

УДК 546.224-31:549.67:544.723

Т. Л. Ракитская, Л. А. Раскола, Т. А. Киосе, А. В. Ярчук, А. С. КоротковаОдесский национальный университет имени И.И.Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

АДСОРБЦИОННЫЕ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА ОТНОСИТЕЛЬНО ДИОКСИДА СЕРЫ

Изучена динамика адсорбции диоксида серы образцами природного и модифицированного термическим, гидро- и кислотнотермальным способами клиноптилолита при начальных концентрациях SO_2 от 50 до 200 мг/м³ в газовой смеси. Показано, что наилучшими адсорбционными и защитными свойствами обладает термически модифицированный клиноптилолит.

Ключевые слова: клиноптилолит, модифицирование, адсорбция, диоксид серы.

Природные [1-5] и синтетические [4, 6-11] цеолиты, силикагели [12], активированные угли [13-15] широко используются для очистки от диоксида серы отходящих газов предприятий химической и энергетической отраслей. Область применения сорбентов для удаления диоксида серы не ограничивается только очисткой промышленных выбросов, поскольку на предприятиях различных отраслей промышленности происходит загрязнение воздуха рабочей зоны неорганизованными выбросами, содержащими SO_2 в концентрациях в 10-20 раз выше ПДК.

В работе [16] на основании обзора литературных данных обобщены факторы, влияющие на защитные свойства цеолитов. Среди главных - природа и химический состав цеолитов, высота слоя адсорбента, размер зерна, линейная скорость газовой смеси (ГВС), концентрация SO_2 , наличие других примесей и особенно паров воды. При этом следует отметить, что практически во всех цитируемых работах использовались ГВС с высоким содержанием B_2O_3 , более 0,5 об%, а вопросы влияния способов модифицирования цеолитов на их поглотительные и защитные свойства не рассматривались.

Физико-химические свойства цеолитов существенно изменяются после их модифицирования различными способами. Несмотря на то, что влияние кислотной и гидротермальной активации на химический состав и структурные характеристики природных цеолитов постоянно исследуется [17, 18], мало изученными остаются вопросы, относящиеся к адсорбционным свойствам модифицированных указанными способами материалов по отношению к SO_2 .

Особенно актуальным является разработка высокоэффективных адсорбентов для обезвреживания SO_2 при его низких концентрациях (не более 5-20 ПДК или 50-200 мг/м³) в воздухе повышенной влажности и при температуре окружающей среды.

Цель работы - изучить влияние физических и химических методов активирования природного клиноптилолита на его адсорбционные и защитные свойства относительно диоксида серы при его содержании в газовой смеси 50-200 мг/м³

Материалы и методика эксперимента

В работе использовали природный клиноптилолит (П-Кл) Сокирницкого месторождения, ТУ У 14.5-00292540.001-2001. Активацию образцов клиноптилолита осуществляли физическим и химическими способами.

Термически-модифицированный клиноптилолит (300-Кл): 50 г природного клиноптилолита прокаливали при температуре 300 °С в течении 1 часа.

Гидротермально-модифицированный клиноптилолит (H₂O-Кл): природный клиноптилолит массой 50 г кипятили в 100 мл дистиллированной воды в течении 1 часа, с последующей сушкой при 110 °С до постоянной массы.

Кислототермально-модифицированный клиноптилолит (H-Кл): 50 г исходного цеолита определенной фракции (0,5-1,0 мм) помещали в колбу с обратным холодильником, заливали 100 мл 3М азотной кислоты и кипятили в течение 1, 3, 6, 9 часов - H-Кл(1), H-Кл(3), H-Кл(6), H-Кл(9). После каждого кипячения образцы отмывали до отрицательной реакции на NO₃⁻ ионы, затем сушили в воздушной среде при 110 °С до постоянной массы.

Газовоздушную смесь с концентрацией BО₂ 50-200 мг/м³ получали путем смешения потоков очищенного воздуха и BО₂ в смесителе. Начальную и конечную концентрации BО₂ определяли с помощью газоанализатора 667ЭХ08 («Аналит-прибор», Украина), чувствительность - 2 мг/м³. Динамику сорбции диоксида серы образцами природного и модифицированного клиноптилолита массой 10 г изучали в проточной по газу термостатированной при 20 °С установке, в реакторе с неподвижным слоем сорбента при таких условиях: объёмный расход газовоздушной смеси (1 л/мин), дисперсность образцов (d = 0,75 мм), линейная скорость ГВС (U = 4,2 см/с), относительная влажность ГВС (φ_{ГВС}) составляла 76 %.

Количество поглощенного SO₂ (Q_{эксп}, моль) рассчитывали с использованием экспериментальных данных, представленных в координатах ДС₈₀ - т.

Константу скорости реакции рассчитывали с учетом времени полупревращения BО₂ (τ_{1/2}) по формуле для реакции первого порядка по BО₂

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \text{ с}^{-1}.$$

Для оценки защитных свойств природного и активированного клиноптилолита использовали показатели: τ₀- отрезок времени, в течение которого на динамической кривой поглощения C_{до} = 0; τ_{пдк}- время достижения ПДК (10 мг/м³), соответствует времени защитного действия.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены данные по изменению конечной концентрации диоксида серы при адсорбции образцами природного и модифицированного разными способами клиноптилолита при варьировании C_{50_г}^К от 50 до 200 мг/м³. Совершенно очевидно, что профиль кинетических кривых определяется способом модифицирования клиноптилолита. В случае образца 300-Кл появляются участки, где в течение некоторого времени SO₂ не обнаруживается, с увеличением начальной концентрации диоксида серы их продолжительность уменьшается от 80 до 15 минут. После таких участков конечная концентрация диоксида серы нарастает до начальной. Как правило, после проскока BО₂ очень быстро достигается ПДК(80₂), поэтому τ₀ ≈ τ_{пдк}

Для образцов клиноптилолита модифицированных гидро- и кислототермальным способами адсорбция диоксида серы осуществляется следующим образом:

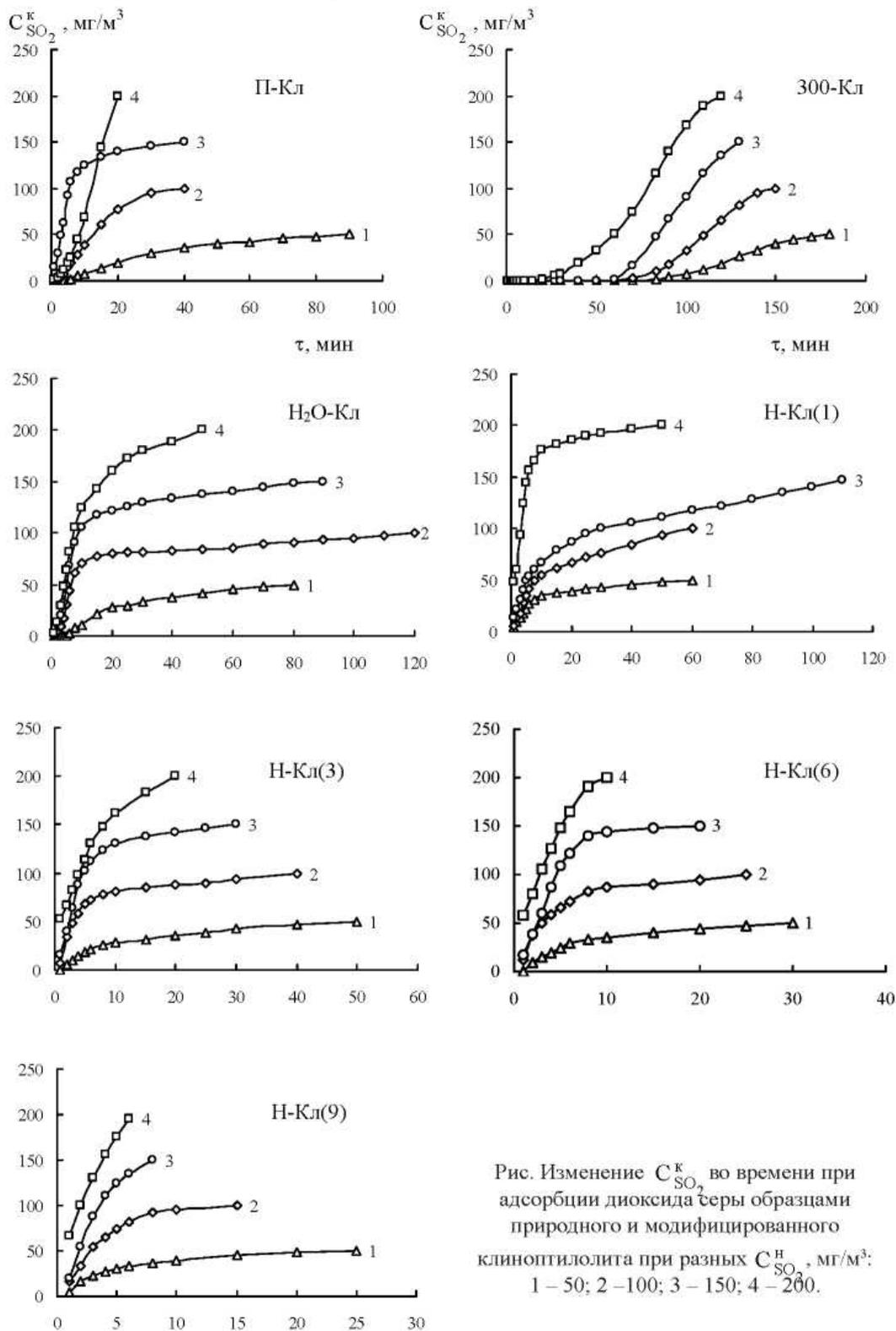


Рис. Изменение $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ во времени при адсорбции диоксида серы образцами природного и модифицированного клиноптилолита при разных $C_{\text{SO}_2}^{\text{г}}$, mg/m^3 : 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200.

сначала наблюдается быстрое увеличение $C_{SO_2}^K$, а затем постепенное достижение исходной; при этом, уменьшается продолжительность опытов, а также отсутствуют участки, где диоксид серы не обнаруживается. Незначительные защитные свойства (до 10 минут для H_2O -Кл) все образцы проявляют только при $C_{SO_2}^H = 50 \text{ мг/м}^3$. Кроме того, следует отметить, что для образцов Н-Кл при $C_{SO_2}^K = 200 \text{ мг/м}^3$ уже на первой минуте $C_{SO_2}^K \approx 50 \text{ мг/м}^3$.

В табл. 1, 2 обобщены данные, характеризующие влияние $C_{SO_2}^H$ на адсорбционные ($Q_{\text{эксп}}$), защитные (τ_0 , $\tau_{\text{пдк}}$) и кинетические ($\tau_{1/2}, k_1$) параметры адсорбции диоксида серы образцами природного и модифицированного клиноптилолита.

Таблица 1
Влияние начальной концентрации SO_2 на адсорбционные, защитные и кинетические параметры образцов клиноптилолита

$C_{SO_2}^H, \text{ мг/м}^3$	$\tau_0, \text{ мин}$	$\tau_{\text{пдк}}, \text{ мин}$	$Q_{\text{эксп}} \cdot 10^5, \text{ моль } SO_2$	$\tau_{1/2}, \text{ с}$	$k_{1/2} \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$
П-Кл					
50	5	10	1,64	1500	0,46
100	1	4	1,98	720	0,96
150	-	-	0,9	270	2,56
200	-	-	2,33	720	0,96
300-Кл					
50	80	110	9,32	7800	0,09
100	70	80	15,6	6600	0,11
150	50	60	19,9	5700	0,12
200	15	30	20,3	4680	0,15
H_2O -Кл					
50	5	10	1,34	1020	0,68
100	-	3	1,48	420	1,64
150	-	1	2,4	420	1,64
200	-	1	2,62	480	1,43

Из анализа данных табл. 1,2 видно, что с увеличением в газо-воздушной смеси начальной концентрации диоксида серы от 50 до 200 мг/м^3 для каждого адсорбента, независимо от способа его активирования, количество поглощенного SO_2 возрастает. При одной и той же начальной концентрации SO_2 адсорбционная емкость убывает в такой последовательности:

300-Кл > Н-Кл(1) > П-Кл \approx H_2O -Кл > Н-Кл(3) > Н-Кл(6) > Н-Кл(9); защитные свойства обнаруживают только образцы П-Кл, H_2O -Кл, 300-Кл; значения τ_0 , $\tau_{\text{пдк}}$ возрастают в ряду П-Кл < H_2O -Кл < 300-Кл, и для каждого носителя уменьшаются с увеличением начальной концентрации SO_2 в газовой смеси.

Таблица 2

Влияние начальной концентрации SO_2 на адсорбционные, защитные и кинетические параметры образцов клиноптилолита, модифицированных кислотнотермальным способом

Образец	$C_{\text{SO}_2}^H, \text{ мг/м}^3$	$Q_{\text{экп}} \cdot 10^6, \text{ моль SO}_2$	$\tau_{1/2}, \text{ с}$	$k_{12} \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$
Н-Кл(1)	50	1,6	330	2,10
	100	2,5	480	1,44
	150	5,6	720	0,96
	200	7,2	270	2,56
Н-Кл(3)	50	0,62	480	1,44
	100	0,7	360	1,92
	150	0,73	210	3,30
	200	1,03	240	2,88
Н-Кл(6)	50	0,43	300	2,30
	100	0,47	180	3,83
	150	0,49	210	3,29
	200	0,51	180	3,83
Н-Кл(9)	50	0,26	240	2,88
	100	0,28	180	3,83
	150	0,29	210	3,29
	200	0,31	120	5,75

Анализ кинетических параметров показал, что наибольшее время полупревращения диоксида серы наблюдается в случае образца 300-Кл. Константа первого порядка, рассчитанная по времени полупревращения ($\tau_{1/2}$) SO_2 для всех образцов при варьировании начальной концентрации SO_2 не является постоянной в пределах каждой серии. Это указывает на то, что первый порядок реакции по SO_2 не соблюдается и процесс адсорбции SO_2 образцам природного и модифицированного различными способами клиноптилолита является более сложным.

Обнаруженное влияние способа модифицирования клиноптилолита на его адсорбционные и защитные свойства можно объяснить исходя из общих представлений об изменении физико-химических свойств адсорбента [17, 18]. На основании полученных данных (рис., табл 1,2) установлено, что наилучшим способом модифицирования природного клиноптилолита является термический. Известно [19], что молекулы воды и диоксида серы конкурируют за активные центры на поверхности клиноптилолита, при этом большим сродством обладают молекулы воды. Данные термогравиметрии показали, что при 300 °С удаляется полностью адсорбированная вода [20], а следовательно, освобождается адсорбционный объем, что обуславливает возрастание величины адсорбции по SO_2 .

В работе [1] есть ссылки на то, что адсорбции SO_2 способствует кислотнотермальная активация цеолитов, что объясняется увеличением суммарного объема микро- и мезопор сорбента. Однако детальные исследования авторов цитируемой

работы показали, что образцы клиноптилолита (Болгария), обработанные кипячением в течение 4-х часов в 2н, 4н, 6н и 8н HCl ведут себя по разному в процессах адсорбции SO₂: для образцов Н-Кл(4н) время защитного действия и количество адсорбированного SO₂ были максимальными, а для образца Н-Кл(8н) эти показатели ниже даже по сравнению с природным клиноптилолитом. Полученный результат авторы [1] связывают с увеличением степени dealюминирования и частичным разрушением кристаллической решетки цеолита.

Результаты, представленные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что адсорбционные свойства клиноптилолита зависят от продолжительности кислототермальной обработки. Так, по сравнению с П-Кл и Н₂О-Кл, для образцов Н-Кл(1) величина адсорбции увеличивается. Однако, с последующим увеличением продолжительности кислотной обработки образцов клиноптилолита их адсорбционная способность понижается в ряду Н-Кл(3)>Н-Кл(6)>Н-Кл(9).

Очевидно, это обусловлено уменьшением основных (донорных) центров поверхности (потенциальных центров адсорбции акцепторных молекул SO₂) в результате воздействия протонной кислоты. Данные по измерению рН суспензии образцов показали, что для П-Кл эта величина составляет 8,0, а для Н-Кл - 4,5-4,8 [21].

Литература

1. Allen S.J., Ivanova E., Koumanova B. Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification II J. Chem. Eng. - 2009. - Vol.152, N 2-3. - P.389-395.
2. Demirbas A. Adsorption of Sulfur Dioxide from Coal Combustion Gases on Natural Zeolite II J. Energy Sources, Part A. -2006. - Vol.28, N 2-3. - 1329-1335
3. Deo A.V and Dalla Lana I. G. Infrared Studies of the Adsorption and Surface Reactions of Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide on Some Aluminas and Zeolites H J. of Catalysis. -1971. - Vol. 21, №3. — P. 270-281.
4. Liu Ya., Bisson T.M., Yang H., Xu Zh. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up II J. Fuel Process. Techn. -2010. - V. 91, N 10.-P.1175-1197.
5. Tantet J., Eic M., and Desai Ft. Breakthrough study of the adsorption and separation of sulfur dioxide from wet gas using hydrophobic zeolites II J. Gas. Sep. Purif. - 1995. - Vol. 9, N3.-P. 213-220.
6. Deng S.G., Lin Y.S. Sulfur Dioxide Sorption Properties and Thermal Stability of Hydrophobic Zeolites II J. Ind. Eng. Chem. Res. - 1995. - Vol.34, N 11. -P.4063-4070.
7. Laniecki M., Ziolk M., Karge H.G. Effect of Water on the Formation of HSO⁻ Ions upon SO₂ Adsorption onto Faujasite-Type Zeolites II J. Phys. Chem. - 1987. - Vol.91. N1,- P.4-6.
8. Datta A., Caved R.G., Tower R.W., George Z.M. Claus Catalysis. 1. Adsorption of SO₂ on the Alumina Catalyst Studied by FTIR and EPR Spectroscopy II J. Phys. Chem. - 1985. - Vol.89, N 3. - P.443-449.
9. Nasluzov V.A., Shor A.M., Nortemann F., Stauffer M., Rosch N. Density functional study of SO₂ adsorption in HY zeolites II J. Mol. Struct. Theochem. - 1999. - Vol. 466, N 1-3. - P.235-244.
10. Kirik S.D., Dubkov A.A., Dubkova S.A., Sharonova O.M., Anshits A.G. X-ray powder diffraction and t.p.d. study of SO₂ adsorption on type Y zeolite II J. Zeolites. - 1992. - Vol.12, N 3. - P. 292-298.
11. Rhor A.M., Rubaylo A.I. IR spectroscopic study of SO₂ adsorption on modified Y zeolites II J. Mol. Struct. - 1997. -Vol. 410-411.-P.133-136.
12. Корас Т., Кочабас S. Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for sulfur dioxide adsorption on silica gel II J. Chem. Eng. Process. - 2002. - Vol.41, N3,- P.223-230.
13. Lee K.T., Bhatia S., Mohamed A.R. Removal of sulfur dioxide using absorbent synthesized from coal fly ash: Role of oxygen and nitrogen oxide in the desulfurization reaction II J. Chem. Eng. Sci.-2005.-Vol.60, N 12.- P.3419-3423.
14. Mochida I., Korai Yo., Shirahama M., Kawano Sh., Hada T., Seo Yo., Yasutake A. Removal of SO₂ and NO_x over activated carbon fibers II J. Carbon. - 2000. - Vol.38, N2,- P.227-239.
15. Ануров С. А. Физико-химические аспекты адсорбции диоксида серы углеродными адсорбентами II Успехи химии,- 1996.-Т.65, № 8.-С.718-732.
16. Ракитська Т.Л., Кюсе Т.О., Каменева О. В., Михайлова О.В. Адсорбційні властивості природних сорбентів відносно діоксиду сірки II Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. -2011. -Т.16, №13. -С. 24-33.

17. *Garcia-Basabe Y, RodriguezGznaga I, Menorval L, Llewellyn Ph., Maurin G.* Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical haracterization // *J. Micropor. Mesopor. Mater.* - 2010. - Vol.135,NI-3.-P.187-196.
18. *ElaiopoulosK., Perraki Th., Grigoropoulou E.* Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis // *J. Micropor. Mesopor. Mater.* -2010. -Vol.134, N 1-3. -P.29-43.
19. Ракитская Т.Л., Кюсе Т. А., Каменева Е.В. Адсорбционные свойства природных сорбентов относительно диоксида серы и паров воды // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* -2014. -Т.5,№ 1. — С.56-63.
20. *Ракитская Т.Л., Кюсе ТА., Олексенко Л.П., Вербецкая Т.Г., Зрютина А.М., Каменева Е.В.* Влияние влагосодержания на активность закрепленного на кислотно-модифицированном клиноптилолите Р4(II)-Си(II)-катализатора в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.* -2011.-Т. 16, №4. - С. 5-11.
21. *Ракитська Т.Л., Труба А.С., Кюсе Т.О., Березина Л.В., Давтян* Протолітичні властивості природних та модифікованих сорбентів // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.* - 2012. - Т.17, №2. - С. 12-17.

Стаття надійшла до редакції 28.01.14

Т. Л. Ракитська, Л. А. Раскола, Т. О. Кюсе, О. В. Ярчук, А. С. Короткова

Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології. вул. Дворянска,2, Одеса, 65026, Україна

АДСОРБЦІЙНІ ТА ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ ВІДНОСНО ДІОКСИДУ СІРКИ

Резюме

Вивчено динаміку адсорбції діоксиду сірки зразками природного і модифікованого термічним, гідро- та кислотнотермальним способами клиноптилоліту при початкових концентраціях SO₂ від 50 до 200 мг/м³ в газо-повітряній суміші. Показано, що найкращі адсорбційні і захисні властивості має термічно модифікований клиноптилоліт.

Ключові слова: клиноптилоліт, модифікування, адсорбція, діоксид сірки.

T. L. Rakitskaya, L. A. Raskola, T. A. Kiose, A. V. Iarchuk, A. S. Korotkova

Odessa I.I. Mechnikov National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessaa, 65082

ADSORPTION AND PROTECTIVE PROPERTIES OF MODIFIED CLINOPTILOLITE IN RESPECT OF SO₂

The dynamics of sulfur dioxide adsorption by samples of clinoptilolite both natural and modified by thermal, hydrothermal, and acid-thermal methods at SO₂ initial concentrations in gas-air mixture ranging from 50 to 200 mg/m³ has been studied. The best adsorption and protective properties were demonstrated by thermally modified clinoptilolite.

Keywords: clinoptilolite, modification, sulfur dioxide, adsorption.