

УДК 546.224-31:549.67:544.723

Т.Л. Ракитська, Т.О. Кіосе, О. В. Каменева, О.В. Михайлова

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ ВІДНОСНО ДІОКСИДУ СІРКИ

Досліджено адсорбційні-десорбційні властивості природних сорбентів різного мінералогічного складу (цеоліти, шаруваті алюмосилікати, базальтові туфи та дисперсні кремнеземи) відносно діоксиду сірки при його вмісті в газоповітряній суміші 150, 200 мг/м³ та температурі 20°C. Встановлено переважно фізичний характер адсорбції SO₂. Отримані результати про поглинальну ємність сорбентів зіставлені з літературними даними.

Ключові слова: діоксид сірки, природні сорбенти, динаміка сорбції.

Природні сорбенти, а саме цеоліти, в 70-х роках XX сторіччя інтенсивно вивчалися щодо можливості використання їх для очистки повітря від діоксиду сірки [1]. Це питання є актуальним і в наш час, про що свідчать деякі обзорні публікації [2-4]. Дослідження останніх років спрямовані на пошук нових перспективних природних сорбентів діоксиду сірки, серед яких поліфазні базальтові туфи [5] та дисперсні кремнеземи (пемза) [6].

Мета роботи — зробити аналіз літературних даних по адсорбції діоксиду сірки природними та деякими синтетичними цеолітами; виявити основні чинники, що впливають на поглинальну здатність і захисні властивості природних сорбентів різного походження; провести порівняльні дослідження адсорбції SO₂ із газоповітряних сумішей природними сорбентами України (цеоліти, шаруваті алюмосилікати, базальтові туфи та дисперсні кремнеземи) за умови $C_{\text{SO}_2} \geq 100 \text{ мг/м}^3$ (≥ 10 ГДК).

Загальна характеристика поглинальних та захисних властивостей сорбентів щодо діоксиду сірки.

Аналіз численних даних показав, що основна увага дослідників зосереджена на вивченні впливу температури, складу газової суміші (концентрація SO₂, присутність інших газоподібних домішок), природи цеолітів і способів їхнього модифікування (кислотна обробка, іонообмінна адсорбція) на поглинальну здатність у статичних і динамічних умовах. Виявлені такі основні закономірності. З підвищенням температури в області 25-150 °C зменшується статична активність цеолітів (цеоліт регенерується при 200-350°C) [7-10]. Вміст SO₂ у газовій суміші складає 0,2-2,5 об. % (5854-71428 мг/м³), решта — N₂, або N₂ і пари води (до 10,0 %), або N₂, пари води і CO₂ (до 7 об. %): зі збільшенням вмісту H₂O сорбція SO₂ зменшується [1]. Низькокремністі (SiO₂/Al₂O₃ ≈ 2-3) синтетичні цеоліти, наприклад, NaX, NaA, 5A, мають високу питому поглинальну здатність (365, 332, 220 мг/г відповідно) [1,11], а висококремністі (SiO₂/Al₂O₃ ≈ 10) природні цеоліти (клинотилоліт і морденіт) поглинають набагато менше

(відповідно, 78 і 26 мг/г [12,13] або 109 мг/г [1]), але це є достатньо, щоб використовувати їх для очистки відходячих газів промислових підприємств. Після кислотної обробки цеоліти цілком втрачають або значно знижують адсорбційну активність і тільки у випадку природних клиноптилоліту і морденіту діоксиду сірки адсорбується, відповідно, на 7 і 14 мг/г більше. Цеоліти, модифіковані різними катіонами металів, ефективно адсорбують SO_2 при високих температурах 350-550 °C [1].

Слід зазначити практично співпадаючі значення статичної і динамічної активності цеолітів, що забезпечує високий ступінь використання їхньої адсорбційної ємності в процесі очистки газів.

В літературі мало уваги приділено даним, що характеризують захисні властивості цеолітів, через що важко оцінити можливість використання їх як у засобах індивідуального, так і колективного захисту органів дихання.

Нами систематизовані і проаналізовані найбільш інформативні дані про сорбцію SO_2 у динамічних умовах (табл.1), на підставі яких можна зробити висновки про вплив різних факторів на час захисної дії ($\tau_{\text{ГДК}}$) і кількість поглиненого за цей час SO_2 ($q_{\text{ГДК}}$). В усіх випадках, крім [14], дані про $q_{\text{ГДК}}$ розраховані нами. Там, де є відомості про масу цеоліту, визначали питому поглинальну ємність ($q_{\text{ГДК}}$, мг/г); у ряді випадків можливо зробити розрахунок тільки поглинальної ємності ($q_{\text{ГДК}}$, мг). Слід зазначити, що кількісно зіставити дані різних авторів не представляється можливим, тому що отримані вони за різних умов тестування зразків (табл. 1). Однак виявлено наступні фактори, що впливають на $\tau_{\text{ГДК}}$.

1. *Склад газової суміші і вміст у ній компонентів.* Для дослідження динаміки сорбції SO_2 цеолітами використовувалися модельні суміші, що не містять у своєму складі кисень, крім даних [8]. При цьому з огляду на конкурентну адсорбцію газоподібних молекул і слабку адсорбцію SO_2 , закономірним є зменшення часу захисної дії природного клиноптилоліту з появою в газовій фазі пари води (до 10 об. %) і CO_2 (до 7 об. %) [1]. Незалежно від природи цеоліту, з підвищенням вмісту парів води в газовій суміші зменшується $\tau_{\text{ГДК}}$, а отже, і кількість поглиненого SO_2 [14,15]. Час захисної дії цеолітів зростає зі зменшенням вмісту SO_2 у газовій суміші [15,16], однак ця залежність не носить лінійного характеру. Так, за даними [16] зі зменшенням C_{SO_2} у 5 разів $\tau_{\text{ГДК}}$ зростає усього лише в 3,5 рази (з 50 до 175 хв.). При переході в область більш низьких концентрацій SO_2 – від 5148 до 1470 мг/м³ (від 0,2 до 0,05 об. %) – розходження в значеннях $\tau_{\text{ГДК}}$ мінімальні [15]. Отримані дані свідчать про зростання зовньо- і внутрішньо-дифузійного гальмування сорбції SO_2 зі зменшенням його концентрації в газовій суміші.
2. *Співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.* По відношенню вмісту SiO_2 і Al_2O_3 цеоліти умовно поділяються на низькокремністі ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2-3$) і висококремністі ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 10$). При цьому останні через свою стійкість у кислому середовищі є більш перспективними для очистки газів від SO_2 , незважаючи на меншу поглинальну здатність у порівнянні з низькокремністими цеолітами. У табл.1 наведено в основному дані щодо захисних властивостей висококремністих цеолітів, крім цеоліту типу 5A. Автори [15] вивчили вплив співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ для цеолітів типу пентасил і морденіт на час їхньої захисної дії. З представлених прикладів видно, що зі збільшенням $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ час захисної дії цеолітів зменшується. Так, для пентосилу MFI-26 $\tau_{\text{ГДК}} = 65$ хв, а для MFI-150 час захисної дії знижується до 32 хв. Для морденітів MOR-11 і MOR-20 спостерігається така ж залежність.
3. *Температура.* В усіх представлених випадках з підвищенням температури час захисної дії цеолітів убуває [1,15], що свідчить про фізичний характер адсорбції.
4. *Висота адсорбційного шару.* Відповідно до загальноприйнятих уявлень [17] зі збільшенням

висоти шару час захисної дії сорбенту зростає. При постійній температурі це лінійна залежність. При цьому, за даними [1], при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ зі збільшенням висоти шару від 10 до 20 см час захисної дії клиноптилоліту зростає з 25 до 189 хв. При підвищенні температури до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, щоб досягти $\tau_{\text{ГДК}} = 180\text{ хв.}$, висота шару повинна складати $\sim 45\text{ см.}$ Однак, виходячи з даних [16], отриманих щодо сорбції SO_2 цеолітом типу 5A, при зміні висоти шару з 3,5 до 6,5 см і температури від $35\text{ до }70^{\circ}\text{C}$, а також з урахуванням протилежної дії цих характеристик на процес, значення $\tau_{\text{ГДК}} = 50\text{ хв}$ представляється нам трохи несподіваним, що може свідчити про перебіг більш складних процесів, аніж фізична адсорбція SO_2 . Таким чином, захисні властивості цеолітів відносно SO_2 досягаються завдяки створенню досить великої висоти адсорбційного шару, що спричиняє зростання опору газовому потоку і обмеження використання сорбенту в ЗІЗОД.

5. *Розмір зерен.* Судячи з представлених даних (табл.1), середній розмір частинок цеолітів складав 0,5-4,0 мм. У випадку [8,14,15] цеоліт попередньо таблетували і діаметр таблеток складав 1,8 і 4 мм. З даних [16] випливає, що зі зменшенням середнього розміру частинок від 1,16 до 0,16 мм (всі інші умови однакові) час захисної дії зростає з 50 до 120 хв., що обумовлено зниженням внутрішньо-дифузійного гальмування і більш повним використанням внутрішньої поверхні цеоліту.

Дані по динаміці сорбції SO_2 з повітряної суміші базальтовим туфом і їх аналіз представлені в [5]. У табл. 1 отримані результати зіставлені з літературними. Видно, що при $C_{\text{SO}_2} = 100\text{ мг/м}^3$ (10 ГДК), довжині шару $L = 3,9\text{ см}$ і температурі $15\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ час захисної дії складає 60 хв. Таким чином, базальтовий туф за своїми захисними властивостями не уступає відомим цеолітам.

За результатами проведеного аналізу можна зробити такі висновки:

відсутні дані про дослідження динамічної активності цеолітів при концентрації SO_2 у повітрі $< 15\text{ ГДК}$ ($< 150\text{ мг/м}^3$) — максимальної концентрації SO_2 , при якій можливе застосування полегшених ЗІЗОД — респіраторів;

відсутні дані про дослідження динамічної активності інших природних сорбентів при низьких концентраціях SO_2 у повітрі;

не вивчено вплив хімічного модифікування цеолітів і інших природних сорбентів на час захисної дії.

2. Адсорбція діоксиду сірки природними сорбентами України

В якості сорбентів діоксиду сірки використовували природні зразки мінералів різного походження — цеоліти, шаруваті алюмосилікати, базальтові туфи та дисперсні кремнеземи, відомості про яких наведено в табл.2.

Досліджувались природні (П) зразки сорбентів як повітряно-сухі (ПС), так і гідратовані з питомим вмістом води в зразках $0,03\text{ г/г}$. Природний трепел модифікували наступним чином. Зразки попередньо кипятили в дистильованій воді протягом 1 години, потім сушили при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ до сталої маси; зразки попередньо дегідрували при температурі $100\text{ і }300^{\circ}\text{C}$. Для адсорбції SO_2 використовували зразки повітряно-сухі та гідратовані з питомим вмістом води $0,03\text{ г/г}$

Газоповітряну суміш (ГПС), що містить SO_2 у концентрації 150, 200 мг/м^3 , одержували 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 сірки визначали за допомогою приладу “Г азоаналізатор 667ЭХО8” (“Аналітприлад”, Україна), чутливість якого — 2 мг/м^3 ; час встановлення концентрації не більш 60 с.

Дослідження динаміки сорбції SO_2 сорбентами здійснювали в проточній за газом

Таблиця 1

Вплив умов тестування та природи цеолітів на їх час захисної дії від SO₂

Цеоліт	SiO ₂	T, °C	Склад газової суміші	τ _{ГДК} , хв	q _{ГДК}	Умови тестування	Література	
	Al ₂ O ₃							
1	2	3	4	5	6	7	8	
Клинопти- лоліт (Айдаг, Азербай- джан)	5,7		SO ₂ + N ₂ (+H ₂ O + CO ₂)		-	L = 10 см; ω = 0,89-2,66 л/хв.; ω _s = 0,5-1,5 л/(хв·см ²); d _s = 0,5-1 мм. Параметри реактора: d _p =1,4-1,6 см; S _p =1,77 см ²	[1]	
		25	0,2 об. % SO ₂ (5854 мг/м ³ = 2049 ppm)	25				
		50	0,2 об. % SO ₂ (5854 мг/м ³ = 2049 ppm)	20				
		50	0,2 об. % SO ₂ (5854 мг/м ³ = 2049 ppm) + 10 об.% H ₂ O	5				
		50	0,2 об. % SO ₂ (5854 мг/м ³ = 2049 ppm) + 10 об. % H ₂ O + 7 об. % CO ₂	2				
Пентасил (MFI-26)	26	50	SO ₂ + N ₂ + H ₂ O + CO ₂		5,4 мг	ω = 0,17 л/хв.; ω _s =0,35л/(хв·см ²); d _{табл} = 0,18 см. Параметри реактора: d _p = 0,78 см; S _p =0,48 см ² ; H _p = 13 см	[14]	
			1800 ppmv SO ₂ (0,18 об. % = 5143 мг/м ³) + 1,5 об. % H ₂ O + 9 об. % CO ₂	75				
			1800 ppmv SO ₂ (0,18 об. % = 5143 мг/м ³) + 3,5 об. % H ₂ O + 9 об. % CO ₂	60				
Морденіт (MOR - 20)	20	50	SO ₂ + N ₂ + H ₂ O + O		4,5 мг	ω = 0,17 л/хв; ω _s = 0,35л/(хв·см ²); d _{табл} = 0,18 см. Параметри реактора: d _p = 0,78 см; H _p = 13 см	[14]	
			1800 ppmv SO ₂ (0,18 об.%; 5143 мг/м ³)+ 3,5 об.% H ₂ O + 9 об. % CO ₂	50				
Цеоліт типу 5A	-	35	SO ₂ + N ₂		10	34,3 мг/г	L = 3,5 см; ω = 0,3 л/хв.; m _ц =2,5 г; d _s = 1,16 мм; L = 6,5 см; ω = 0,3 л/хв.; d _s = 0,16 мм; m _ц =5,0 г L = 6,5 см; ω = 0,3 л/хв.; d _s = 1,16 мм; m _ц =5,0 г	[16]
			10000 ppm SO ₂ (28571 мг/м ³ = 1 об. %)					
		70	10000 ppm SO ₂ (28571мг/м ³ = 1 об. %)	120	207,0 мг/г			
			10000 ppm SO ₂ (28571мг/м ³ = 1 об. %)	50	86,3 мг/г			
			7500 ppm SO ₂ (21429 мг/м ³ = 0,75 об. %)	80	102,8 мг/г			
			5000 ppm SO ₂ (14285 мг/м ³ = 0,50 об. %)	120	102,9 мг/г			
			2000 ppm SO ₂ (5714 мг/м ³ = 0,20 об. %)	175	60,1 мг/г			

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Пентасил MFI-26 (H-ZSM-5)	26	50	SO ₂ + H ₂ O + N ₂			ω=0,15 л/хв.; ω _s =0,19л/(хв.·см ²); d _{табл} = 0,18 см; Параметри реактора: d _p = 1 см; S _p = 0,79 см ² ; H _p = 9 см	[15]
Пентасил MFI-43 (H-ZSM-5)	43		1800 ppmv SO ₂ (0,18 об. % = 5143 мг/м ³) + 5 об. % H ₂ O	65	50,14 мг		
MFI-150 (H-ZSM-5)	150			50	38,57 мг		
MFI-150 (H-ZSM-5)	20	50	C _{SO₂} , мг/м ³ : 5141,0 (1800 ppm; 0,2 об.%)				
			C _{H₂O} , об. %: 5,0	60	46,29 мг		
			3,0	65	50,14 мг		
			1,4	70	54,00 мг		
Морденіт MOR-20 (H-морденіт)	20	50	C _{H₂O} , об. %: 5,0				
			C _{SO₂} , мг/м ³ (ppm) (об. / %):				
			5143,0 (1800) (0,2)	60	46,29 мг		
			2714,0 (950) (0,1)	75	57,86 мг		
Морденіт MOR-20 (Na-морденіт)	11	50	1800 ppmv SO ₂ (0,18 об. %; = 5143 мг/м ³) + 5 об. % H ₂ O	120	92,57		
		100		70	54,00		
Клинопти- лоліт (Болгарія)	~ 5	14	SO ₂ + повітря 0,34 об. % SO ₂ (9952 мг/м ³ = 3483 ppm)	100	-	L = 70 см; ω = 376,8 л/хв.; ω _s = 1,20 л/(хв.·см ²); u = 20 см/с d _{табл} = 0,4 см; Параметри реактора: d _p = 20 см; S _p = 314 см ² ;	[8]
		120	SO ₂ + N ₂ 0,32 об. % SO ₂ (9366 мг/м ³ = 3278 ppm)	86	-	L = 26,8 см; ω = 0,12 л/хв.; ω _s = 1,68 л/(хв.·см ²); U = 28 см/с d ₃ = 0,5 мм; Параметри реактора: d _p = 0,3 см; S _p = 0,07 см ² ;	
Базальтови й туф (БТ(1)) (Ровенська обл., Україна, Полицьке II (H=50-70м)	4,2-5,3	15-20	100 мг/м ³ SO ₂ (35 ppm = 3,4·10 ⁻³ об. %) + 6-10 % H ₂ O + повітря	60	0,6 мг/г	L = 3,9 см; ω = 1л/хв.; ω _s =0,25л/(хв.·см ²); U = 4,2 см/с d ₃ = 0,5-1,0 мм; m _c =10,0 г Параметри реактора: d _p = 2,25 см; S _p = 3,97см ²	[5]

Умовні позначення до табл.1: L – висота шару, см; ω – об’ємна витрата газового потоку, л/хв.; ω_s – швидкість газового потоку, л/(хв.·см²); U – лінійна швидкість газового потоку, см/с; d₃ – середній діаметр зерен, мм; m_c – маса сорбенту, г; d_p – діаметр реактора, см; τ_{ГДК} – час захисної дії, хв.; q_{ГДК} – питома кількість поглиненого SO₂ за час захисної дії, мг/г; H – глибина залягання пласта.

Таблиця 2

Перелік зразків природних, деяких модифікованих форм сорбентів та їх походження

№ зразка	Природні та модифіковані зразки	Умовне позначення	Родовище України
1	Клиноптилоліт, повітряно-сухий (ПС)	П-CLI-ПС	Закарпатська обл., Сокирниця
2	Клиноптилоліт, гідратований (03)	П-CLI-03	
3	Морденіт, ПС	П-MOR-ПС	Закарпатська обл., Липча
4	Бентоніт, ПС	П-Bent(D)-ПС	Черкаська обл., Дашуковське
5	Бентоніт, гідратований	П-Bent(D)-03	
6	Бентоніт, ПС	П-Bent(G)-ПС	Закарпатська обл., Горбське
7	Бентоніт, гідратований	П-Bent(G)-03	
8	Бентоніт, ПС	П-Bent(K)-ПС	Кіровоградська обл.
9	Бентоніт, гідратований	П-Bent(K)-03	
10	Базальтовий туф, ПС	П-БТ(1)'-ПС	Рівненська обл., Полищук ІІ Н = 20-30 м
11	Базальтовий туф, гідратований	П-БТ(1)'-03	
12	Трепел, ПС	П-Тр-ПС	Кіровоградська обл., Коноплянське
13	Трепел, гідратований	П-Тр-03	
14	Трепел, попереднє кип'ятіння в дистильованій воді протягом 1 години; ПС	H ₂ O-Тр-ПС	
15	Трепел, попереднє кип'ятіння в дистильованій воді протягом 1 години; гідратований	H ₂ O-Тр-03	
16	Трепел, попередня дегідратація при 100 °С; ПС	100-Тр-ПС	
17	Трепел, попередня дегідратація при 300 °С; ПС	300-Тр-ПС	
18	Трепел, попередня дегідратація при 300 °С; гідратований	300-Тр-03	
19	Трепел, ПС	ТЗК-М-ПС	Зікєєвський кар'єр, Нижній Новгород, Росія

термостатований при температурі 18–20 °С 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. Динамічні криві поглинання SO₂ повітряно-сухими зразками природних сорбентів за умови C_{so}^н = 150 мг/м³ представлені на рис. 1 в координатах C_{so}^к – τ. Треба звернути увагу на те, що всі криві, крім П-CLI-ПС, виходять з початку координат; деякий час C_{so}^к = 0, а потім кінцева концентрація діоксиду сірки поступово зростає та досягає вихідну. Відрізок часу, впродовж якого на динамічній кривій поглинання C_{so}^к = 0, характеризує захисні властивості

сорбенту, τ₀ – час захисної дії. Як правило, після проскоку SO₂ дуже швидко досягається його гранично-допустима концентрація (ГДК_{so} = 10 мг/м³), тому τ₀ ≈ τ_{ГДК}. Із даних рис. 1 видно, що зразок трепелу ТЗК-М-ВС має найкращі показники, а саме τ₀ = 190 хв. Найгірші адсорбційні характеристики показав клиноптилоліт (П-CLI-ПС). Для встановлення типу адсорбції нами вивчено десорбцію діоксиду сірки. Досліди виконувалися таким чином. Після закінчення процесу адсорбції в реактор направляється потік повітря з об'ємною витратою 1 л/хв при t = 18–20 °С. Як приклад, адсорбційні-десорбційні криві показано для клиноптилоліту (рис. 2а) та трепелу ТЗК-М-ПС (рис. 2б). Видно, що зразки десорбують SO₂

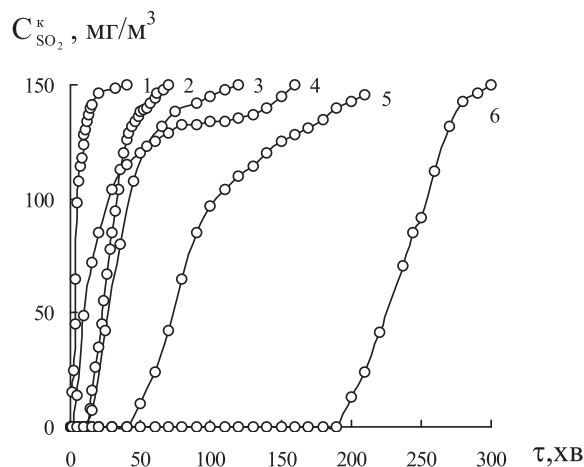


Рис.1. Динаміка адсорбції діоксиду сірки повітряно-сухими (ПС) зразками природних сорбентів різного мінералогічного складу:

1 – П-CLI; 2 – П-Тр; 3 – П-MOR; 4 – П-Bent(G); 5 – П-БТ(1)*; 6 – ТЗК-М.

і, приймаючи до уваги температуру десорбції, можна зробити висновок, що діоксид сірки слабо зв'язаний як з поверхнею П-CLI, так із поверхнею ТЗК-М, тобто переважно відбувається фізична адсорбція. Можна також зробити деякі висновки щодо кінетики десорбції SO_2 . У разі П-CLI, який характеризується складною структурою, тривалість десорбції на 20 хв. більше ніж адсорбції, що вказує на внутрішньо-дифузійне гальмування процесу десорбції. У разі ТЗК-М, в структурі якого переважають макропори, тривалість адсорбції-десорбції SO_2 майже однакові.

Кількісні характеристики процесів адсорбції при $C_{\text{SO}_2}^{\text{п}} = 150 \text{ мг/м}^3$ та адсорбції-десорбції при $C_{\text{SO}_2}^{\text{п}} = 200 \text{ мг/м}^3$ для природних та модифікованих зразків сорбентів узагальнені в таблицях 3 і 4, відповідно. Незалежно від початкової концентрації SO_2 час захисної дії сорбентів залежить від їх походження (мінералогічний тип сорбенту, родовище). Найбільші значення τ_0 встановлено для ТЗК-М-ПС та П-БТ(1)*-ПС.

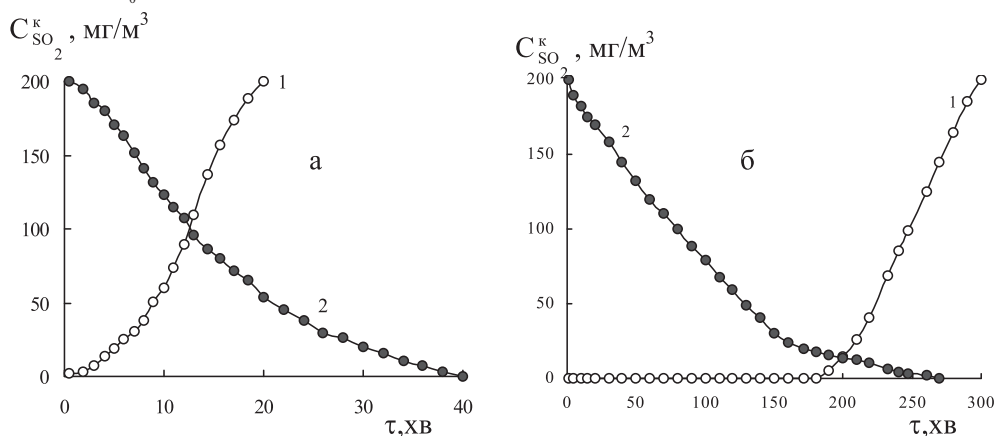


Рис.2. Динаміка адсорбції (1) і десорбції (2) діоксиду сірки повітряно-сухими зразками клиноптилолиту (рис. 2 а) та трепелу ТЗК-М (рис. 2б)

Таблиця 3

Адсорбційні та захисні властивості природних сорбентів

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

$C_{SO_2}^n, \text{ мг/м}^3$	$\tau_{глк}, \text{ хв}$	$Q_{експ} 10^4, \text{ моль } SO_2$	$Q_{експ}, \text{ мг } SO_2$	$q, \text{ мг/г}$
П-CLI-ПС	-	0,088	0,56	0,06
П-CLI-03	-	0,136	0,87	0,09
П-MOR-ПС	10	1,159	7,42	0,74
П-Bent(D)-ПС	1	0,628	4,02	0,40
П-Bent(D)-03	5	0,614	3,93	0,39
П-Bent(G)-ПС	5	1,008	6,45	0,65
П-Bent(G)-03	-	0,506	3,24	0,32
П-Bent(K)-ПС	1	0,602	3,85	0,39
П-Bent(K)-03	5	0,767	4,91	0,49
П-БТ(1)-ПС	40	2,102	13,45	1,35
П-БТ(1)-03	20	1,302	8,33	0,83
П-Тр-ПС	12	0,639	4,09	0,41
П-Тр-03	18	0,786	5,03	0,50
H ₂ O-Тр-ПС	16	0,758	4,85	0,49
H ₂ O-Тр-03	16	0,656	4,20	0,42
100-Тр-ПС	10	0,742	4,75	0,48
300-Тр-ПС	16	0,809	5,18	0,52
300-Тр-03	20	0,744	4,76	0,48
ТЗК-М-ПС	190	5,297	33,90	3,40

Результати десорбційних вимірювань вказують на переважно фізичний характер адсорбції SO_2 , але деяка кількість SO_2 утримується адсорбентами і величина ΔQ коливається від 0,09 до 10 мг, або від 6,0 до 21 %. Найбільша різниця спостерігається для зразка ТЗК-М-ПС. Порівняння отриманих нами результатів з літературними (табл. 1) свідчить про те, що захисні властивості сорбентів відносно SO_2 досягаються завдяки створенню досить великої висоти адсорбційного шару, що спричиняє зростання опору газовому потоку і обмеження використання сорбенту в ЗІЗОД.

Таблиця 4

Адсорбційно-десорбційні та захисні властивості природних сорбентів

$C_{SO_2}^n = 200 \text{ мг/м}^3$; $d_3 = 0,75 \text{ мм}$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Зразки	$\tau_{глк}, \text{ хв}$	$Q_{експ} 10^4, \text{ моль } SO_2$		$Q_{експ}, \text{ мг } SO_2$		$\Delta Q^*, \text{ мг}$
		адсорбція	десорбція	адсорбція	десорбція	
П-CLI-ПС	-	0,227	0,213	1,45	1,36	0,09
П-Bent(G)-ПС	1	1,141	1,078	7,30	6,90	0,40
П-БТ(1)-03	30	2,047	2,016	13,10	12,90	0,20
П-Тр-03	20	1,250	1,114	8,00	7,13	0,87
ТЗК-М-ПС	180	7,375	5,813	47,20	37,20	10,00

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

Покращення поглинальних властивостей природних сорбентів відносно SO_2 можна досягти шляхом їх хімічної модифікації. Нами показано, що композиції на основі базальтового туфу, модифікованого гексаметилентетрааміном (ГМТА) [18], або клиноптилоліту, модифікованого ГМТА та хлоридними комплексами купруму(II) [19], можуть бути перспективними для очистки повітря від SO_2 та використання в засобах захисту навколишнього середовища та людини.

Література

1. Смола В.И., Кельцев Н.В. Защита атмосферы от двуокиси серы. – М. Металлургия, 1976. – С.134-155.
2. Ануров С.А. Физико-химические аспекты адсорбции диоксида серы углеродными адсорбентами // Успехи химии. – 1996. – Т.65, №8. – С.718-732.
3. Allen S. J., Ivanova E., Koumanova B. / Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Vol.152, №2-3. – P.389-395.
4. Liu Ya., Bisson T.M., Yang H., Xu Zh. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up // Fuel Process. Techn. – 2010. – Vol.91, №10. – P.1175-1197.
5. Динаміка сорбції діоксиду сірки базальтовим туфом / Т.Л. Ракитська, Т.О. Кюсе, М.І. Гавриленко, В.Я. Волкова, Н.О. Мішаріна // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2006. – Т.11, вип.4. – С.5-12.
6. Ozturk B., Yildirim Yi. Investigation of sorption capacity of pumice for SO_2 capture // Process Safety Eenviron. Protect. – 2008. – Vol.86, N 2. – P.31-36.
7. Ануров С.А., Кельцев А.В., Смола В.И., Торочешников Н.С. Адсорбция двуокиси серы природными цеолитами // Журн. физ. химии. – 1977. – Т.51, вып.6. – С.1521-1522.
8. Tsihranska I., Assenov. A. Experimental verification of the model of adsorption in biporous particles // Chem. Eng. Process. – 2000. – Vol.39, N 2. – P.149-159.
9. Ануров С.А., Кельцев А.В., Смола В.И., Торочешников Н.С. О взаимосвязи кинетики и динамики адсорбции в процессах поглощения двуокиси серы природными цеолитами // Журн. физ. химии. – 1975. – Т.49, вып.10. – С.2680-2681.
10. 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.
11. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филозова. – М.: Химия, 1985. – 396 с.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. Rouf S.A., Eic M. Adsorption of SO_2 from wet mixtures on hydrophobic zeolites // Adsorption. – 1998. – Vol.4, N 1. – P.25-33.
16. 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.
17. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
18. Пат. 36858 Україна, МПК В 01 J 23/72. Хемосорбент діоксиду сірки / Ракитська Т.Л., Гавриленко М.І., Кюсе Т.О.; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ імені І.І. Мечникова. – № u200806913 ; заяв. 19.05.2008 ; надр. 10.11.2008, Бюл. № 21.
19. Пат. 39382 Україна, МПК В 01 J 23/72. Сорбент для очищення повітря від діоксиду сірки / Ракитська Т.Л., Гавриленко М.І., Кюсе Т.О.; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ імені І.І. Мечникова. – № u200811142 ; заяв. 15.09.2008 ; надр. 25.02.2009, Бюл. № 4.

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

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина. E-mail: TLR@onu.edu.ua

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ОТНОСИТЕЛЬНО ДИОКСИДА СЕРЫ

Резюме

Исследованы адсорбционно-десорбционные свойства природных сорбентов различного минералогического состава (цеолиты, слоистые алюмосиликаты, базальтовые туфы и дисперсные кремнеземы) относительно диоксида серы при его содержании в газовой смеси 150, 200 мг/м³ и температуре 20 °С. Установлен преимущественно физический характер адсорбции SO₂. Полученные результаты о поглотительной емкости сорбентов сопоставлены с литературными данными.

Ключевые слова: диоксид серы, природные сорбенты, динамика сорбции.

T. L. Rakys'tka, T. O. Kiose, A. V. Kameneva, O. V. Mykhaylova

Odessa I.I. Mechnikov National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082, Ukraine. E-mail: TLR@onu.edu.ua

THE PERFORMANCE OF NATURAL SORBENTS IN THE SULFUR DIOXIDE ADSORPTION

Summary

The performance of natural sorbents with different mineralogical makeup (zeolites, layered aluminosilicates, basalt tuffs, and dispersed silicas) in the adsorption-desorption of sulfur dioxide at its contents in the gas-air mixture of 150 and 200 mg/m³ and at the temperature of 20 °C has been studied. The SO₂ adsorption has been found to be predominately the physical one. The adsorption capacity values obtained experimentally for the sorbents have been compared with the data presented in the literature.

Keywords: sulfur dioxide, natural sorbents, dynamics of sorption.