

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

[https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1\(91\).367448](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2026.1(91).367448)О. М. Данюкіна¹, М. В. Малюк^{2*}¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти,

вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна;

² Національний університет «Києво-Могилянська академія», кафедра хімії,

вул. Григорія Сковороди, 2, м. Київ, 04070, Україна;

*e-mail: m.maliuk@ukma.edu.ua

АДСОРБЦІЯ ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИМ ПІРОГЕННИМ НАНОКРЕМНЕЗЕМОМ

Проведене модифікування аеросилу А-300 з отриманням шести типів зразків, залежно від поверхневих груп та наявності на поверхні комплексів ванаділу. Для одержаних зразків та вихідного аеросилу А-300 під час вивчення кінетики адсорбції діоксиду сульфуру визначено та порівняно параметри адсорбції зразків, а саме кількість поглинутого SO_2 ($Q_{\text{експ}}$, моль SO_2) питому адсорбційну ємність (q , мг/г) віднесено до 1 г сорбенту та час захисної дії зразку $\tau_{\text{гдк}}$. Для зразків, що не мають ванадійних комплексів на поверхні, адсорбційні параметри залежать від типу функціональних груп на поверхні і погіршуються в ряду $-\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{N}=\text{C}$. Комплекси ванадію(IV), незалежно від способу закріплення на поверхні аеросилу, є малоактивними в реакції з діоксидом сульфуру за умов експерименту. Адсорбційні показники цих зразків залежно від природи функціональної групи, погіршуються в ряду $-\text{N}=\text{C} > -\text{OH} > -\text{NH}_2$. З протестованих зразків вихідний аеросил є найбільш перспективним для очистки повітря від низьких концентрацій діоксиду сульфуру (час захисної дії складає 115 хв).

Ключові слова: діоксид сульфуру, аеросил А-300, пірогенний кремнезем, адсорбція.

Діоксид сульфуру за рахунок природних та антропогенних джерел є одним з найпоширеніших забруднювачів навколишнього середовища. Серед антропогенних джерел майже 70% припадає на сектор виробництва енергії, де використовується сульфурвмісне паливо (вугілля, нафта) [1–3]. Знешкодження діоксиду сульфуру зазвичай проводять адсорбційним методом з використанням різних целітів та неорганічних матеріалів [4, 5]. У скидних газах паливно-енергетичних комплексів, окрім діоксиду сульфуру, присутні діоксид карбону та оксиди нітрогену, які також адсорбуються і тим погіршують адсорбцію діоксиду сульфуру. Селективна адсорбція SO_2 досягається шляхом модифікування сорбентів різними амінами. Досліджені аміносорбенти на основі мезопористих матеріалів SBA-15 [6–9], MCM-41 [10–11] та силікаліту [12–15], металорганічних структур MOF_s [16–19], силікагелю [20], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21], пористого полімеру [22, 23].

Із аналізу результатів сорбції SO_2 випливають наступні висновки. Крім [23], усі дослідження виконані за умови високих концентрацій SO_2 (0,05–4,0% (1429–11 428 мг/м³), 500–2 000 ppm (1 429–5 714 мг/м³)). З підвищенням температури питома адсорбційна ємність (q , мг/г) зменшується, тому практично всі дослі-



дження виконані в інтервалі 20–25 °С. Підвищення відносної вологості газової суміші сприяє адсорбції SO₂ аміносорбентами. Питома адсорбційна ємність залежить від природи носія та прищепленого аміна. Вихідні носії, крім силікаліту та MOF_s, мають низьку адсорбційну ємність, але вона суттєво зростає після амінофункціоналізації сорбенту.

Адсорбція діоксиду сульфуру комерційним силікагелем вивчалась за умови початкової концентрації $C_{SO_2}^n = 600$ ppm і 200 °С, як модельна для апробації відомих рівнянь адсорбції та розрахунку констант рівноваги.

Як зазначають дослідники, алканоаміни та аміни мають високу леткість та токсичність, тому запропоновано використовувати амінокислоти для отримання ефективних сорбентів діоксиду сульфуру. Як приклад, досліджено адсорбційні властивості зразка Am/ γ -Al₂O₃, де Am – L- α -аланін [21].

Не зважаючи на великий обсяг досліджень із залученням неорганічних матеріалів, відсутня інформація про перспективи використання пірогенного кремнезему та його функціоналізованих форм як адсорбентів діоксиду сульфуру за умови його низьких концентрацій (не більше 150 мг/м³), температури 20–25 °С та наявності парів води у газоповітряній суміші (ГПС).

Мета роботи — дослідити вплив способів функціоналізації пірогенного нанокремнезему на величину питомої адсорбції та час захисної дії щодо діоксиду сульфуру.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

1. Пірогенний кремнезем (Аеросил А-300). Пірогенний аморфний дисперсний SiO₂. Площа поверхні $S_{\text{нут}} = 300$ м²/г, $C_{\text{ОН}} = 1$ ммоль/г (0.8–1.2 ммоль/г), виробництво ДП «Калуський дослідно-експериментальний завод ІХП НАНУ».

2. Амінопропілаеросил (АПА). $C_{\text{NH}_2} = 0,70$ ммоль/г.

Реактиви: Аеросил А-300 — 25 г, 3-амінопропілтриетоксисилан — 6,741 г, толуен — 500 мл.

Синтез: До висушеного за температури 200 °С аеросилу додаємо толуен до покриття всього об'єму твердої фази. Далі додаємо 3-амінопропілтриетоксисилан (взятий у надлишку з розрахунку 1,5 ммоль/г SiO₂). Проводили реакцію модифікування за температури кипіння розчинника протягом 3–5 годин. Відділяли твердий продукт і відмивали надлишок непрореагованого модифікатора толуеном (до зникнення забарвлення промивного толуену за реакцією з саліциловим альдегідом). Продукт сушили за температури 100–120 °С (до зникнення запаху толуену). Концентрація аміногруп — 0,70 ммоль/г силіки.

3. Основа Шифа, саліцилальмін, іммобілізований на поверхні пірогенної аміносиліки. $C_{\text{Шиф}} = 0,70$ ммоль/г

Реактиви: АПА з $C_{\text{NH}_2} = 0,70$ ммоль/г — 5 г, саліциловий альдегід — 1,660 г, толуен.

Синтез: розчин саліцилового альдегіду в толуені додавали до аміносиліки в двогорлому реакторі з насадкою Діна–Старка (з відбором води) і кип'ятили про-

тягом 4 годин (саліцилового альдегіду брали в 1,5 кратному надлишку відносно кількості аміногруп). Після реакції яскраво жовтий продукт відфільтровували, промивали толуеном до видалення надлишкового альдегіду, сушили за 110 °С до повітряносухого стану та зникнення запаху толуену.

4. Комплекс ванадилацетату $\text{VO}(\text{асас})_2$, імпрегнований на поверхні аеросилу А-300

Реактиви: Аеросил А-300 — 2 г, $\text{VO}(\text{асас})_2$ — 0,530 г (з розрахунку 1 ммоль/г силіки), спирт — 50 мл.

Синтез: Зважили аморфний SiO_2 . Розчинили $\text{VO}(\text{асас})_2$ у спирті за температури ~50 °С, перемішуючи до повного розчинення приблизно 30 хв. Поступово додавали розчин $\text{VO}(\text{асас})_2$ до SiO_2 , ретельно перемішуючи для рівномірного розподілу. Сушили матеріал у сушильній шафі за 80 °С протягом доби.

5. АПА + $\text{VO}(\text{асас})_2$ методом просочення. $C_{\text{VO}} = 1$ ммоль/г

Комплекс ванадилацетилацетонату $\text{VO}(\text{асас})_2$, імпрегнованого на поверхні амінофункціоналізованого SiO_2 .

Реактиви: амінофункціоналізований SiO_2 — 2 г, $\text{VO}(\text{асас})_2$ — 0,530 г (з розрахунку 1 ммоль/г аміносиліки), спирт.

Синтез: амінофункціоналізований SiO_2 поступово при перемішуванні обробляли розчином $\text{VO}(\text{асас})_2$ у спирті, щоб розчин покривав тверду фазу з розрахунку 1 ммоль комплексу на грам SiO_2 . Отриману суспензію сушили при 80 °С протягом доби. Отримували повітряно сухий порошок, який після розтирання ставав пухким і летким.

6. АПА + $\text{VO}(\text{асас})_2$ методом адсорбції зі спиртового розчину. $C_{\text{VO}} = 0,7$ ммоль/г

$\text{VO}(\text{асас})_2$ адсорбований на амінофункціоналізованому кремнеземі після видалення надлишку реагенту (рівноважна адсорбція)

Реактиви: аморфний дисперсний SiO_2 (Аеросил А-300) — 2 г; $\text{VO}(\text{асас})_2$ — 0,530 г (з розрахунку 1 ммоль/г аміносиліки); спирт — 50 мл.

Синтез: амінофункціоналізований SiO_2 поступово при перемішуванні обробляли розчином $\text{VO}(\text{асас})_2$ у спирті. Відокремлювали тверду фазу центрифугуванням та декантацією надлишкового розчину. Продукт сушили при 80 °С протягом доби. Отримували повітряно сухий порошок, який після розтирання ставав пухким і летким.

7. Комплекс ванадилу з основою Шифа (саліцилальмініом), іммобілізований на поверхні дисперсного SiO_2 . $C_{\text{VO}} = 0,5$ ммоль/г

Реактиви: іммобілізована основа Шифа; $\text{VO}(\text{асас})_2$; спирт.

Синтез: Розчин $\text{VO}(\text{асас})_2$ у спирті за ~50 °С, перемішуючи додавали до іммобілізованої основи Шифа у розрахунку 1,5 ммоль/г SiO_2 . Реакцію комплексоутворення здійснювали при тривалому нагріванні з перемішуванням протягом 4 годин за температури кипіння спирту. Продукт зеленкуватого кольору відокремлювали фільтруванням, промивали спиртом для видалення незакріплених сполук ванадилу, сушили до сталої маси за температури 100 °С. Отримали повітряно сухий порошок.

Тестування зразків в реакції з діоксидом сульфуру

Методика дослідження динаміки сорбції діоксиду сульфуру. Газоповітряну суміш, що містить SO_2 у концентрації 150 мг/м^3 , отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря і SO_2 в змішувачі. Початкову ($C_{\text{SO}_2}^{\text{п}}$) та кінцеву ($C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$) концентрації діоксиду сульфуру визначали за допомогою приладу «Газоаналізатор 667EX08» («Аналітприлад», Україна), чутливість якого 2 мг/м^3 ; час встановлення концентрації не більше 60 с.

Дослідження динаміки сорбції SO_2 сорбентами здійснювали в проточній за газом і термостатованій за температури 25°C установці, у реакторі з нерухомим шаром сорбенту при об'ємній витраті ГПС (ω) 1 л/хв і відносній вологості повітря (φ) $\sim 65\%$. Розміри реактора, дисперсність зразків і об'ємна витрата ГПС забезпечують відсутність зовнішнього та внутрішньо-дифузійного гальмування процесу, режим ідеального витиснення і перебігу реакції в кінетичній області. Оцінку ефективності зразків здійснювали за такими критеріями: кількість поглинутого SO_2 ($Q_{\text{експ}}$, моль або мг) — розрахований з використанням експериментальних даних, які представлені у координатах $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ — τ ; питома адсорбційна ємність зразків (q , мг/г) віднесена до 1 г сорбенту; $\tau_{\text{ГДК}}$ — час захисної дії сорбенту від SO_2 , тобто час, протягом якого на виході з реактору виміряна концентрація SO_2 не більша за гранично допустиму (10 мг/м^3 для робочої зони).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 представлені кінетичні криві в координатах $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ — τ , що характеризують поглинання діоксиду сульфуру зразками, нумерація кривих відповідає нумерації зразків в табл. 1. Значення показників адсорбції зразків узагальнені в табл. 1.

Таблиця 1

Результати тестування зразків в реакції з діоксидом сульфуру

Table 1

Results of sample testing in the reaction with sulfur dioxide

Зразок	$\tau_{\text{ГДК}}$, хв	$Q_{\text{досл}}$, мг	q , мг/г	$Q_{\text{досл}}$, моль SO_2
1. А-300	115	24,01	48,02	$3,75 \cdot 10^{-4}$
2. АПА	25	7,50	15,00	$1,17 \cdot 10^{-4}$
3. Основа Шифа (L) з саліцилалімінопропіл	—	1,01	2,02	$1,57 \cdot 10^{-5}$
4. VO(асас) ₂ /А-300 імпрегнований	—	0,21	0,42	$3,27 \cdot 10^{-6}$
5. VO(асас) ₂ /АПА імпрегнований	—	0,01	—	—
6. VO(асас) ₂ /АПА адсорбований	—	0,10	0,20	$1,63 \cdot 10^{-6}$
7. VO(асас) ₂ /Salen VOL ₂	—	0,29	0,58	$4,55 \cdot 10^{-6}$

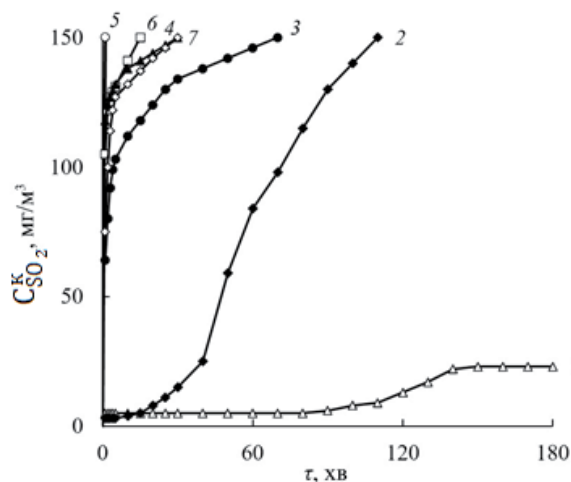


Рис. 1. Кінетика поглинання SO_2 зразками вихідного і модифікованого аеросилу А-300.

$$C_{\text{SO}_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3; t = 25 \text{ }^\circ\text{C}; m = 0,5 \text{ г}; \varphi = 65\%$$

Fig. 1. Kinetics of SO_2 adsorption by pristine and modified aerosol A-300.

$$C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} = 150 \text{ mg/m}^3; t = 25 \text{ }^\circ\text{C}; m = 0,5 \text{ g}; \varphi = 65\%$$

За результатами тестування можна зробити наступні висновки: профілі кінетичних кривих визначаються природою зразків. Так, у випадках вихідного аеросилу (крива 1) та АПА (крива 2) кінетичні криві мають ділянки, на яких кінцева концентрація діоксиду сульфуру нижче гранично допустимої, але час захисної дії вихідного аеросилу складає 115 хв, тоді як у АПА всього 25 хв (табл. 1).

Прищеплений на аеросилі саліцилальмін (наявність азометинової групи) поглинає діоксид сульфуру впродовж 70 хв (крива 3), але питома ємність цього зразка складає всього 2,02 мг/г. Виходячи із даних табл. 1, можна висувати, що питома ємність адсорбентів залежить від природи поверхневої функціональної групи та спадає в ряду $-\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{N}=\text{C}$.

Всі протестовані комплекси ванадію(IV), незалежно від способу закріплення на поверхні аеросилу, є малоактивними в реакції з діоксидом сульфуру за умов експерименту. Відомо [24], що в розчині за умов $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ і рН 4,1–9,2 фталаціаніновий комплекс V(IV) на відміну від фталаціанінового комплексу кобальту(II), не каталізує окиснення діоксиду сульфуру киснем.

Зважаючи на результати табл. 1 поглинальна ємність комплексів V(IV) залежно від природи функціональної групи, спадає в ряду $-\text{N}=\text{C} > -\text{OH} > -\text{NH}_2$ майже в 3 рази.

В табл. 2 узагальнені показники адсорбції діоксиду сульфуру деяких вихідних сорбентів. Проте порівняти ці результати з одержаними нами в цій роботі неможливо, у зв'язку з тим, що вони отримані за різних умов. Найбільш близькими за умовами тестування є результати з використанням смоли Меррифілда [23].

Таблиця 2

Адсорбційні характеристики деяких сорбентів щодо діоксиду сульфуру

Table 2

SO₂ adsorption characteristics of sorbents of different origins

Зразок	Умови тестування	$\tau_{гдк}$, хв	q , мг/г	Література
Аеросил А-300	$C_{SO_2}^n = 150$ мг/м ³ (52,5 ppm); $t = 25$ °C; $m = 0,5$ г; $\omega = 1000$ мл/хв; $\varphi = 65\%$	115	48,02	Ця робота
SBA-15	$C_{SO_2}^n = 3511$ мг/м ³ (1340 ppm); $t = 25$ °C; $\omega = 312$ мл/хв; $\varphi = 80\%$	–	8,30	[6]
Силікаліт LZ 115	$C_{SO_2}^n = 1422,6$ мг/м ³ (543 ppm); $t = 25$ °C; $m = 0,5125$ г; $\omega = 150$ мл/хв	30	29,00	[13]
γ -Al ₂ O ₃	$C_{SO_2}^n = 1,7\%$ (48571 мг/м ³); 5 % O ₂ , 20% H ₂ O; $t = 30$ °C; $m = 0,3$ г; $\omega = 15$ мл/хв	–	23,40	[21]
Смола Меррифилда (полістирен)	$C_{SO_2}^n = 262$ мг/м ³ (100 ppm); $t = 25$ °C; $m = 0,5$ г; $\omega = 100$ мл/хв	–	0,18	[23]

Отже, встановлено, що зі збільшенням C_{SO_2} питома ємність збільшується і можна зробити висновок, що пірогенний нанокремнезем має найбільшу величину питомої ємності та найбільший час захисної дії.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Bernstein J. A., Alexis N., Barnes C., Bernstein I. L., Nel A., Peden D., Diaz-Sanchez D., Tarlo S. M., Williams, P. B. Health effects of air pollution. *J. Allergy Clin. Immunol.* 2004, 114(5), 1116–1123. <https://doi.org/10.1016/j.jaci.2004.08.030>
- Peden D. B. Respiratory health effects of air pollutants. *Immunol. Allergy Clin. N. A.* 2024, 44(1), 15–33. <https://doi.org/10.1016/j.iac.2023.07.004>
- Діоксид сірки (SO₂). Загальна екологія (Online курс лекцій). <https://ecologyknu.wixsite.com/ecologymanual/12-5>
- Liu Y., Bisson T. M., Yang H., Xu Z. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up. *Fuel Process. Technol.* 2010, 91(10), 1175–1197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.015>
- Hanif M. A., Ibrahim N., Abdul Jalil A. Sulfur dioxide removal: An overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020, 27(22), 27515–27540. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09191-4>
- Zhi Y., Zhou Y., Su W., Sun Y., Zhou L. Selective adsorption of SO₂ from flue gas on triethanolamine-modified large pore SBA-15. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2011, 50(14), 8698–8702. <https://doi.org/10.1021/ie2004658>
- Wei L., Gao Z., Wang Y. Integrated two-stage adsorption for selective removal of CO₂ and SO₂ by amine-functionalized SBA-15. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2017, 12(4), 660–670. <https://doi.org/10.1002/apj.2108>
- Khatir R. A., Chuang S. S., Soong Y., Gray M. Thermal and chemical stability of regenerable solid amine sorbent for CO₂ capture. *Energy & Fuels.* 2006, 20(4), 1514–1520. <https://doi.org/10.1021/ef050402y>
- Ritesh T., Mohamed A., Abdelhamid S. Supported polytertiary amines: Highly efficient and selective SO₂ adsorbents. *Environ. Sci. & Technol.* 2014, 48(3), 2025–2034. <https://doi.org/10.1021/es404135j>

10. Tailor R, Ahmadalinezhad A, Sayari A. Selective removal of SO₂ over tertiary amine-containing materials. *Chem. Eng. J.* 2014, 240, 462–468. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.002>
11. Tailor R., Sayari A. Grafted propyldiethanolamine for selective removal of SO₂ in the presence of CO₂. *Chem. Eng. J.* 2016, 289, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.084>
12. Shultz-Sibbel G. M. W., Gjerde D. T., Chriswell C. D., Fritz J. S., Coleman W.E. Analytical investigation of the properties and uses of a new hydrophobic molecular sieve. *Talanta*. 1982, 29(6), 447–452. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(82\)80192-6](https://doi.org/10.1016/0039-9140(82)80192-6)
13. Chriswell C. D., Gjerde D. T. Sampling of stack gas for sulfur dioxide with a molecular sieve adsorbent. *Anal. Chem.* 1982, 54(11), 1911–1913. <https://doi.org/10.1021/ac00248a070>
14. Gollakota S. V., Chriswell C. D. Study of an adsorption process using silicalite for sulfur dioxide removal from combustion gases. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 1988, 27(1), 139–143. <https://doi.org/10.1021/ie00073a025>
15. Tantet J., Eic M., Desai R. Breakthrough study of the adsorption and separation of sulfur dioxide from wet gas using hydrophobic zeolites. *Gas Separ. & Purif.* 1995, 9(3), 213–220. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(95\)98229-E](https://doi.org/10.1016/0950-4214(95)98229-E)
16. Brandt P., Nuhnen A., Lange M., Möllmer J., Weingart O., Janiak C. Metal–organic frameworks with potential application for SO₂ separation and flue gas desulfurization. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2019, 11(19), 17350–17358. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b00029>
17. Brandt P., Xing S. H., Liang J., Kurt G., Nuhnen A., Weingart O., Janiak C. Zirconium and aluminum MOFs for low-pressure SO₂ adsorption and potential separation: elucidating the effect of small pores and NH₂ groups. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2021, 13(24), 29137–29149. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06003>
18. Chen F., Lai D., Guo L., Wang J., Zhang P., Wu K., Zhang Z., Yang Q., Yang Y., Chen B., Ren Q., Bao Z. Deep desulfurization with record SO₂ adsorption on the metal–organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143(24), 9040–9047. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c02176>
19. Xu X., Wu P., Li C., Zhao K., Wang C., Deng R., Zhang, J. Reversible removal of SO₂ with amine-functionalized ZIF8 dispersed in n-heptanol. *Energy & Fuels*. 2021, 35(6), 5110–5121. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04271>
20. Kopaç T., Kocabaş S. Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for sulfur dioxide adsorption on silica gel. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2002, 41(3), 223–230. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(01\)00137-4](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00137-4)
21. Deng R., Jia L. Reversible removal of SO₂ at low temperature by L- α -alanine supported on γ -Al₂O₃. *Fuel*. 2012, 93, 385–390. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.024>
22. Lan H. C., Zou Y. T., Wang Y. C., Cheng N. N., Xu W. L., Peng H. L., Huang K., Kong L. Y., Du J. Mesoporous polymer densely functionalized with tertiary amine groups as effective sorbents for SO₂ capture. *Chem. Eng. J.* 2021, 422, 129699. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129699>
23. Yu X., Hao J., Xi Z., Liu T., Lin Y., Xu B. Investigation of low concentration SO₂ adsorption performance on different amine-modified Merrifield resins. *Atmos. Pollut. Res.* 2019, 10(2), 404–411. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.08.015>
24. Boyce S. D., Hoffman M. R., Hong P. A., Moberly L. M. Catalysis of the autoxidation of aquated sulfur dioxide by homogeneous metal-phthalocyanine complexes. *Env. Sci. Technol.* 1983, 17(10), 602–611. <https://doi.org/10.1021/es00116a008>

Стаття надійшла до редакції 25.04.2026

Стаття прийнята до друку після рецензування 22.05.2026

Стаття оприлюднена на вебсайті журналу 18.09.2026

O. M. Daniukina¹, M. V. Maliuk^{2*}

¹ Odesa I. I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education,

2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine;

² National University of Kyiv-Mohyla Academy, Department of Chemistry,

2 Hryhoriia Skovorody St, Kyiv, 04070, Ukraine;

* e-mail: m.maliuk@ukma.edu.ua

SULFUR DIOXIDE ADSORPTION BY FUNCTIONALIZED FUMED NANOSILICA

Aerosil A-300 was modified to obtain six types of samples differing in the nature of their surface functional groups and the presence of vanadyl complexes on the surface. For the prepared samples and the pristine aerosil A-300, the adsorption kinetics of sulfur dioxide were investigated, and the main adsorption parameters were determined and compared, including the amount of adsorbed SO₂ (Q_{exp} , mol or mg), the specific adsorption capacity (q , mg/g) per gram of sorbent, and the protective action time (τ_{MPC}). For the samples without surface vanadyl complexes, the adsorption parameters depended on the type of surface functional groups and decreased in the order $-OH > -NH_2 > -N=C$. Vanadium(IV) complexes, regardless of the method used for their immobilization on the aerosil surface, exhibited low activity toward sulfur dioxide under the experimental conditions. For these samples, the adsorption performance, depending on the nature of the functional group, decreased in the order $-N=C > -OH > -NH_2$. Among all the tested samples, pristine aerosil proved to be the most promising sorbent for the removal of low concentrations of sulfur dioxide from air, providing a protective action time of 115 min.

Keywords: sulfur dioxide, aerosil A-300, fumed nanosilica, adsorption.

REFERENCES

1. Bernstein J. A., Alexis N., Barnes C., Bernstein I. L., Nel A., Peden D., Diaz-Sanchez D., Tarlo S. M., Williams, P. B. Health effects of air pollution. *J. Allergy Clin. Immunol.* 2004, *114*(5), 1116–1123. <https://doi.org/10.1016/j.jaci.2004.08.030>
2. Peden D. B. Respiratory health effects of air pollutants. *Immunol. Allergy Clin. N. A.* 2024, *44*(1), 15–33. <https://doi.org/10.1016/j.iac.2023.07.004>
3. Dioksyd sirky (SO₂). Zahalna ekolohiia (Online kurs leksii). <https://ecologyknu.wixsite.com/ecologymanual/12-5>
4. Liu Y., Bisson T. M., Yang H., Xu Z. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up. *Fuel Process. Technol.* 2010, *91*(10), 1175–1197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.015>
5. Hanif M. A., Ibrahim N., Abdul Jalil A. Sulfur dioxide removal: An overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020, *27*(22), 27515–27540. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09191-4>
6. Zhi Y., Zhou Y., Su W., Sun Y., Zhou L. Selective adsorption of SO₂ from flue gas on triethanolamine-modified large pore SBA-15. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2011, *50*(14), 8698–8702. <https://doi.org/10.1021/ie2004658>
7. Wei L., Gao Z., Wang Y. Integrated two-stage adsorption for selective removal of CO₂ and SO₂ by amine-functionalized SBA-15. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2017, *12*(4), 660–670. <https://doi.org/10.1002/apj.2108>
8. Khatri R. A., Chuang S. S., Soong Y., Gray M. Thermal and chemical stability of regenerable solid amine sorbent for CO₂ capture. *Energy & Fuels.* 2006, *20*(4), 1514–1520. <https://doi.org/10.1021/ef050402y>
9. Ritesh T., Mohamed A., Abdelhamid S. Supported polytertiary amines: Highly efficient and selective SO₂ adsorbents. *Environ. Sci. & Technol.* 2014, *48*(3), 2025–2034. <https://doi.org/10.1021/es404135j>
10. Tailor R., Ahmadelinezhad A., Sayari A. Selective removal of SO₂ over tertiary amine-containing materials. *Chem. Eng. J.* 2014, *240*, 462–468. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.002>
11. Tailor R., Sayari A. Grafted propyldiethanolamine for selective removal of SO₂ in the presence of CO₂. *Chem. Eng. J.* 2016, *289*, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.084>

12. Shultz-Sibbel G. M. W., Gjerde D. T., Chriswell C. D., Fritz J. S., Coleman W.E. Analytical investigation of the properties and uses of a new hydrophobic molecular sieve. *Talanta*. 1982, 29(6), 447–452. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(82\)80192-6](https://doi.org/10.1016/0039-9140(82)80192-6)
13. Chriswell C. D., Gjerde D. T. Sampling of stack gas for sulfur dioxide with a molecular sieve adsorbent. *Anal. Chem.* 1982, 54(11), 1911–1913. <https://doi.org/10.1021/ac00248a070>
14. Gollakota S. V., Chriswell C. D. Study of an adsorption process using silicalite for sulfur dioxide removal from combustion gases. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 1988, 27(1), 139–143. <https://doi.org/10.1021/ie00073a025>
15. Tantet J., Eic M., Desai R. Breakthrough study of the adsorption and separation of sulfur dioxide from wet gas using hydrophobic zeolites. *Gas Separ. & Purif.* 1995, 9(3), 213–220. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(95\)98229-E](https://doi.org/10.1016/0950-4214(95)98229-E)
16. Brandt P., Nuhnen A., Lange M., Möllmer J., Weingart O., Janiak C. Metal–organic frameworks with potential application for SO₂ separation and flue gas desulfurization. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2019, 11(19), 17350–17358. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b00029>
17. Brandt P., Xing S. H., Liang J., Kurt G., Nuhnen A., Weingart O., Janiak C. Zirconium and aluminum MOFs for low-pressure SO₂ adsorption and potential separation: elucidating the effect of small pores and NH₂ groups. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2021, 13(24), 29137–29149. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06003>
18. Chen F., Lai D., Guo L., Wang J., Zhang P., Wu K., Zhang Z., Yang Q., Yang Y., Chen B., Ren Q., Bao Z. Deep desulfurization with record SO₂ adsorption on the metal–organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143(24), 9040–9047. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c02176>
19. Xu X., Wu P., Li C., Zhao K., Wang C., Deng R., Zhang, J. Reversible removal of SO₂ with amine-functionalized ZIF8 dispersed in n-heptanol. *Energy & Fuels*. 2021, 35(6), 5110–5121. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04271>
20. Kopaç T., Kocabaş S. Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for sulfur dioxide adsorption on silica gel. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2002, 41(3), 223–230. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(01\)00137-4](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00137-4)
21. Deng R., Jia L. Reversible removal of SO₂ at low temperature by L- α -alanine supported on γ -Al₂O₃. *Fuel*. 2012, 93, 385–390. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.024>
22. Lan H. C., Zou Y. T., Wang Y. C., Cheng N. N., Xu W. L., Peng H. L., Huang K., Kong L. Y., Du J. Mesoporous polymer densely functionalized with tertiary amine groups as effective sorbents for SO₂ capture. *Chem. Eng. J.* 2021, 422, 129699. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129699>
23. Yu X., Hao J., Xi Z., Liu T., Lin Y., Xu B. Investigation of low concentration SO₂ adsorption performance on different amine-modified Merrifield resins. *Atmos. Pollut. Res.* 2019, 10(2), 404–411. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.08.015>
24. Boyce S. D., Hoffman M. R., Hong P. A., Moberly L. M. Catalysis of the autoxidation of aquated sulfur dioxide by homogeneous metal-phthalocyanine complexes. *Env. Sci. Technol.* 1983, 17(10), 602–611. <https://doi.org/10.1021/es00116a008>

ORCID iDs

О. М. Данюкіна <https://orcid.org/0009-0004-1950-0272>
М. В. Малюк <https://orcid.org/0009-0008-4966-8534>