

забезпечується істотне зниження водо- і солі поглинання, а також підвищення водо- і солестійким в'яжучих.

Ключові слова: тампонажні матеріали, магнезіальні в'яжучі, активний кремнезем, металургійні шлами, водопоглинання, солепоглинання, водостійкість, солестійкість

The possibility to increase the water resistance and reduce the cost of magnesia binder formulations when introducing additives on the basis of the active silica and slimes of metallurgical production was studied. It is established that formation of heterochain polymer sepiolite and product introduction of trivalent iron in the structure of basic magnesium carbonate in modified binder as well as colmation of pores of binder by silicic acid facilitate to the improvement of their hydrophysical properties. It is shown that complex additives have a synergistic effect therefore significantly water and salt absorption reduce as well as water and salt resistance of binders increase.

Keywords: grouting materials, magnesia binders, active silica, metallurgical slimes, water absorption, salt absorption, water resistance, salt resistance

УДК 546.224-31:549.67:544.723

ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ КОМПОЗИЦИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ СОЛИ ПАЛЛАДИЯ(II) И МЕДИ(II), ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА ПРИРОДНОМ БЕНТОНИТЕ

Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Бундева А.В., Тимуш Т.Н.,
ОНУ имени И.И. Мечникова, г. Одесса, Украина

Показана перспективность использования композиций, содержащих соли палладия(II) и меди(II) на природном бентоните для адсорбционно-каталитического обезвреживания диоксида серы. Установлено, что защитные свойства закрепленных на природном бентоните биметаллических палладий-медных композиций улучшаются благодаря тому, что, помимо сорбции, имеет место каталитическое окисление диоксида серы, и количество удаляемого из воздуха SO₂ значительно повышается по сравнению с природным бентонитом и монометаллическими композициями, закрепленными на нем.

Ключевые слова: диоксид серы, улавливание, природный бентонит, монометаллические и биметаллические композиции

Диоксид серы является одним из наиболее распространенных и трудно поддающихся очистке загрязнителей атмосферного воздуха. Он неблагоприятно влияет на здоровье человека: вызывает раздражение слизистой оболочки глаз, спазм бронхов и увеличение сопротивления дыхательных путей. Помимо влияния на здоровье человека, диоксид серы оказывает неблагоприятное воздействие на окружающую среду, в частности, на растительность, здания и сооружения. В настоящее время среди различных методов очистки газовых выбросов особое значение приобретают адсорбционные, так как адсорбенты могут обеспечить практически полное улавливание примесей и при этом очистку сразу от нескольких компонентов. Большинство задач газоочистки позволяет решать уже существующий ассортимент адсорбентов, в частности, дешевые и недефицитные природные сорбенты, которые характеризуются наибольшей селективностью поглощения ненасыщенных и полярных соединений. Так, природные сорбенты, главным образом, клиноптилолит и морденит, признаны

эффективными при очистке отходящих газов от диоксида серы [1-4]. Однако поиск новых перспективных природных сорбентов диоксида серы по-прежнему остается актуальным. Это связано с тем, что 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 SO_2 в концентрациях в 10-15 раз выше ПДК (10 мг/м^3), не только в аварийных ситуациях, но и в штатной обстановке, что требует применения рабочими средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД). Нами изучены защитные свойства таких природных сорбентов, как клиноптилолит, морденит, базальтовый туф, трепел и бентонит, добытых из разных месторождений Украины [5-7]. Защитные свойства клиноптилолита и трепела заметно повышаются при модифицировании их гидроксидом натрия, гексаметилентетрамином, а также смесью этих реагентов [7]. Однако, кроме природных и модифицированных адсорбентов, для обезвреживания диоксида серы при его содержании в воздухе до 15 ПДК – максимальной концентрации токсикантов, при которой допускается применение облегченных респираторов, возможно создание более активных хемосорбционно-каталитических композиций с большим сроком действия.

Для решения этой задачи нами предприняты попытки изучить закономерности низкотемпературного окисления диоксида серы кислородом в присутствии композиций, содержащих соли палладия(II) и меди(II), нанесенные на природный бентонит.

В работе использован бентонит Дашуковского месторождения Украины, соответствующий техническим условием ТУ У 14.2-00223941-006:2010, химический состав которого в пересчете на оксиды, в мас. % таков: SiO_2 – 49,6; Al_2O_3 – 13,5; Fe_2O_3 – 7,2; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 3,67; MgO – 2,0. Как показали наши рентгеновские и ИК-спектральные исследования [8], этот носитель является полифазным минералом, который наряду с основной фазой монтмориллонита содержит в разных количествах кальцит, α -кварц и аморфный SiO_2 .

Нанесенные хемосорбционно-каталитические композиции получали методом импрегнирования носителя по влагоемкости: 10 г высушенного при 110°C до постоянной массы природного бентонита со средним размером зёрен $\bar{d}_3 = 0,75 \text{ мм}$ помещали в чашки Петри и пропитывали 5 мл спиртово-водного раствора соли CuL_2 ($\text{L} = \text{Cl}^-$, NO_3^- , SO_4^{2-}), или K_2PdCl_4 , или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{PdCl}_4$, или $\text{CuCl}_2 + \text{K}_2\text{PdCl}_4$, или $\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{PdCl}_4$ при заданных концентрациях компонентов. В закрытой чашке Петри образец выдерживали 20 часов при комнатной температуре. После "созревания" влажный образец сушили в воздушной среде при температуре 110°C до постоянной массы. Содержание компонентов композиций рассчитывали на единицу массы сухого носителя.

Данные по кинетике процесса удаления из воздуха SO_2 в присутствии нанесённых на природный бентонит комплексов меди(II) – $\text{CuL}_2/\text{П-Бент(Д)}$ ($\text{L} = \text{NO}_3^-$, SO_4^{2-} , Cl^-) и палладия(II) – $\text{PdCl}_2/\text{П-Бент(Д)}$, представлены на рис. 1. При сорбции диоксида серы природным бентонитом (кривая 1) конечная концентрация диоксида серы нарастает и достигает начальной. Почти такие же по форме выходные кривые демонстрируют как композиции $\text{CuL}_2/\text{П-Бент(Д)}$, содержащие нитрат (кривая 2), сульфат (кривая 3), хлорид (кривая 4) меди(II), так и $\text{PdCl}_2/\text{П-Бент(Д)}$ (кривая 5), но при этом можно отметить, что влияние природы аниона и металла на процесс удаления диоксида серы незначительно.

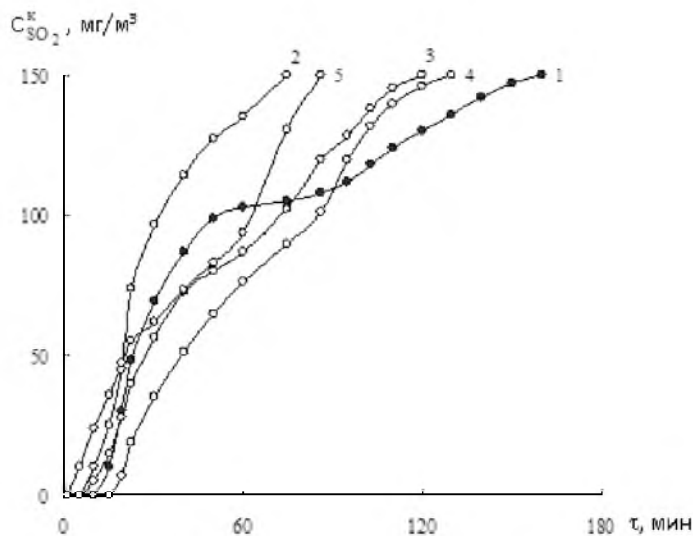


Рис. 1. Изменение $C_{SO_2}^K$ во времени при окислении диоксида серы кислородом природным (кривая 1) и химически модифицированным бентонитом: 2 – $Cu(NO_3)_2$ /П-Бент(Д); 3 – $CuSO_4$ /П-Бент(Д); 4 – $CuCl_2$ /П-Бент(Д); 5 – $PdCl_2$ /П-Бент(Д)
 $C_{CuX_2} = 2,9 \cdot 10^{-5}$ ($X = NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-$); $C_{PdCl_2} = 2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г, $C_{SO_2}^H = 150$ мг/м³;
 $t = 20^\circ C$

Вид кривых процесса удаления диоксида серы резко меняется в случае биметалльных композиций – $PdCl_2-CuL_2$ /П-Бент(Д) (рис. 2), в присутствии которых достигается стационарный режим процесса. Достижение стационарного режима указывает на каталитический характер их действия, т.е. в этом случае, очевидно, имеет место не просто адсорбция, но и каталитическое окисление диоксида серы.

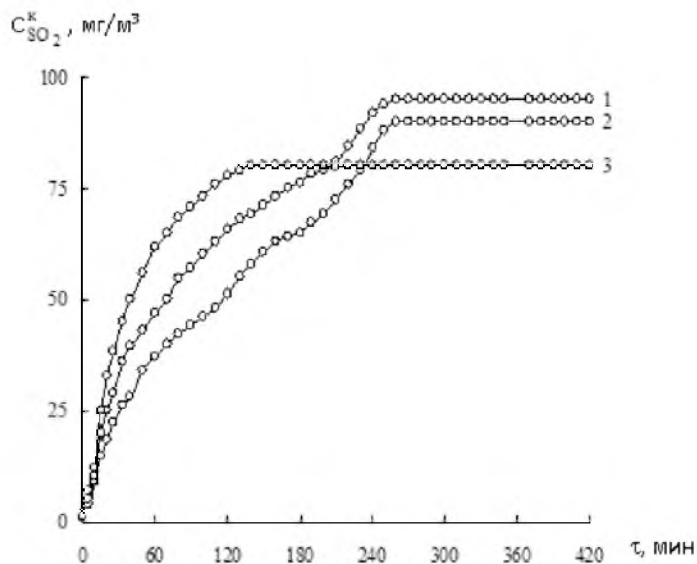


Рис. 2. Изменение $C_{SO_2}^K$ во времени при окислении диоксида в присутствии биметалльных систем: 1 – $Cu(NO_3)_2-PdCl_2$ /П-Бент(Д); 2 – $CuSO_4-PdCl_2$ /П-Бент(Д); 3 – $CuCl_2-PdCl_2$ /П-Бент(Д)
 $C_{CuX_2} = 2,9 \cdot 10^{-5}$ ($X = NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-$); $C_{PdCl_2} = 2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г, $C_{SO_2}^H = 150$ мг/м³;
 $t = 20^\circ C$.

Исходя из общих представлений о катализе металлокомплексными соединениями редокс-реакций, следует ожидать существенного влияния природы металлов и лигандов на активность изучаемых нами нанесенных биметалльных композиций в реакции окисления диоксида серы кислородом. Из рис. 2 следует, что отрезок времени, на котором $C_{SO_2}^k = 0$, для всех биметалльных композиций отсутствует, время защитного действия уменьшается ($\tau_{ПДК} = 10$ мин) для систем $Cu(NO_3)_2$ -PdCl₂/П-Бент(Д) (кривая 1) и $CuSO_4$ -PdCl₂/П-Бент(Д) (кривая 2) и возрастает до 30 мин для системы $CuCl_2$ -PdCl₂/П-Бент(Д) (кривая 3) по сравнению с природным бентонитом и нанесенными на него монометалльными композициями.

Анализ данных, представленных в табл., свидетельствует о том, что для биметалльных систем количество удаляемого из воздуха SO_2 ($Q_{эксп}$, q) возрастает в 3-4 раза по сравнению с монометалльными системами. Более низкую активность композиций $Cu(NO_3)_2$ -PdCl₂/П-Бент(Д) и $CuSO_4$ -PdCl₂/П-Бент(Д) по сравнению с $CuCl_2$ -PdCl₂/П-Бент(Д) можно объяснить тем, что в них отсутствуют хлорид-ионы, по-видимому, играющие активную роль в каталитической редокс-реакции окисления SO_2 .

Таким образом, установлено, что защитные свойства закрепленных на природном бентоните биметалльных палладий-медных композиций улучшаются благодаря тому, что, помимо сорбции, имеет место каталитическое окисление диоксида серы, и количество удаляемого из воздуха SO_2 значительно повышается по сравнению с природным бентонитом и монометалльными композициями, закрепленными на нем.

Таблица

Адсорбционные и защитные свойства природного и химически модифицированного бентонита в процессе удаления диоксида серы из воздуха

$$C_{SO_2}^H = 150 \text{ мг/м}^3; d_3 = 0,75 \text{ мм}; m_k = 10 \text{ г}; U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$C_{CuX_2} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ (X = NO}_3^-, \text{ SO}_4^{2-}, \text{ Cl}^-); C_{PdCl_2} = 2,72 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$$

Композиция	τ_0 , мин	$\tau_{ПДК}$, мин	$Q_{эксп} \cdot 10^4$, моль SO_2	q, мг SO_2	$C_{SO_2}^k$, мг/м ³	$\eta_{ст.}$, %
П-Бент(Д)	10	15	1,11	7,07	150	-
$Cu(NO_3)_2$ /П-Бент(Д)	10	20	1,32	8,45	150	-
$CuSO_4$ /П-Бент(Д)	10	20	1,28	8,17	150	-
$CuCl_2$ /П-Бент(Д)	10	20	1,41	9,05	150	-
PdCl ₂ /П-Бент(Д)	1	5	0,75	4,80	150	-
$Cu(NO_3)_2$ -PdCl ₂ /П-Бент(Д)	-	10	4,75*	30,38	95	37
$CuSO_4$ -PdCl ₂ /П-Бент(Д)	-	10	5,27*	33,71	90	40
$CuCl_2$ -PdCl ₂ /П-Бент(Д)	-	30	6,70*	42,86	60	60

* – рассчитано на момент окончания опыта

Литература

- 1 Ануров С.А. О взаимосвязи кинетики и динамики адсорбция в процессах поглощения двуокиси серы природными цеолитами / С.А. Ануров, А.В. Кельцев, В.И. Смола, [и др.] // Журн. физ. химии. – 1975. – Т.49, вып. 10. – С.2680-2681.
- 2 Ануров С.А. Изотермы адсорбции сернистого ангидрида на природном цеолите

- / С.А. Ануров, А.В. Кельцев, Н.С. Торочешников // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1974. – Вып. 79. – С. 3-4.
- 3 Tsibranska I. Experimental verification of the model of adsorption in biporous particles / I. Tsibranska, A. Assenov // Chem. Eng. Process. – 2000. – Vol. 39, No 2. – P. 149-159.
- 4 Ануров С.А. Адсорбция двуокиси серы природными цеолитами / С.А. Ануров, А.В. Кельцев, В.И. Смола [и др.] // Журн. физ. химии. – 1977. – Т. 51, вып. 6. – С. 1521-1522.
- 5 Ракитська Т.Л. Динаміка сорбції діоксиду сірки базальтовим туфом / Т.Л. Ракитська, Т.О. Кіосе, М.І. Гавриленко [та інш.] // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2006. – Т.11, вип. 4. – С. 5-12.
- 6 Ракитська Т.Л. Адсорбційні властивості природних сорбентів відносно діоксиду сірки / Т.Л. Ракитська, Т.О. Кіосе, О.В. Каменева [та інш.] // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т. 16, вип. 13. – С. 24-33.
- 7 Ракитська Т.Л. Нові хемосорбенти для уловлювання діоксиду сірки / Т.Л. Ракитська, Т.О. Кіосе, О.В. Каменева [та інш.] // Львівські хімічні читання: XIV наук. конф., 26-29 трав. 2013 р.: зб. наук. праць. – Львів, 2013. – С. У 51.
- 8 Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation / T.L. Rakitskaya, T.A. Kiose, A.M. Zryutina et al. // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 200, P. 299-304.

ОЧИСТКА ПОВІТРЯ ВІД ДІОКСИДУ СІРКИ КОМПОЗИЦІЯМИ, ЩО МІСТЯТЬ СОЛІ ПАЛАДІЮ(II) І КУПРУМУ(II), ЗАКРІПЛЕНИМИ НА ПРИРОДНОМУ БЕНТОНІТІ

Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе, О.В. Бундєва, Т.М. Тімуш

Показана перспективність використання композицій, які містять солі паладію(II) і купруму(II) на природному бентоніті для адсорбційно-каталітичного знешкодження діоксиду сірки. Встановлено, що захисні властивості закріплених на природному бентоніті біметальних купрум-паладієвих композицій поліпшуються завдяки тому, що, крім сорбції, має місце каталітичне окиснення діоксиду сірки, і кількість SO₂, що видаляється з повітря, значно підвищується у порівнянні з природним бентонітом і монометальними композиціями, закріпленими на ньому.

Ключові слова: діоксид сірки, уловлювання, природний бентоніт, монометальні та біметальні композиції.

AIR PURIFICATION FROM SULFUR DIOXIDE BY PALLADIUM(II) AND COPPER(II) SALTS CONTAINING COMPOSITIONS ANCHORED ON NATURAL BENTONITE

T. L. Rakitskaya, T. O. Kiose, A.V. Bundeve, T.N. Timush

It appeared that palladium(II) and copper(II) salts containing compositions anchored on natural bentonite are promising for adsorption-catalytic sulfur dioxide abatement. It has been found that improvement in protective properties of the natural bentonite anchored bimetallic palladium-copper compositions is due to catalytic sulfur dioxide oxidation accompanying its sorption. Therefore, the amount of SO₂ removed from air is much higher than that is in the case of natural bentonite and monometallic compositions anchored on it.

Keywords: sulfur dioxide, abatement, natural bentonite, monometallic and bimetallic compositions