

УДК 546.224-31:549.67:544.723

**Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе, М. І. Гавриленко, В. Я. Волкова,
Н. О. Мішаріна**Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ДИНАМІКА СОРБЦІЇ ДІОКСИДУ СІРКИ БАЗАЛЬТОВИМ ТУФОМ

В роботі досліджено динаміку сорбції діоксиду сірки при низьких температурах природним цеолітом — базальтовим туфом — при концентрації SO_2 у повітрі 100 мг/м³, вплив хімічного модифікування туфу і вмісту в ньому води на час його захисної дії

Ключові слова: діоксид сірки, базальтовий туф, динаміка сорбції.

Завдяки унікальним властивостям цеоліти інтенсивно досліджують, починаючи із середини 70-х років минулого сторіччя, з метою застосування їх у технології очистки газових сумішей від токсичних речовин і, зокрема, діоксиду сірки [1]. Незважаючи на меншу поглинальну здатність природних цеолітів у порівнянні із синтетичними [1–4], вона цілком достатня для очистки газоподібних викидів промислових підприємств, а порівняно низька вартість робить природні цеоліти ще більш перспективними для практичного застосування. Аналіз літератури показує, що дослідниками вивчався вплив температури [1, 5–9], складу газової суміші (концентрація SO_2 , присутність інших газоподібних домішок [1, 6, 9–11]), природи цеолітів і способів їхнього модифікування (кислотна обробка, іонообмінна адсорбція) на поглинальну здатність у статичних і динамічних умовах [4–8], але, за винятком [6], усі ці дослідження здійснено для газових сумішей, які взагалі не містять кисню, при відносно високій (5800–28500 мг/м³) концентрації SO_2 . Однак область застосування сорбентів для видалення діоксиду сірки не обмежується очищенням димових газів та інших організованих викидів, оскільки на підприємствах різних галузей промисловості відбувається забруднення повітря робочої зони неорганізованими викидами, що містять SO_2 у концентраціях в 10–15 раз вище ГДК не тільки в аварійних ситуаціях, але й у звичайній штатній обстановці. Крім того, SO_2 навіть у низьких концентраціях є необоротно діючою отрутою для каталізаторів, що застосовують у засобах захисту органів дихання (ЗЗОД) від інших газоподібних токсикантів, зокрема, монооксиду вуглецю. Тому одним з актуальних завдань є створення сорбентів SO_2 для ЗЗОД, що вимагає проведення досліджень динамічної активності цеолітів при концентрації SO_2 у повітрі < 15 ГДК — максимальній концентрації токсиканту, при якій можливе застосування полегшених індивідуальних ЗЗОД —

респіраторів. У цьому зв'язку нами досліджувалася динаміка сорбції діоксиду сірки природним цеолітом — базальтовим туфом — при низьких температурах і концентрації SO_2 у повітрі, вплив хімічного модифікування туфу і вмісту в ньому води на час його захисної дії; тобто час, протягом якого концентрація SO_2 на виході з шару адсорбенту в реакторі не перевищує ГДК.

Матеріали та методи дослідження

В якості сорбенту використовували базальтовий туф з родовища в Ровенській області, що містить у мас. %: клиноптилоліт і морденіт — 35–40, монтморилоніт — 30–40, польовий шпат, кремнезем і гематит — решта до 100. Базальтовий туф подрібнювали і відокремлювали фракцію 0,5–1 мм.

Газоповітряну суміш (ГПС), що містить SO_2 у концентрації 100 мг/м³, одержували шляхом змішування потоків очищеного повітря і SO_2 в змішувачі. Для визначення початкової концентрації SO_2 у ГПС і концентрації на виході з реактора використовувався ацидометричний метод [12].

Дослідження динаміки сорбції SO_2 базальтовим туфом здійснювали в проточній по газу термостатованій при вибраній температурі установці, у реакторі з нерухомим шаром сорбенту при об'ємній витраті ГПС 1 л/хв. і відносній вологості повітря ~65%.

Розміри реактора, дисперсність зразків і об'ємна витрата ГПС забезпечують відсутність зовнішньо-дифузійного гальмування процесу, режим ідеального витиснення і протікання реакції в кінетичній області.

Результати та їх аналіз

Вплив маси сорбенту на динаміку сорбції SO_2 вивчали при лінійній швидкості ГПС $U = 10,2$ см/с (що відповідає питомій об'ємній витраті $\omega = 1$ л/хв.). Зразки перед дослідженням витримували при температурі 110°C (БТ-110) до досягнення сталої маси.

Криві поглинання SO_2 при різній масі туфу (рис. 1) вказують на складність цього процесу. Так, коли маса зразків туфу дорівнює 1,0 і 1,5 г, концентрація SO_2 на виході з реактора через 15 хв. складає 50 мг/м³ і швидко досягає початкової концентрації. Якщо $m = 2,0$ г, то протягом 90 хв. концентрація SO_2 на виході з реактора зменшується, потім залишається майже сталою, але вищою за ГДК; а через 200 хв. теж досягає початкової.

За умови сталої маси зразку ($m = 2,0$ г) варіювали температуру від 15 до 5°C що позначилось на формі кривих поглинання (рис. 2), а саме при 5°C концентрація SO_2 на виході з реактору тільки наростає. В табл.1 наведено дані про загальну ($Q_{\text{експ}}$, мг) та питому (q , мг/г) сорбційну ємність зразків БТ-110. Можна зробити наступні висновки: із збільшенням маси зразка та температури $Q_{\text{експ}}$ і q зростають. Слід звернути увагу на те, що із зростанням маси туфу вдвічі сорбційна ємність зростає в 8,8 разів і тому питома

ємність не є сталою величиною і також зростає, але в 4,4 рази. На відміну від процесів сорбції SO_2 з сумішей, які не містять кисень і для яких з підвищенням температури сорбційна ємність зменшується через фізичний характер адсорбції [1], у нашому випадку встановлено протилежний ефект.

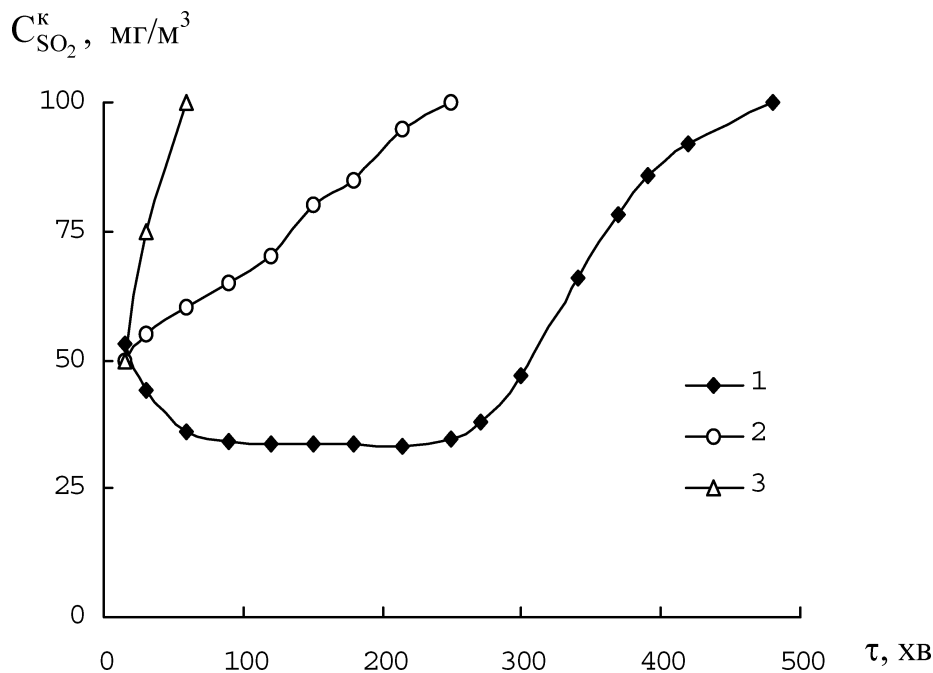


Рис. 1. Динаміка сорбції діоксиду сірки зразками БТ-110 при різних масі, m , г: 1–2,0; 2–1,5; 3–1,0 ($C_{\text{SO}_2}^{\text{II}} = 100$ мг/м³; $T = 15^\circ\text{C}$; $U = 10,2$ см/с; $\omega_s = 0,61$ л/хв. · см²)

Таблиця 1

Вплив маси зразків та температури на сорбційну ємність базальтового туфу, дегідратованого при 110°C (БТ-110)

$$C_{\text{SO}_2}^{\text{II}} = 100 \text{ мг/м}^3; U = 10,2 \text{ см/с}; \omega_s = 0,61 \text{ л/хв.} \cdot \text{см}^2$$

A	Q _{експ} ·10 ⁵ , моль SO ₂	Q _{експ} , мг SO ₂	q, мг/г	L, см	Примітки
A = m, г; T = 15 °C					
1,0	3,8	2,4	2,4	0,50	
1,5	9,4	6,0	4,0	0,75	
2,0	32,9	21,1	10,5	1,00	
A = T, °C; m = 2,0 г					
5	7,0	4,4	2,2	1,00	E _a = 56 кДж/моль
10	21,0	13,2	6,6	1,00	
15	32,9	21,1	10,5	1,00	

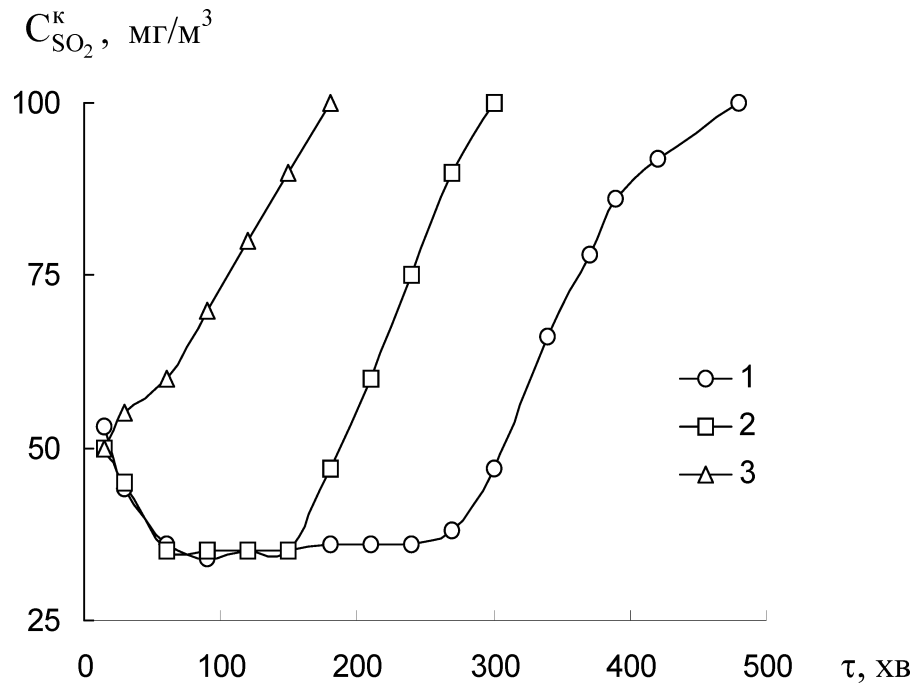


Рис. 2. Динаміка сорбції діоксиду сірки зразками БТ-110 при різних температурах, $T, ^\circ\text{C}$: 1–15; 2–10; 3–5 ($C_{\text{SO}_2}^{\text{II}} = 100 \text{ мг/м}^3$; $m = 2 \text{ г}$; $U = 10,2 \text{ см/с}$; $\omega_s = 0,61 \text{ л/хв} \cdot \text{см}^2$)

Отримані результати свідчать про те, що в присутності кисню відбувається хемосорбція, зумовлена наявністю у складі туфу оксидів, які реагують з діоксидом сірки. Розрахована енергія активації процесу, значення якої 56 кДж/моль , також вказує на хімічний характер сорбції. На хімічні процеси під час сорбції з газоповітряної суміші вказують також такі результати. Після того, як БТ-110 масою $10,0 \text{ г}$ поглинав SO_2 протягом 500 хв . (кінцева концентрація SO_2 була сталою і дорівнювала 26 мг/м^3), його продували 180 хв . повітрям ($\omega = 1 \text{ л/хв.}$); на протязі цього часу діоксид сірки в повітрі після адсорбенту не визначався, але у водній витяжці за допомогою якісної реакції з хлоридом барію визначено наявність сульфат-іонів. Це доводить, що в присутності кисню відбувається окиснення відповідних сульфідів до сульфатів, як це встановлено у разі використання оксиду магнію (магnezитовий метод) [13]. Зразок після продувки повітрям зберігає свою ефективність.

Модифікування зразків туфу — кип'ятіння у розчинах кислот або лугів, в результаті якого зменшується вміст Al_2O_3 (зростає співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) та Fe_2O_3 [14] — викликає суттєву зміну динаміки сорбції SO_2 (рис. 3) та сорбційної ємності зразків (табл. 2). Так, туф не адсорбує діоксид сірки у разі кислотної обробки і значно зменшує адсорбційну ємність після лужної обробки.

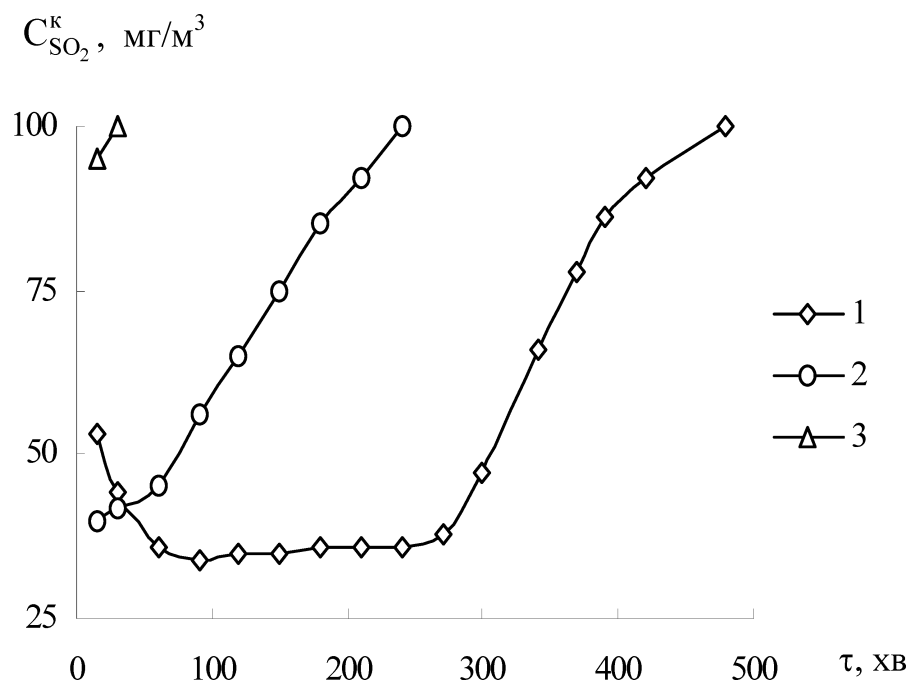


Рис. 3. Динаміка сорбції діоксиду сірки зразком БТ-110 (1); зразками після кип'ятіння протягом 6 годин в 3М NaOH (2) та в 3М HNO₃ (3) ($C_{SO_2}^n = 100 \text{ мг/м}^3$; $T = 15^\circ\text{C}$; $m = 2 \text{ г}$; $U = 10,2 \text{ см/с}$; ($\omega_s = 0,61 \text{ л/хв} \cdot \text{см}^2$)

Таблиця 2

Вплив хімічного модифікування зразків базальтового туфу на їх сорбційну ємність

$C_{SO_2}^n = 100 \text{ мг/м}^3$; $T = 15^\circ\text{C}$; $\omega = 1 \text{ л/хв}$.

Зразок	$Q_{\text{експ}} \cdot 10^5, \text{ моль } SO_2$	$Q_{\text{експ}}, \text{ мг } SO_2$	$q, \text{ мг/г}$	Примітки
БТ-110	32,9	21,1	10,5	$L = 1,0 \text{ см}$ $m = 2,0 \text{ г}$ $U = 10,2 \text{ см/с}$ $\omega_s = 0,61 \text{ л/хв} \cdot \text{см}^2$
БТ-110 (3М NaOH)	12,0	7,7	3,9	
БТ-110 (3М HNO ₃)	0	0	0	

Попередня адсорбція води у кількості 0,03 г/г (БТ-03) змінює властивості туфу і на кривій 2 (рис. 4) з'являється ділянка, яка характеризує час захисної дії сорбенту ($\tau_{\text{ГДК}} = 60 \text{ хв.}$). Майже таку ж криву і адсорбційні показники отримують у разі повітряносухого базальтового туфу (БТ-ПС) (табл. 3, рис. 4, крива 3). В той же час крива 1, що відповідає зразку тієї ж маси, який перед дослідом витримували при температурі 110°C (БТ-110) до досягнення

постійної маси, демонструє відсутність захисної дії і вище значення при досягненні стаціонарного режиму.

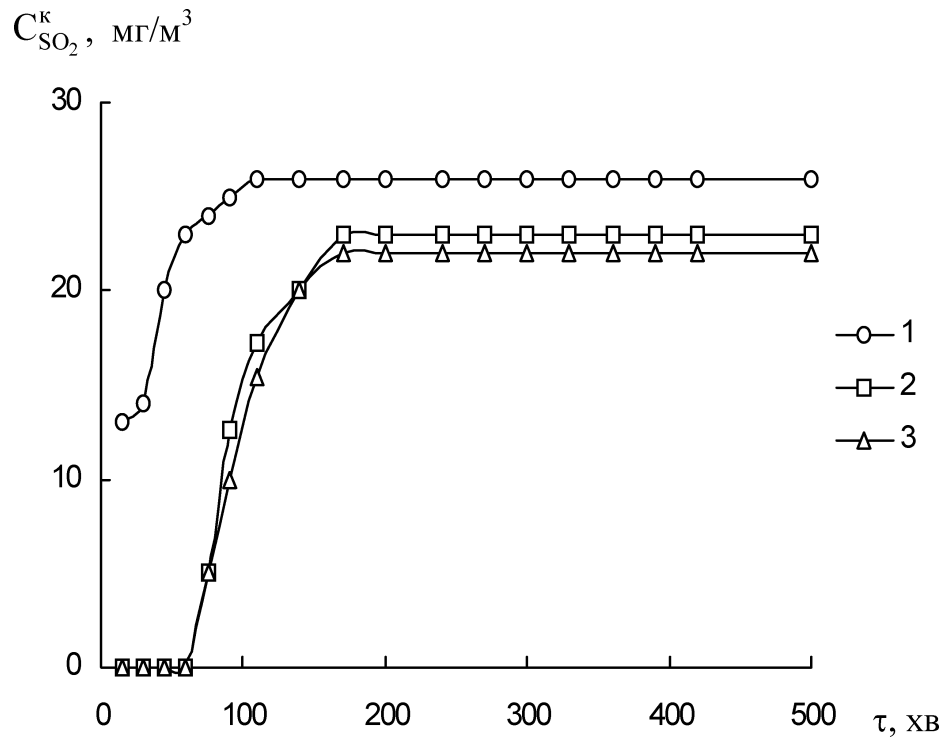


Рис. 4. Динаміка сорбції діоксиду сірки зразками туфу: 1 — БТ-110; 2 — БТ-ПС; 3 — БТ-03 ($C_{SO_2}^П = 100$ мг/м³; $T = 15^\circ\text{C}$; $m = 10$ г; $U = 4,2$ см/с; $\omega_s = 0,25$ л/хв·см²)

Таблиця 3

Вплив попередньо адсорбованої води на сорбційну ємність зразків базальтового туфу

$C_{SO_2}^П = 100$ мг/м³; $T = 15^\circ\text{C}$; $\omega = 1$ л/хв.

Зразок	$Q_{\text{експ}} \cdot 10^5$, моль SO ₂	$Q_{\text{експ}}$, мг SO ₂	q, мг/г	Примітки
БТ-110	55*	35,0	3,5	L = 3,9 см m = 10,0 г U = 4,2 см/с $\omega_s = 0,25$ л/хв·см ²
БТ-03	72*	46,0	4,6	
БТ-ПС	70*	45,3	4,5	

* Досліди зупинили через 500 хв.

Досліди показали, що зразки БТ-03, БТ-ПС повністю відновлюють свої властивості після сушки протягом 60 хв. при 110°C та повторної гідратації. Це вказує не тільки на участь молекул води у процесі хемосорбції SO₂, але і на каталітичну дію оксидів, що входять до складу туфу. Поступове зниження концентрації діоксиду сірки на виході з реактору у разі використання зразка БТ-110 масою 2 г (рис. 3, крива 1) пояснюється саме накопиченням води в туфі внаслідок адсорбції її з вологого повітря ($\phi_{\text{гпс}} \approx 65\%$).

Таким чином, вперше доведено, що природний цеоліт — базальтовий туф виявляє адсорбційні властивості, щодо діоксиду сірки при його концентрації в повітрі 100 мг/м³ (10 ГДК), але час захисної дії виявляють тільки попередньо гідратовані зразки туфу. Адсорбційні параметри туфу, визначені при різній температурі та за умови кислої і лужної обробки зразків, вказують на хімічний характер адсорбції SO₂ в присутності кисню повітря.

Література

1. Смола В. И., Кельцев Н. В. Защита атмосферы от двуокиси серы. — М. Металлургия, 1976. — С. 134–155.
2. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филозова. — М.: Химия, 1985. — 396 с.
3. Адсорбционные свойства природных цеолитов по двуокиси серы / Н. Ф. Берман, Н. В. Кельцев, В. И. Смола, И. С. Гузеев, А. С. Михайлов // Природные цеолиты. — Тбилиси: Мецниереба, 1979. — С. 56–62.
4. Динамика адсорбции сернистого ангидрида природным цеолитом / С. А. Ануров, И. А. Белицкий, И. Д. Кравцова, А. В. Кельцев, Н. С. Торочешников // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. — 1974. — Вып. 79. — С. 5–7.
5. Адсорбция двуокиси серы природными цеолитами / С. А. Ануров, А. В. Кельцев, В. И. Смола, Н. С. Торочешников // Ж. физ. химии. — 1977. — Т. 51, вып. 6. — С. 1521–1522.
6. Tsibranska I., Assenov. A. Experimental verification of the model of adsorption in biporous particles // Chem. Eng. Process. — 2000. — Vol. 39, N 2. — P. 149–159.
7. О взаимосвязи кинетики и динамики адсорбция в процессах поглощения двуокиси серы природными цеолитами / С. А. Ануров, А. В. Кельцев, В. И. Смола, Н. С. Торочешников // Ж. физ. химии. — 1975. — Т. 49, вып. 10. — С. 2680–2681.
8. Ануров С. А., Кельцев А. В., Торочешников Н. С. Изотермы адсорбции сернистого ангидрида на природном цеолите // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. — 1974. — Вып. 79. — С. 3–4.
9. Rouf S. A., Eic M. Adsorption of SO₂ from wet mixtures on hydrophobic zeolites // Adsorption. — 1998. — Vol. 4, N 1. — P. 25–33.
10. Mello M., Eic M. Adsorption of sulfur dioxide from pseudo binary mixtures on hydrophobic zeolites: modeling of the breakthrough curves // Adsorption. — 2002. — Vol. 8, N 2. — P. 279–289.
11. Gupta A., Gaur V., Verma N. Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites // Chem. Eng. Process. — 2004. — Vol. 43, N 1. — P. 9–22.
12. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. — М: Химия, 1965. — 234 с.
13. Кузнецов И. Е., Троицкая Т. М. Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами химических предприятий. — М.: Химия, 1979. — 344 с.
14. Влияние деалюминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова, А. Г. Волощук // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2005. — Т. 10, вип. 2. — С. 184–191.

**Т. Л. Ракитская, Т. А. Кiose, М. И. Гавриленко, В. Я. Волкова,
Н. А. Мишарина**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ДИНАМИКА СОРБЦИИ ДИОКСИДА СЕРЫ БАЗАЛЬТОВЫМ ТУФОМ

Резюме

В работе исследованы динамика сорбции диоксида серы при низких температурах природным цеолитом — базальтовым туфом — при концентрации SO_2 в воздухе 100 мг/м³; влияние химического модифицирования туфа и содержания в нем воды на время его защитного действия.

Ключевые слова: базальтовый туф, диоксид серы, динамика сорбции.

**T. L. Rakitskaya, T. A. Kiose, M. I. Gavrilenko, V. Ya. Volkova,
N. A. Misharina**

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

DYNAMICS OF SULFUR DIOXIDE SORPTION BY BASALT TUFF

Summary

In the work, there have been studied dynamics of sulfur dioxide sorption by natural zeolite, basalt tuff, at SO_2 concentration in the air of 100 mg/m³; the effect of the chemical modification of the tuff and of the water content in it on the time of its protective action.

Keywords: basalt tuff, sulfur dioxide, dynamics of sorption.