЕРАТУРА

1. 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. A simple method for estimation of sulphur in nanoformulations by UV spectrophotometry. *Current Science*. 2011. V. 100. N 10. P. 1542-1546. <http://www.currentscience.ac.in/Volumes/100/10/1542.pdf>.
2. La Mer V.K. Nucleation in phase transitions. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1952. V. 44. N 6. P. 1270-1277. DOI: 10.1021/ie50510a027.
3. Urakaev F.Kh. Preparation, simulation and applications of monodisperse sulphur particles (overview). *Internat. J. Computat. Mat. Sci. and Surface Eng.* 2011. V. 4. N 1. P. 69-86. DOI: 10.1504/IJCMSSE.2011.037354.
4. Urakaev F.Kh. Numerical simulation of a new mechano-chemical method for the formation of amorphous solids and nanocomposites. *Mendeleev Commun.* 2005. V. 15. N 3. P. 106-111. DOI: 10.1070/MC2005v015n03ABEH001956.

Отметим, что представленный метод синтеза пентагидрата тиосульфата натрия близок к таковому для безводного тиосульфата натрия [35], но в технологическом аспекте легче реализуем на практике.

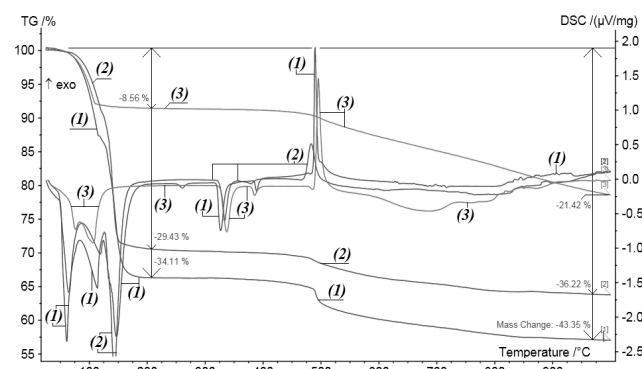


Рис. 3. ТГ/ДСК кривые образцов твердых фаз: (1) - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из фиксала; (2) - из фильтрата барабана (i); (3) - из фильтрата барабана (ii)

Fig. 3. TG/DSC curves of solid phase samples: (1) - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ from fixanal; (2) - from the filtrate of the drum (i); (3) - from the filtrate of the drum (ii)

ВЫВОДЫ

Представлен способ получения пентагидрата тиосульфата натрия, включающий взаимодействие элементарной серы с раствором сульфита натрия в присутствии аммиака, фильтрацию суспензии и кристаллизацию целевого продукта. Процесс проводится механической активацией серы в шаровой планетарной мельнице «Активатор-2SL» при частоте вращения водила не менее 350 об/мин и продолжительности не менее 35 мин.

Работа поддержана научно-технической программой 0130/ПЦФ-14 Республики Казахстан и грантом РФФИ 15-05-03980А.

REFERENCES

1. 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. A simple method for estimation of sulphur in nanoformulations by UV spectrophotometry. *Current Science*. 2011. V. 100. N 10. P. 1542-1546. <http://www.currentscience.ac.in/Volumes/100/10/1542.pdf>.
2. La Mer V.K. Nucleation in phase transitions. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1952. V. 44. N 6. P. 1270-1277. DOI: 10.1021/ie50510a027.
3. Urakaev F.Kh. Preparation, simulation and applications of monodisperse sulphur particles (overview). *Internat. J. Computat. Mat. Sci. and Surface Eng.* 2011. V. 4. N 1. P. 69-86. DOI: 10.1504/IJCMSSE.2011.037354.
4. Urakaev F.Kh. Numerical simulation of a new mechano-chemical method for the formation of amorphous solids and nanocomposites. *Mendeleev Commun.* 2005. V. 15. N 3. P. 106-111. DOI: 10.1070/MC2005v015n03ABEH001956.

5. **Roy Choudhury S., Goswami A.** Supramolecular reactive sulphur nanoparticles: A novel and efficient antimicrobial agent. *J. Appl. Microbiol.* 2013. V. 114. N 1. P. 1-10. doi:10.1111/j.1365-2672.2012.05422.x.
6. **Suleiman M., Ali A.A., Hussein A., Hammouti B., Hadda T.B., Warad I.** Sulfur nanoparticles: Synthesis, characterizations and their applications. *J. Mat. Envir. Sci.* 2013. V. 4. N 6. P. 1029-1033. http://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol4/vol4_N6/139-JMES-554-2013-Warad.pdf.
7. **Массалимов И.А., Хусайнов А.Н., Зайнитдинова Р.М., Мусавирова Л.Р., Зарипова Л.Р., Мустафин А.Г.** Химическое осаждение наночастиц серы из водных растворов. *Журн. прикл. химии.* 2014. Т. 87. № 6. С. 705-710. DOI: 10.1134/S1070427214060068.
8. **Bura-Nakić E., Marguš M., Jurašin D., Milanović, I., Ciglenečki- Jušić I.** Chronoamperometric study of elemental sulphur (S) nanoparticles (NPs) in NaCl water solution: new methodology for S NPs sizing and detection. *Geochem. Transact.* 2015. V. 16. N 1. P. 1-9. doi: 10.1186/s12932-015-0016-2.
9. **Suleiman M., Al-Masri M., Al Ali A., Aref D., Hussein A., Saadeddin I., Warad I.** Synthesis of nano-sized sulfur nanoparticles and their antibacterial activities. *J. Mat. Envir. Sci.* 2015. V. 6. N 2. P. 513-518. http://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol6/vol6_N2/60-JMES-1108-2014-Suleiman.pdf.
10. **Massalimov I., Medvedev Yu., Urakaev F., Ahmed I.S.A., Burkhitbayev M., Uralbekov B.** Antifungal activity of inorganic micro- and nanoparticles against pathogenic Fungi compared with some traditional organic drugs. *Am.-Eur. J. Agricult. Envir. Sci.* 2016. V. 16. N 4. P. 652-662. DOI: 10.5829/idosi.aejaes.2016.16.4.12902.
11. **Уракаев Ф.Х., Булавченко А.И., Уралбеков Б.М., Массалимов И.А., Татыкаев Б.Б., Болатов А.К., Джарлыкасимова Д.Н., Буркитбаев М.М.** Механохимический синтез коллоидных частиц серы в системе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-Na}_2\text{SO}_3$. *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. № 2. С. 193-202. DOI: 10.7868/S0023291216020154.
12. **Hariz I.B., Ayni F.A., Monser L.** Removal of sulfur compounds from petroleum refinery wastewater through adsorption on modified activated carbon. *Water Sci. Technol.* 2014. V. 70. N 8. P. 1376-1382. doi: 10.2166/wst.2014.384.
13. **Reid M.L., Warren L.A.** S reactivity of an oil sands composite tailings deposit undergoing reclamation wetland construction. *J. Envir. Management.* 2016. V. 166. January 15. P. 321-329. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.10.014.
14. **Small C.C., Cho S., Hashisho Z., Ulrich A.C.** Emissions from oil sands tailings ponds: Review of tailings pond parameters and emission estimates (Review). *J. Petrol. Sci. Eng.* 2015. V. 127. March 01. P. 490-501. DOI: 10.1016/j.petrol.2014.11.020.
15. **Andersson J.T.** Ein problematisches element? Schwefel in erdöl [A problematic element? Sulfur in crude oils]. *Chemie in Unserer Zeit.* 2005. V. 39. N 2. P. 116-120. DOI: 10.1002/ciuz.200400310.
16. **Gangwal S.K.** Desulfurization for Fuel Cells (Book Chapter). *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing.* 2011. P. 317-360 (Book Chapter). doi:10.1016/B978-0-444-53563-4.10011-2.
17. **Pasel J., Peters R.** Desulfurization for Fuel-Cell Systems (Book Chapter). *Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology.* 2012. V. 2. 26 April. P. 1011-1044 (Book Chapter). DOI: 10.1002/9783527650248.ch34.
18. **Song C., Ma X.** Desulfurization Technologies (Book Chapter). *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies.* 2009. 30 November. P. 219-310 (Book Chapter). DOI: 10.1002/9780470561256.ch5.
5. **Roy Choudhury S., Goswami A.** Supramolecular reactive sulphur nanoparticles: A novel and efficient antimicrobial agent. *J. Appl. Microbiol.* 2013. V. 114. N 1. P. 1-10. doi:10.1111/j.1365-2672.2012.05422.x.
6. **Suleiman M., Ali A.A., Hussein A., Hammouti B., Hadda T.B., Warad I.** Sulfur nanoparticles: Synthesis, characterizations and their applications. *J. Mat. Envir. Sci.* 2013. V. 4. N 6. P. 1029-1033. http://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol4/vol4_N6/139-JMES-554-2013-Warad.pdf.
7. **Massalimov I.A., Khusainov A.N., Zaiynitdinova R.M., Musavirova L.R., Zaripova L.R., Mustafin A.G.** Chemical precipitation of sulfur nanoparticles from aqueous solutions. *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 6. P. 700-708. DOI: 10.1134/S1070427214060068.
8. **Bura-Nakić E., Marguš M., Jurašin D., Milanović, I., Ciglenečki- Jušić I.** Chronoamperometric study of elemental sulphur (S) nanoparticles (NPs) in NaCl water solution: new methodology for S NPs sizing and detection. *Geochem. Transact.* 2015. V. 16. N 1. P. 1-9. doi: 10.1186/s12932-015-0016-2.
9. **Suleiman M., Al-Masri M., Al Ali A., Aref D., Hussein A., Saadeddin I., Warad I.** Synthesis of nano-sized sulfur nanoparticles and their antibacterial activities. *J. Mat. Envir. Sci.* 2015. V. 6. N 2. P. 513-518. http://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol6/vol6_N2/60-JMES-1108-2014-Suleiman.pdf.
10. **Massalimov I., Medvedev Yu., Urakaev F., Ahmed I.S.A., Burkhitbayev M., Uralbekov B.** Antifungal activity of inorganic micro- and nanoparticles against pathogenic Fungi compared with some traditional organic drugs. *Am.-Eur. J. Agricult. Envir. Sci.* 2016. V. 16. N 4. P. 652-662. DOI: 10.5829/idosi.aejaes.2016.16.4.12902.
11. **Urakaev F.Kh., Bulavchenko A.I., Uralbekov B.M., Massalimov I.A., Tatykaev B.B., Bolatov A.K., Zharlykasimova D.N., Burkhitbayev M.M.** Mechanochemical synthesis of colloidal sulphur particles in the $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-Na}_2\text{SO}_3$ system. *Colloid J.* 2016. V. 78. N 2. P. 210-219. DOI: 10.1134/S1061933X16020150.
12. **Hariz I.B., Ayni F.A., Monser L.** Removal of sulfur compounds from petroleum refinery wastewater through adsorption on modified activated carbon. *Water Sci. Technol.* 2014. V. 70. N 8. P. 1376-1382. doi: 10.2166/wst.2014.384.
13. **Reid M.L., Warren L.A.** S reactivity of an oil sands composite tailings deposit undergoing reclamation wetland construction. *J. Envir. Management.* 2016. V. 166. January 15. P. 321-329. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.10.014.
14. **Small C.C., Cho S., Hashisho Z., Ulrich A.C.** Emissions from oil sands tailings ponds: Review of tailings pond parameters and emission estimates (Review). *J. Petrol. Sci. Eng.* 2015. V. 127. March 01. P. 490-501. DOI: 10.1016/j.petrol.2014.11.020.
15. **Andersson J.T.** Ein problematisches element? Schwefel in erdöl [A problematic element? Sulfur in crude oils]. *Chemie in Unserer Zeit.* 2005. V. 39. N 2. P. 116-120. DOI: 10.1002/ciuz.200400310.
16. **Gangwal S.K.** Desulfurization for Fuel Cells (Book Chapter). *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing.* 2011. P. 317-360 (Book Chapter). doi:10.1016/B978-0-444-53563-4.10011-2.
17. **Pasel J., Peters R.** Desulfurization for Fuel-Cell Systems (Book Chapter). *Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology.* 2012. V. 2. 26 April. P. 1011-1044 (Book Chapter). DOI: 10.1002/9783527650248.ch34.
18. **Song C., Ma X.** Desulfurization Technologies (Book Chapter). *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies.* 2009. 30 November. P. 219-310 (Book Chapter). DOI: 10.1002/9780470561256.ch5.

19. Соломин В.А., Бишимбаева Г.К., Ляпунов В.В., Жумабекова С.О., Джусипбеков У.Ж., Умбетова Ш.М., Джахметов Е.А. Молекулярный состав продукта серочистки нефтяного сырья месторождения Тенгиз. *Журн. прикл. химии*. 2003. Т. 76. № 10. С. 1729-1731. DOI: 10.1023/B:RJAC.0000015738.86443.86.
20. Бишимбаева Г.К., Умбетова Ш.М., Сартаев Д.Т. Тенгизская сера, как сырье для получения инновационных материалов на основе модифицированной полимерной серы. *Вестн. КазНТУ. Химико-металлург. науки*. 2015. № 4 (110). С. 529-535.
21. Prunier J.P. Manufacture of sodium thiosulphate. Patent US 1854762. Patented Apr. 19, 1932 (publ. 1932).
22. Farr H.V., Ruhoff J.R. Ammonium thiosulfate. Patent US 2412607. Patented Dec. 17, 1946 (publ. 1946).
23. Levenson G.I.P. Manufacture of sodium thiosulphate from sodium sulfite and sulfur in presence of cationic surface active organic bromides. Patent US 2763531. Patented Sept. 18, 1956 (publ. 1956).
24. Donaldson G.W., Johnston F.J. The reaction of colloidal sulfur with sulfite. *J. Phys. Chem.* 1969. V. 73. N 6. P. 2064-2068. DOI: 10.1021/j100726a074.
25. Ежак О.Л., Ключко Т.В., Одарченко Л.Н., Плакидин В.Л., Кожушкова Л.И., Ревенко Л.Г. Способ получения тиосульфата натрия. А.С. 1284942 СССР. Б.И. 1987. № 3.
26. Рачева И.В., Серикова Е.А. Способ получения тиосульфата натрия. А.С. 1279954 СССР. Б.И. 1986. № 48.
27. Лаптев Е.Н., Кириленко В.Н., Запорожец А.В., Басова А.Г., Мурин В.И., Зиновьева Л.М., Галанин И.А. Способ получения тиосульфата натрия. А.С. 945065 СССР. Б.И. 1982. № 27.
28. Urakaev F.Kh. Mineral processing by the abrasive-reactive wear. *Internat. J. Mineral Processing*. 2009. V. 92. N 1-2. P. 58-66. doi:10.1016/j.minpro.2009.02.010.
29. Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices. 1. Theory. *Powder Technology*. 2000. V. 107. N 1-2. P. 93-107. doi:10.1016/S0032-5910(99)00175-8.
30. Химическая энциклопедия. Под ред. И.Л. Кнунянца. Т. 2 (Даф-Мед). М.: Советская энциклопедия. 1990. 671 с.
31. Uraz A.A., Armagan N. An X-ray diffraction study of sodium thiosulphate pentahydrate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica*. 1977. V. B 33. N 5. P. 1396-1399. doi:10.1107/S0567740877006153.
32. Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices. 2. Applications of the theory. Experiment. *Powder Technology*. 2000. V. 107. N 3. P. 197-206. doi:10.1016/S0032-5910(99)00200-4.
33. Erdey L., Simon J., Gál S., Liptay G. Thermoanalytical properties of analytical-grade reagents-IVA: Sodium salts. *Talanta*. 1966. V. 13. N 1. P. 67-80. doi:10.1016/0039-9140(66)80127-3.
34. Jaszczak-Figiel B., Gontarz Z. Stages of thermal decomposition of sodium oxo-salts of sulphur. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009. V. 96. N 1. P. 147-154. DOI: 10.1007/s10973-008-9195-8.
35. Джарлыкасимова Д.Н., Буркитбаев М.М., Галиева, П.А., Уралбеков Б.М., Уракаев Ф.Х. Механохимический синтез безводного тиосульфата натрия. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016. Т. 24. № 2. С. 225-228. DOI: 10.15372/KhUR20160215.
19. Solomin, V.A., Bishimbaeva G.K., Lyapunov V.V., Zhumabekova S.O., Dzhushipbekov U.Zh., Umbetova Sh.M., Dzhakhmetov E.A. Molecular composition of sulfur-containing waste from desulfurization of Tengiz crude oil. *Russ. J. Appl. Chem.* 2003. V. 76. N 10. P. 1683-1685. DOI: 10.1023/B:RJAC.0000015738.86443.86.
20. Bishimbayeva G., Umbetova Sh., Sartayev D. Tengiz sulfur as raw materials for innovative material based on modified polymeric sulfur. *Vestn. KazNTU. Khimiko-Metallurg. Nauki*. 2015. N 4 (110). P. 529-535 (in Russian).
21. Prunier J.P. Manufacture of sodium thiosulphate. Patent US 1854762. Patented Apr. 19, 1932 (publ. 1932).
22. Farr H.V., Ruhoff J.R. Ammonium thiosulfate. Patent US 2412607. Patented Dec. 17, 1946 (publ. 1946).
23. Levenson G.I.P. Manufacture of sodium thiosulphate from sodium sulfite and sulfur in presence of cationic surface active organic bromides. Patent US 2763531. Patented Sept. 18, 1956 (publ. 1956).
24. Donaldson G.W., Johnston F.J. The reaction of colloidal sulfur with sulfite. *J. Phys. Chem.* 1969. V. 73. N 6. P. 2064-2068. DOI: 10.1021/j100726a074.
25. Ezhak O.L., Klochko T.V., Odarchenko L.N., Plakidin V.L., Kozhushkova L.I., Revenko L.G. Method of sodium thiosulfate obtaining. Patent SU 945065. Bull. 1987. N 3. (in Russian).
26. Racheva I.V., Serikova E.A. Method of sodium thiosulfate obtaining. Patent SU 1279954. Bull. 1986. N 48 (in Russian).
27. Laptev E.N., Kirilenko V.N., Zaporozhets A.V., Basova A.G., Murin V.I., Zinovieva L.M., Galanin I.A. Method of sodium thiosulfate obtaining. Patent SU 945065. Bull. 1982. N 27. (in Russian).
28. Urakaev F.Kh. Mineral processing by the abrasive-reactive wear. *Internat. J. Mineral Processing*. 2009. V. 92. N 1-2. P. 58-66. doi:10.1016/j.minpro.2009.02.010.
29. Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices. 1. Theory. *Powder Technology*. 2000. V. 107. N 1-2. P. 93-107. doi:10.1016/S0032-5910(99)00175-8.
30. Chemical Encyclopedia. Ed. I.L. Knunyants. M.: Sovetskaya entsiklopediya. 1990. 671 p (in Russian).
31. Uraz A.A., Armagan N. An X-ray diffraction study of sodium thiosulphate pentahydrate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica*. 1977. V. B 33. N 5. P. 1396-1399. doi:10.1107/S0567740877006153.
32. Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices. 2. Applications of the theory. Experiment. *Powder Technology*. 2000. V. 107. N 3. P. 197-206. doi:10.1016/S0032-5910(99)00200-4.
33. Erdey L., Simon J., Gál S., Liptay G. Thermoanalytical properties of analytical-grade reagents-IVA: Sodium salts. *Talanta*. 1966. V. 13. N 1. P. 67-80. doi:10.1016/0039-9140(66)80127-3.
34. Jaszczak-Figiel B., Gontarz Z. Stages of thermal decomposition of sodium oxo-salts of sulphur. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009. V. 96. N 1. P. 147-154. DOI: 10.1007/s10973-008-9195-8.
35. Dzharklykasimova D.N., Burkitbayev M.M., Galieva P.A., Uralbekov B.M., Urakaev F.Kh. Mechanochemical Synthesis of Anhydrous Sodium Thiosulphate. *Khim v Interesakh Ustoichivogo Razvitiya*. 2016. V. 22. N 2. P. 225-228 (in Russian). DOI: 10.15372/KhUR20160215.

Поступила в редакцию (Received) 28.04.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 16.06.2017