

УДК 546.224-31:549.67:544.723

Т.Л. Ракитская, Т.А. Киосе, Е.В. Каменева

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ОТНОСИТЕЛЬНО ДИОКСИДА СЕРЫ И ПАРОВ ВОДЫ

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, E-mail: tlr@onu.edu.ua

Сопоставлены адсорбционные свойства природных сорбентов (клиноптилолит, трепелы) относительно паров воды и диоксида серы при его концентрации в газовой смеси 200 мг/м³. Установлено, что время защитного действия природных сорбентов от SO₂ определяется их сродством к молекулам воды, соотношением фаз и кристаллическостью.

Ключевые слова: адсорбционные свойства, природные сорбенты, пары воды, диоксид серы

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальным свойствам цеолитов их интенсивно исследуют, начиная с середины 70-х годов прошлого столетия, с целью применения в технологии очистки смесей от токсичных веществ, в частности, от диоксида серы [1]. Изучено влияние температуры, состава газовой смеси (концентрация SO₂, присутствие других газообразных примесей), природы цеолитов и способов их модификации (кислотная обработка, ионообменная адсорбция) на поглощательную способность в статических и динамических условиях. Исследования преимущественно выполняли для газовых смесей, не содержащих кислорода и паров воды, при относительно высокой (5.8–28.5 г/м³) концентрации SO₂ [2–5]. Вопрос применения цеолитов и других сорбентов для очистки воздуха от SO₂ остается актуальным, о чем свидетельствуют обзорные публикации [6–8], а также поиск новых перспективных природных сорбентов диоксида серы [9–11]. Однако область применения сорбентов для удаления диоксида серы не ограничивается очисткой дымовых газов и других организованных выбросов. На предприятиях различных отраслей промышленности происходит загрязнение воздуха рабочей зоны неорганизованными выбросами, содержащими SO₂ в концентрациях в 10–15 раз выше ПДК (10 мг·м⁻³), не только в аварийных ситуациях, но и в штатной обстановке. Кроме того, SO₂

даже при низких концентрациях является необратимо действующим ядом для катализаторов, применяемых в средствах индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) от других газообразных токсикантов, в частности, монооксида углерода [12]. Поэтому актуально создание сорбентов SO₂ для СИЗОД, что требует проведения исследований их динамической активности в присутствии кислорода и паров воды при концентрации SO₂ в воздухе вплоть до 15 ПДК – максимальной концентрации токсиканта, при которой возможно применение облегченных СИЗОД – респираторов.

Для характеристики защитных свойств сорбентов от SO₂ используют показатель $\tau_{\text{ПДК}}$ – время защитного действия, т.е. время, в течение которого обеспечивается очистка воздуха от SO₂ до ПДК. В ряде работ [1, 8, 13–15] приведены данные о времени защитного действия сорбентов. Хотя сопоставить эти результаты из-за разных условий тестирования образцов затруднительно, можно выявить некоторые общие закономерности изменения $\tau_{\text{ПДК}}$. Время защитного действия сорбентов уменьшается с увеличением в них соотношения SiO₂/Al₂O₃ [13], и содержания в газовой фазе паров воды и CO₂ [1], возрастанием температуры [1, 13], увеличением размера зерен [5, 13–15] и уменьшением толщины слоя [1, 15]. При прочих равных условиях существенным фактором, влияющим на защитные свойства сорбентов, является их

способность адсорбировать пары воды из газовой смеси.

Цель работы – сопоставить адсорбционные свойства относительно диоксида серы и паров воды некоторых природных сорбентов, отличающихся минералогическим и фазовым составом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве природных сорбентов в работе использовали клиноптилолит (П-Кл) (Сокирницкое месторождение, Закарпатская обл., ТУ У 14.5-00292540.001-2001; химический состав в масс. %: SiO_2 -71.5; Al_2O_3 -13.1; Fe_2O_3 -0.9); трепел (П-Тр(К)) (Коноплянское месторождение, Кировоградская область, ТУ У 14.2-00374485-004:2005; химический состав в масс. %: SiO_2 -75.8–88.4; Al_2O_3 -3.6–10.0; Fe_2O_3 -1.1–7.8), трепел ТЗК-М (Зиксеевский карьер, Нижегородская область, Россия; химический состав в масс. %: SiO_2 -99.8; Fe_2O_3 -0.02).

Рентгенофазовый анализ выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 ($\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)) с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Образцы после растирования в ступке помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом $2 \times 1 \times 0.1 \text{ см}^3$ для регистрации диффрактограмм. Диффрактограммы измерены в интервале углов $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ с шагом 0.03° и временем накопления 60 с в каждой точке.

Сорбцию паров воды образцами природных сорбентов исследовали по методике, описанной в работе [16].

Газовоздушную смесь (ГВС) с концентрацией SO_2 200 мг/м³ получали путем смешения потоков очищенного воздуха и SO_2 в смесителе. Начальную и конечную концентрации SO_2 определяли с помощью газоанализатора «667ЭХ08» («Аналитприбор», Украина), чувствительность – 2 мг/м³. Динамику сорбции диоксида серы образцами природных сорбентов массой 10 г изучали в проточной термостатированной при 293 К установке, в реакторе с неподвижным слоем сорбента. Объемный расход ГВС (1 л/мин), дисперсность образцов ($d_3 = 0.75 \text{ мм}$), линейная скорость ГВС ($U = 4.2 \text{ см/с}$) соответствуют режиму идеального вытеснения и протеканию изучаемой реакции в кинетической области [11]. Относительная влажность ГВС ($\phi_{\text{ГВС}}$) составляла 76 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ. Исходя из представленных диффрактограмм (рис. 1, а–в), можно заключить, что клиноптилолит и два образца трепела являются кристаллическими. В табл. 1 обобщены рентгеноспектральные характеристики (угол отражения, 2θ , град; межплоскостное расстояние d , $\text{\AA}$; нормированная отно-

Таблица 1. Рентгеноспектральные характеристики и фазовый состав клиноптилолита и трепелов

Фаза	$2\theta^\circ$	$d, \text{\AA}$	J_N	B
Клиноптилолит (П-Кл)				
клиноптилолит (Кл)	9.865	8.959	622	0.3000
клиноптилолит (Кл)	22.416	3.963	705	0.3600
клиноптилолит (Кл)	22.715	3.912	398	0.2100
α -кварц (α - SiO_2)	20.848	4.257	160	0.3300
α -кварц (α - SiO_2)	26.613	3.347	999	0.3300
Трепел (П-Тр(К))				
α -тридимит (α -трид) (1)	20.439	4.341	115	0.2400
α -кварц (α - SiO_2) (1)	20.810	4.265	274	0.2700
β -кристобалит (β -крист) (1)	21.318	4.164	146	0.4350
α -тридимит (α -трид) (2)	22.342	3.976	127	0.2700
α -кварц (α - SiO_2) (2)	26.606	3.348	999	0.2700
Трепел (ТЗК-М)				
α -тридимит (α -трид) (1)	20.546	4.319	345	0.4950
α -кварц (α - SiO_2) (1)	20.859	4.255	404	0.6300
β -кристобалит (β -крист) (1)	21.648	4.102	561	0.5100
α -тридимит (α -трид) (2)	22.114	4.016	279	0.4538
α -кварц (α - SiO_2) (2)	26.656	3.341	999	0.3000

сительная интенсивность, J_N ; ширина дифракционного отражения на половине высоты пика, B) базовых отражений клиноптилолита и двух образцов трепела, а также результаты идентификации фаз в соответствии с данными [17, 18]. Относительное содержание отдельных фаз (табл. 2) оценивали по интегральной интенсивности базовых отражений.

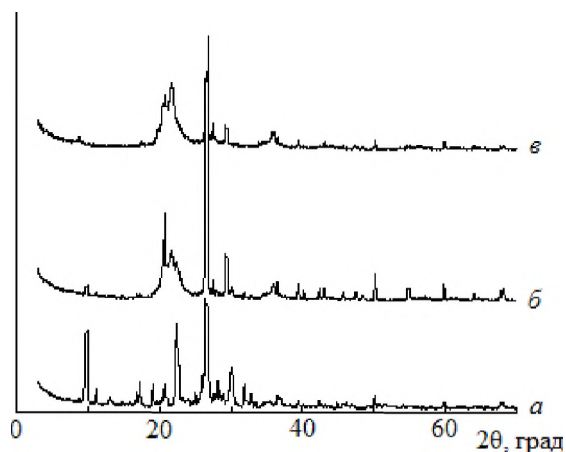


Рис. 1. Диффрактограммы образцов природных сорбентов: а – П-Кл; б – П-Тр(К); в – ТЗК-М

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы. Используемые в работе сорбенты не являются истинными минералами и характеризуются сложным фазовым составом. В клиноптилолите наряду с основной фазой (72.5 %) обнаруживается α -кварц (α - SiO_2), содержание которого, без

учёта других незначительных примесей в виде гематита, монтмориллонита и морденита, может достигать 27.5 %. Трепелы разного происхождения демонстрируют наличие различных модификаций кремнезема: α -кварц, α -тридимит, β -кристобалит; в качестве примесей они могут содержать α -кристобалит, Fe_2O_3 и продукты разложения глинистых материалов. В рентгеновских спектрах П-Тр(К) и ТЗК-М (рис. 1, б, в) в области 2θ от 20 до 23° наблюдается сложная полоса, отдельные компоненты которой однозначно идентифицированы и принадлежат рефлексам от соответствующих фаз: α -трид(1), α - SiO_2 (1), β -крист(1) и α -трид(2). Для фазы α -кварца в случае обоих образцов второе отражение (α - SiO_2 (2)) является самым интенсивным (табл. 1). В то же время интенсивности и порядок расположения по интенсивности первых четырех рефлексов для двух образцов трепела, а также содержание основных фаз заметно отличаются. Так, в случае трепела ТЗК-М, указанные отражения намного интенсивнее, чем для П-Тр(К); интенсивность линии β -крист(1) выше, чем для α - SiO_2 (1) и α -тридимита; содержание фазы α - SiO_2 понижается, а фаз α -тридимита и β -кристобалита повышается. Из значений величины B (они выше для трепела ТЗК-М) следует, что размеры кристаллитов указанных фаз меньше в случае ТЗК-М.

Таблица 2. Содержание основных фаз в природных образцах клиноптилолита и трепелов

Сорбенты	П-Кл		Трепел П-Тр(К)			Трепел ТЗК-М		
основные фазы	Кл	α - SiO_2	α - SiO_2	α -трид	β -крист	α - SiO_2	α -трид	β -крист
содержание основных фаз, %	72.5	27.5	67.1	24.2	8.7	46.0	31.5	22.5

Адсорбция паров воды. На рис. 2 а–в представлены изотермы адсорбции-десорбции паров воды образцами П-Кл (а), трепелов П-Тр(К) (б) и ТЗК-М (в).

Изотермы адсорбции паров воды для исследуемых образцов имеют S-образную форму с чётко выраженной петлёй капиллярно-конденсационного гистерезиса, что согласуется с данными [19, 20]. При этом для образцов П-Тр(К) и ТЗК-М гистерезисная петля, например, при $P/P_s = 0.6$, намного шире, чем для П-Кл. Профиль изотерм адсорбции определяется параметрами пористой структуры

адсорбентов. Основное количество паров воды адсорбируется клиноптилолитом при $P/P_s < 0.3$, что указывает на микро-мезопористую структуру адсорбента [19, 21]. В случае П-Тр(К) и ТЗК-М только при $P/P_s > 0.7$ наблюдается резкое нарастание величины адсорбции, что свидетельствует о неоднородно-пористой структуре сорбентов с преобладанием макропор [20, 22].

Полученные изотермы проанализированы с помощью модели полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера и линейного уравнения БЭТ [16, 23]. Для всех полученных

изотерм адсорбции это уравнение с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.98-0.99$

выполняется вплоть до $P/P_s \approx 0.3$ (рис. 3).

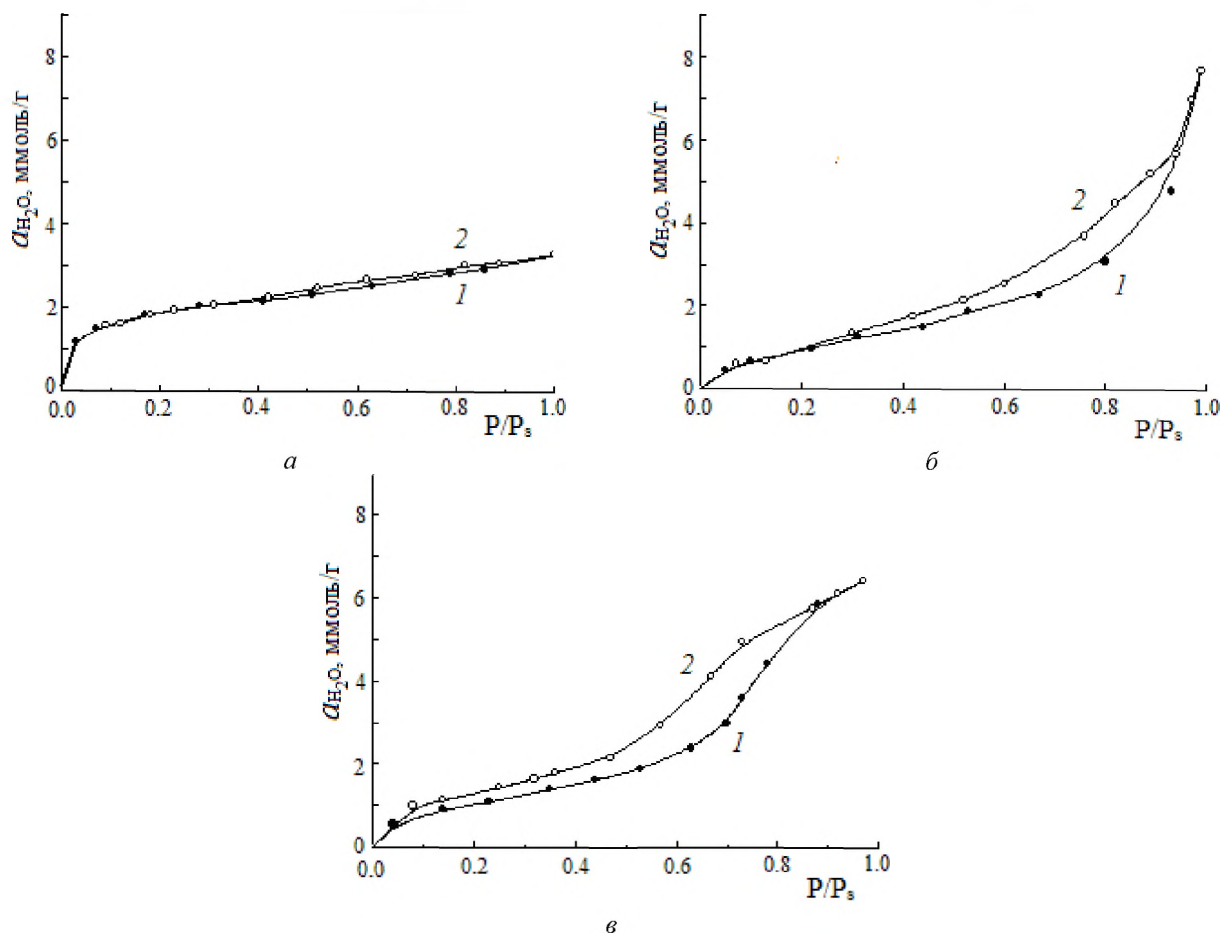


Рис. 2. Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) паров воды при 294 К образцами природных сорбентов: а – П-Кл; б – П-Тр(К); в – ТЗК-М

С учётом параметра C и теплоты конденсации воды $Q_L = 135.9$ Дж/моль [24] рассчитана теплота адсорбции Q_1 в первом слое с помощью приближенного соотношения [23]:

$$C \approx e^{\frac{Q_1 - Q_L}{RT}}$$

Удельную поверхность адсорбента определяли методом БЭТ [16, 23]. Для молекулы воды в глинистых минералах посадочная площадка $\omega = 10.8 \text{ \AA}^2$.

Значения $S_{уд}$ рассчитанные по уравнению БЭТ, завышены по сравнению с найденными по тепловой десорбции аргона [16]. Из представленных в табл. 3 данных можно заключить, что наибольшие значения параметров a_m , C , Q_1 и $S_{уд}$ установлены для П-Кл.

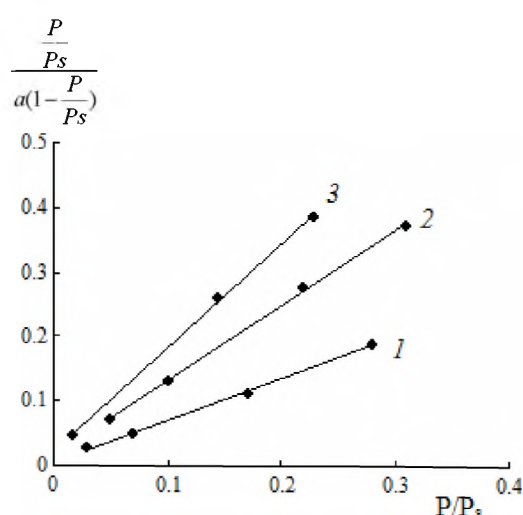


Рис. 3. Начальные отрезки изотерм адсорбции паров воды образцами природных сорбентов в координатах приведенного уравнения БЭТ: 1 – П-Кл, 2 – П-Тр(К); 3 – ТЗК-М

Значения параметра C , а следовательно, теплоты адсорбции Q_1 , уменьшаются в ряду сорбентов П-Кл > П-Тр(К) > ТЗК-М.

Динамика адсорбции-десорбции SO_2 . Как видно из рис. 4, динамические кривые, кроме П-Кл, имеют характерный вид: на выходе из реактора в течение некоторого времени (τ_0) SO_2 не обнаруживается, а потом конечная концентрация диоксида серы постепенно

увеличивается и достигает исходной. Как правило, после проскока очень быстро достигается предельно допустимая концентрация диоксида серы, поэтому $\tau_0 \approx \tau_{ПДК}$. Видно, что при заданных условиях клиноптилолит не проявляет защитных свойств, а трепел ТЗК-М демонстрирует наибольшее время отсутствия диоксида серы на выходе из реактора ($\tau_0 = 180$ мин).

Таблица 3. Структурно-адсорбционные характеристики образцов природных сорбентов

Образец	Константы уравнения БЭТ		a_∞ , ммоль/г	Q_1 , кДж/моль	$S_{уд}$, м ² /г
	a_m , ммоль/г	C			
П-Кл	1.53	133.40	3.30	12.089	100
П-Тр(К)	0.92	25.54	7.70	8.056	60
ТЗК-М	0.99	23.38	6.44	7.835	64

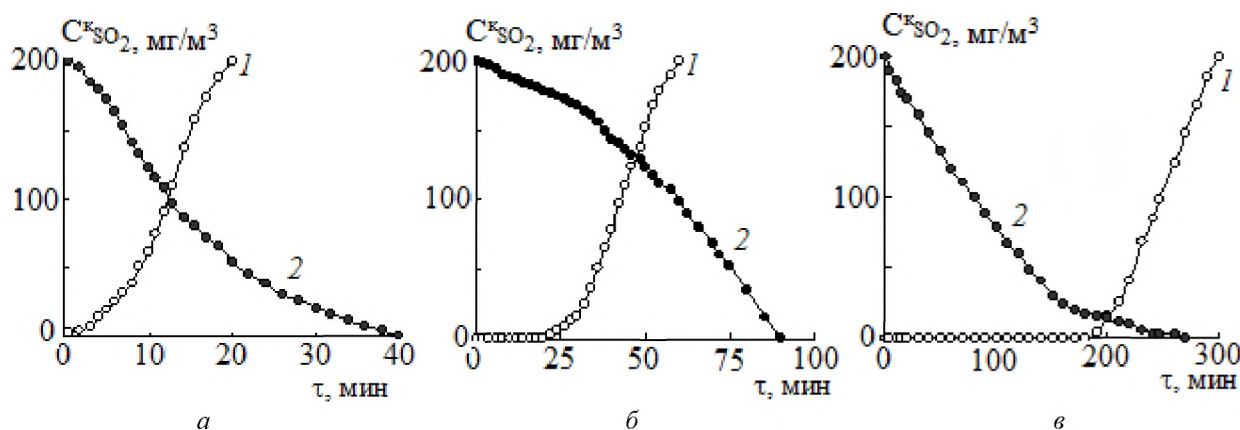


Рис. 4. Динамика адсорбции (кривые 1) и десорбции (кривые 2) диоксида серы образцами природных сорбентов: а – П-Кл; б – П-Тр(К); в – ТЗК-М. $C_{SO_2}^H = 200$ мг/м³; $d_s = 0.75$ мм; $U = 4.2$ см/с; $T = 293$ К

Для определения типа адсорбции была изучена десорбция диоксида серы. Для этого после окончания процесса адсорбции в реактор направляли поток воздуха с объёмным расходом 1 л/мин при 293 К. Динамические кривые десорбции SO_2 (рис. 4 а–в, кривые 2) также имеют характерный вид. В случае П-Кл концентрация SO_2 в газовой фазе монотонно уменьшается.

Для трепелов П-Тр(К) и ТЗК-М на десорбционных кривых наблюдаются перегибы, практически совпадающие по времени с окончанием на адсорбционной кривой участка, соответствующего времени защитного действия. При этом только в случае трепела ТЗК-М длительности процессов адсорбции и десорбции SO_2 практически одинаковы. Для

двух других образцов десорбция длится на 20–30 мин дольше адсорбции, что, очевидно, обусловлено внутреннедиффузионным торможением процесса десорбции.

На основании результатов расчёта опытного количества ($Q_{оп}$) адсорбированного и десорбированного SO_2 (табл. 4) можно сделать выводы о том, что поглотительная ёмкость сорбентов и разность ΔQ между адсорбированным и десорбированным количествами SO_2 увеличиваются в ряду П-Кл < П-Тр(К) << ТЗК-М.

Полученные результаты позволяют заключить, что молекулы SO_2 преимущественно слабо (физическая адсорбция) связаны с поверхностью исследуемых природных сорбентов, и лишь незначительная их доля связана за счёт химического

взаимодействия. Последнее согласуется с результатами авторов [25, 26], установивших образование при 298 К на поверхности клиноптилолита сульфит-бисульфитных форм,

переходящих в присутствии кислорода в сульфат-бисульфатные ионы. Последний переход осуществляется достаточно медленно.

Таблица 4. Адсорбционно-десорбционные и защитные свойства природных сорбентов

($C_{\text{SO}_2}^{\text{H}} = 200 \text{ мг/м}^3$; $d_3 = 0.75 \text{ мм}$; $U = 4.2 \text{ см/с}$; $T = 293 \text{ К}$)

Образцы	τ_0 , мин	$\tau_{\text{ПДК}}$, мин	$Q_{\text{он}}$, мг SO_2		ΔQ^*	
			адсорбция	десорбция	мг	масс. %
П-Кл	–	7	1.45	1.36	0.09	6.0
П-Тр(К)	20	28	8.00	7.13	0.87	10.1
ТЗК-М	180	195	47.20	37.20	10.00	21.1

* $\Delta Q = Q_{\text{адс}} - Q_{\text{дес}}$, мг

Известно [1], что слабая адсорбция SO_2 клиноптилолитом подавляется в присутствии паров воды, что приводит к уменьшению времени защитного действия сорбента. При сопоставлении динамических кривых сорбции SO_2 (рис. 4) и изотерм сорбции воды (рис. 2) следует, что молекулы адсорбатов конкурируют за активные места поверхности. Из данных табл. 3 видно, что П-Кл характеризуется наибольшей теплотой адсорбции воды. Для образцов трепела П-Тр(К) и ТЗК-М значения Q_1 меньше, но между собой они отличаются незначительно. Клиноптилолит адсорбирует значительное количество воды при низких значениях $P/P_s \leq 0.3$; для трепелов, наоборот, только при $P/P_s > 0.7$ адсорбция по воде повышается. Таким образом, для разных групп сорбентов – цеолит и дисперсный кремнезем (трепел) – чем меньше сродство молекул воды к сорбенту, тем больше время его защитного действия от SO_2 . Однако при сопоставлении этих данных для трепелов П-Тр(К) и ТЗК-М такого вывода сделать нельзя. При практически одинаковых структурно-адсорбционных параметрах (табл. 3) и значении рН суспензии ($\text{pH}_s = 8.75$ [27]) время защитного действия образца ТЗК-М в 9 раз выше, чем П-Тр(К) (табл. 4). По нашему мнению, такое различие адсорбционных свойств двух образцов трепела обусловлено существенными различиями соотношения фаз $\alpha\text{-SiO}_2$, α -трид и β -крист (табл. 2), а также размеров кристаллитов. Преобладание в трепеле ТЗК-М фаз α -трид, β -крист и уменьшение размеров кристаллитов каждой из трёх фаз обуславливают увеличение времени защитного действия и количества адсорбированного SO_2 .

ВЫВОДЫ

Установлен фазовый состав природных сорбентов клиноптилолита и трепелов разного происхождения. В образце П-Кл содержание клиноптилолита, являющегося основной фазой, составляет 72.5 %, остальное, без учёта примесных фаз, приходится на $\alpha\text{-SiO}_2$. Трепелы из двух месторождений содержат одинаковые модификации кремнезема $\alpha\text{-SiO}_2$, α -тридимит, β -кристобалит, однако отличаются соотношением этих фаз и кристалличностью.

При исследовании адсорбции паров воды установлено, что в отличие от клиноптилолита, трепелы характеризуются неоднороднопористой структурой с преобладанием макропор; параметры адсорбции a_m , C , а также рассчитанные Q_1 и $S_{\text{уд}}$ для П-Кл значительно больше, чем для трепелов П-Тр(К) и ТЗК-М. Теплота адсорбции паров воды убывает в ряду П-Кл $\gg$ П-Тр(К) $>$ ТЗК-М.

Показано, что профиль динамических кривых адсорбции диоксида серы определяется природой сорбента, а именно, фазовым составом и адсорбционной способностью по отношению к парам воды. В случае П-Кл на динамической кривой отсутствует участок, характеризующий защитные свойства сорбента. Наибольшее время защитного действия от SO_2 продемонстрировал трепел ТЗК-М, который, по сравнению с П-Тр(К), характеризуется меньшей теплотой адсорбции паров воды, большим содержанием фаз α -тридимита и β -кристобалита и меньшей кристалличностью.

Адсорбційні властивості природних сорбентів щодо діоксиду сірки і парів води

Т.Л. Ракитська, Т.О. Кюсе, О.В. Каменєва

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна, tlr@onu.edu.ua

Порівняно адсорбційні властивості природних сорбентів (клинотиліт, трепели) щодо парів води і діоксиду сірки при його концентрації в газоповітряній суміші 200 мг/м^3 . Встановлено, що час захисної дії природних сорбентів від SO_2 визначається їхньою спорідненістю до молекул води, співвідношенням фаз і кристалічністю

Ключові слова: адсорбційні властивості, природні сорбенти, пари води, діоксид сірки

Adsorption properties of natural sorbents with respect to sulfur dioxide and water vapor

T.L. Rakitskaya, T.A. Kiose, A.V. Kameneva

Mechnickov National University of Odessa,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology
2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65082, Ukraine, tlr@onu.edu.ua

Adsorption properties of natural sorbents (clinoptilolite, tripolies) with respect to water vapor and sulfur dioxide at the concentration of the latter of 200 mg/m^3 are compared. The protective time of the natural sorbents in regard to SO_2 is determined by their affinity to water molecules, phase ratio, and crystallinity

Keywords: adsorption properties, natural sorbents, water vapor, sulfur dioxide

ЛИТЕРАТУРА

1. Смола В.И., Кельцев Н.В. Защита атмосферы от двуокиси серы. – Москва: Металлургия, 1976. – С. 134–155.
2. Ануров С.А., Кельцев А.В., Смола В.И. и др. О взаимосвязи кинетики и динамики адсорбции в процессах поглощения двуокиси серы природными цеолитами // Журн. физ. химии. – 1975. – Т. 49, вып. 10. – С. 2680–2681.
3. Ануров С.А., Кельцев А.В., Торочешников Н.С. Изотермы адсорбции сернистого ангидрида на природном цеолите // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1974. – Вып. 79. – С. 3–4.
4. Tsibranska I., Assenov. A. Experimental verification of the model of adsorption in biporous particles // Chem. Eng. Process. – 2000. – V. 39, N 2. – P. 149–159.
5. Ануров С.А., Кельцев А.В., Смола В.И., Торочешников Н.С. Адсорбция двуокиси серы природными цеолитами // Журн. физ. химии. – 1977. – Т. 51, № 6. – С. 1521–1522.
6. Ануров С.А. Физико-химические аспекты адсорбции диоксида серы углеродными адсорбентами // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 8. – С. 718–732.
7. Allen S.J., Ivanova E., Koumanova B. Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification // Chemical Engineering Journal. – 2009. – V. 152, N 2–3. – P. 389–395.
8. Liu Ya., Bisson T.M., Yang H., Xu Zh. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up // Fuel Process. Techn. – 2010. – V. 91, N 10. – P. 1175–1197.
9. Ракитська Т.Л., Кюсе Т.О., Гавриленко М.І. та ін. Динаміка сорбції діоксиду сірки

- базальтовым туфом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2006. – Т. 11, вип. 4. – С. 5–12.
10. *Ozturk B., Yildirim Yi.* Investigation of sorption capacity of pumice for SO₂ capture // *Process Safety Environ. Protect.* – 2008. – V. 86, N 2. – P. 31–36.
11. *Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Каменева О.В., Михайлова О.В.* Адсорбційні властивості природних сорбентів відносно діоксиду сірки // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т. 16, вип. 13. – С. 24–33.
12. *Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я.* Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
13. *Rouf S.A., Eic M.* Adsorption of SO₂ from wet mixtures on hydrophobic zeolites // *Adsorption.* – 1998. – V. 4, N 1. – P. 25–33.
14. *Mello M., Eic M.* Adsorption of sulfur dioxide from pseudo binary mixtures on hydrophobic zeolites: modeling of the breakthrough curves // *Adsorption.* – 2002. – V. 8, N 2. – P. 279–289.
15. *Gupta A., Gaur V., Verma N.* Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites // *Chem. Eng. Process.* – 2004. – V. 43, N 1. – P. 9–22.
16. *Ракитская Т.Л., Длубовский Р.М., Кіосе Т.А. и др.* Адсорбция паров воды природным и химически модифицированным базальтовым туфом // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2011. – Т. 2, № 1. – С. 76–80.
17. *Treacy M.N.J., Higgins J.B.* Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 586 p.
18. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгено-структурному анализу поликристаллов. – Москва: Физматиздат, 1960. – 863 с.
19. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Иванова З.Г. и др.* Получение и свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца // *Химия и технология воды.* – 2008. – Т. 30, № 2. – С. 159–170.
20. *Дистанов У.Г.* Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве. – Москва: Недра, 1976. – 104 с.
21. *Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J. et al.* Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2006. – V. 87, N 1–3. – P. 243–254.
22. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессе очистки вод. – Киев: Наук. думка, 1981. – 208 с.
23. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наук. думка, 1975. – 352 с.
24. *Павлов К.Ф., Романков П. Г, Носков А.А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Ленинград: Химия, 1970. – 624 с.
25. *Берман И. Ф., Кельцев А.В, Смола В.И., Тужикова И.В.* Адсорбция двуокиси серы природными цеолитами // *Журн. физ. химии.* – 1977. – Т. 51, № 6. – С. 1521–1522.
26. *Смола В.И.* О механизме поглощения диоксида серы на природных цеолитах // *Сб. Повышение эффективности электролитического производства алюминия.* – 1985. – С. 114–122.
27. *Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Труба А.С. та ін.* Протолітичні властивості природних та модифікованих сорбентів // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т. 17, вип. 2 (42). – С. 12–17.

Поступила 29.11.2013, принята 15.01.2014