

МОНО- И БИМЕТАЛЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА ПРИРОДНОМ БЕНТОНИТЕ, В ПРОЦЕССЕ ХЕМОСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО УЛАВЛИВАНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ ИЗ ВОЗДУХА

Тимуш Т. М., Киосе Т. А., Ракитская Т. Л., Гайдаржи М. И.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

kiose79@mai.ru

В работе представлены результаты исследования моно- и биметалльных композиций на основе природного бентонита (П-Бент) Дашуковского месторождения (Украина) в реакции окисления SO_2 кислородом воздуха. Композиции получали методом пропитки бентонита по влагоемкости водно-спиртовыми раствором одной из солей (FeCl_3 , CuCl_2) или хлоридного комплекса K_2PdCl_4 , (монометалльные композиции) или одной из пар этих соединений (биметалльные композиции) при заданных концентрациях компонентов с последующими стадиями "созревания" в течение 20 часов и сушки при 110°C до постоянной массы. Кроме вышеназванных, применялись биметалльные композиции с добавлением хлорид-ионов. Образцы природного бентонита, моно- и биметалльных композиций тестировали, пропуская через неподвижный слой образца газоздушную смесь (ГВС) с концентрацией SO_2 150 мг/м^3 . Образцы исследовали методами РФА, ИК-спектроскопии, ДТА-ДТГ, адсорбции-десорбции паров воды, pH-метрии. Кинетические кривые 1-8, представленные на рис а-б, характеризуют изменение конечной концентрации диоксида серы ($C_{\text{SO}_2}^k$) во времени при прохождении газоздушной смеси через неподвижный слой исследуемых образцов. Природный бентонит полностью поглощает диоксид серы в течение 10 минут, после чего концентрация SO_2 на выходе из реактора через 15 минут становится равной предельно-допустимой (ПДК = 10 мг/м^3), а через 170 минут – начальной концентрации. Композиции $\text{CuCl}_2/\text{П-Бент}$ (2), $\text{FeCl}_3/\text{П-Бент}$ (3) с очень низким содержанием солей демонстрируют аналогичную кинетику, однако время достижения ПДК ($\tau_{\text{ПДК}}$) увеличивается до 25 и 30 мин соответственно, тогда как для композиции $\text{K}_2\text{PdCl}_4/\text{П-Бент}$ (6) оно уменьшается и составляет 5 мин (табл). Количество поглощенного SO_2 ($Q_{\text{эксп}}$) для монометалльных композиций $\text{K}_2\text{PdCl}_4/\text{П-Бент}$, $\text{CuCl}_2/\text{П-Бент}$ и $\text{FeCl}_3/\text{П-Бент}$ составляет $0,77 \cdot 10^{-4}$, $1,21 \cdot 10^{-4}$ и $1,58 \cdot 10^{-4}$ моль SO_2 , соответственно, тогда как для биметалльных композиций $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3/\text{П-Бент}$ (4) и $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2/\text{Бент}$ оно многократно возрастает и составляет $10,2 \cdot 10^{-4}$ и $12,3 \cdot 10^{-4}$ моль SO_2 , т.е. наблюдается явный синергизм действия этих металлов ($\tau_{\text{ПДК}}$ и $Q_{\text{эксп}}$ для биметалльных композиций выше, чем сумма этих показателей для монометалльных композиций).

Процесс переходит в истинно каталитический (устанавливается стационарный режим, $C_{\text{SO}_2}^k = \text{const}$) в случае биметалльной композиции с

дополнительными хлорид-ионами $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-KCl}$ /П-Бент (5). При этом опыт прекращали через 800 мин, хотя $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ оставалась постоянной и была намного ниже 150 мг/м^3 . В присутствии биметалльной палладий-медной композиции $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2$ /П-Бент (7) процесс изначально был истинно каталитическим, однако степень окисления SO_2 в стационарном режиме ($\eta_{\text{ст}}$) уменьшалась при введении дополнительных хлорид-ионов (8) и составляла 37% (табл. 1).

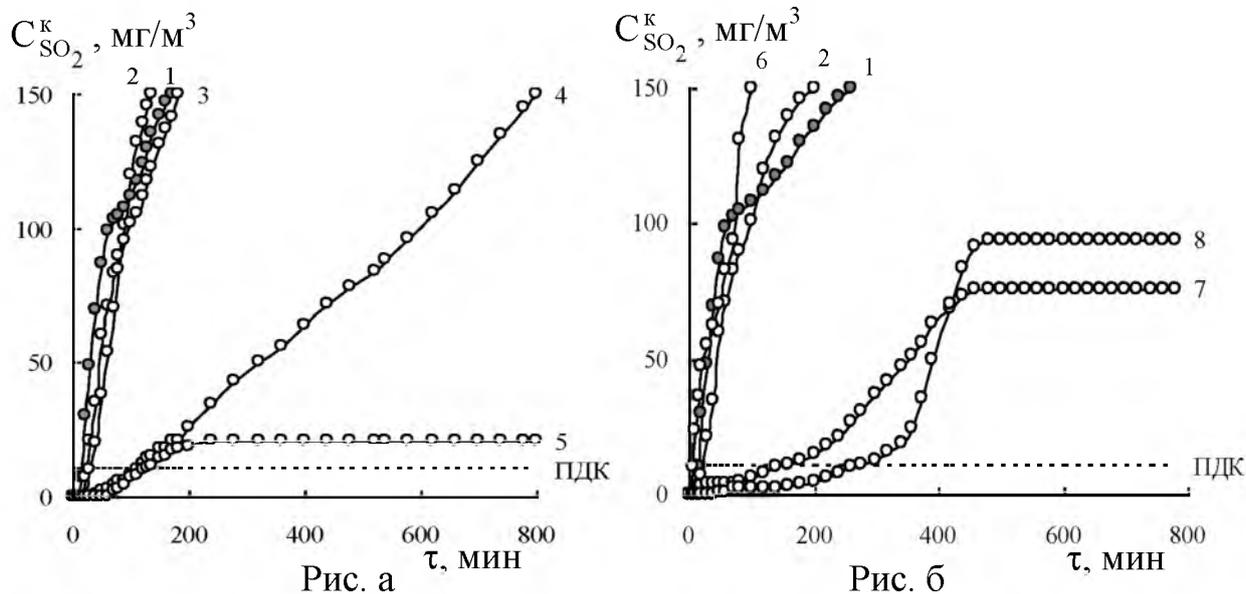


Рис а-б. Изменение $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ во времени в процессе хемосорбционно-каталитической очистки воздуха от SO_2 природным бентонитом (1) и закрепленными на нем композициями: CuCl_2 /П-Бент (2), FeCl_3 /П-Бент (3), $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3$ /П-Бент (4), $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-KCl}$ /П-Бент (5), K_2PdCl_4 /П-Бент (6), $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2$ /П-Бент (7), $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-KCl}$ /П-Бент (8)
 $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$; $C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г, $C_{\text{SO}_2}^{\text{н}} = 150 \text{ мг/м}^3$.

Таблица. Параметры процесса улавливания диоксида серы из ГВС природным бентонитом и композициями на его основе

$c_{\text{Pd(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$, $c_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$, $c_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{SO}_2}^{\text{н}} = 150 \text{ мг/м}^3$

Композиция	τ_0 , мин	$\tau_{\text{ПКД}}$, мин	$Q_{\text{экср}} \cdot 10^4$, моль SO_2	$C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$, мг/м ³	$\eta_{\text{ст}}$, %
П-Бент	10	15	1,11	150	-
K_2PdCl_4 /П-Бент	1	5	0,77	150	-
CuCl_2 /П-Бент	15	25	1,20	150	-
FeCl_3 /П-Бент	25	30	1,57	150	-
$\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3$ /П-Бент	30	110	10,20	150	-
$\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-KCl}$ /П-Бент	60	120	16,30*	21	86
$\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2$ /П-Бент	5	140	12,30*	76	49
$\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-KCl}$ /П-Бент	40	260	12,10*	94	37

* – рассчитано на момент прекращения опыта