

УДК 546.98:562:544.723.2–3:549.6

**Т. О. Кіосе, А. П. Назар, Л. А. Раскола**Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082,  
Україна, E-mail: kiose@onu.edu.ua

## ХЕМОСОРБЦІЙНІ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ ФЛОГОПІТУ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ОЧИСТКИ ПОВІТРЯ ВІД ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ

Досліджено перспективність використання природного та хімічно-модифікованого флогопіту для хемосорбційного знешкодження діоксиду сульфуру за умови його низької концентрації ( $150 \text{ мг/м}^3$ ) у повітрі. Встановлено, що монокомпонентні композиції на основі NaOH і ГМТА, закріплені на природному флогопіті поглинають діоксид сульфуру, але за умови їх сумісної дії при певному співвідношенні компонентів спостерігається синергетичний ефект, який проявляється у збільшенні часу захисної дії та адсорбційної ємності композицій.

**Ключові слова:** діоксид сульфуру, гексаметиленаттраамін, натрій гідроксид, час захисної дії, синергетичний ефект.

Відомо, що у ході виробництва сульфатної кислоти, випалу сульфідів металів на підприємствах кольорової металургії, під час спалювання кам'яного вугілля, що містить сульфур, на теплових електростанціях і в багатьох інших виробництвах в атмосферне повітря виділяється велика кількість діоксиду сульфуру. У повітрі виробничих приміщень його концентрації часто значно перевищують гранично допустимі концентрації ( $10 \text{ мг/м}^3$  для робочої зони), незважаючи на використання установок санітарного очищення викидних газів. Тому виникає необхідність розробки високоєфективних засобів індивідуального захисту органів дихання робітників від діоксиду сульфуру у вигляді респіраторів або протигазів. Для їх спорядження необхідно створювати дешеві, доступні та надійні сорбенти.

Відома велика кількість способів очищення повітря та викидних газів від діоксиду сульфуру [1, 2]. Серед них найбільш поширені методи, засновані на використанні азотовмісних основ, наприклад, карбаміду, моно-, ді- і триетаноламінів, гідразину, гідроксиламіну та гексаметиленаттрааміну (ГМТА). Серед перелічених сполук особливе місце займає ГМТА. Ця сполука у вигляді водних розчинів [3–7] використовувалася для практичної реалізації в абсорбційних системах газоочищення, наприклад в ерліфтних апаратах [8, 9]. Аналіз літературних даних [10–12] вказує, що луги також поглинають діоксид сульфуру. Нами показано, що модифікування природних сорбентів різного генезису розчинами ГМТА та NaOH – збільшує час захисної дії та адсорбційну ємність щодо діоксиду сульфуру [13–14].

Мета роботи – дослідити адсорбцію діоксиду сульфуру за умови його низької концентрації ( $150 \text{ мг/м}^3$ ) вихідними та модифікованими розчинами ГМТА та NaOH зразками природного флогопіту.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

**Матеріали.** В якості вихідного матеріалу використовували комерційний концентрат флогопіту із Узбекистану (П-Phl) постачальник «Укрвермікуліт», рН суспензії якого дорівнює 6,66 [15].

Хімічно-модифіковані зразки отримували методом просочення по вологоємності: 10 г висушеного при 110 °С природного сорбенту із середнім розміром зерен  $\bar{d}_3 = 0,75$  мм поміщали в чашки Петрі, а потім імпрегнували водними розчинами: однокомпонентними – які містять або NaOH, або ГМТА та двокомпонентними – NaOH+ГМТА при заданих концентраціях компонентів. Отримували вологі пухкі зразки, які сушили при 90 °С до сталої маси. Вміст реагентів розраховували на масу зразка.

**Методи та техніка дослідження.** Рентгенофазовий аналіз здійснювали на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у мідному випромінюванні  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) з графітовим монохроматором на вторинному пучку. Зразки після розтирання в ступці вміщували до скляної кювети з робочим об'ємом  $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$  для реєстрації дифрактограм. Дифрактограми отримано в інтервалі кутів  $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$  із кроком  $0,03^\circ$  і часом накопичення 60 с. в кожній точці.

Газоповітряну суміш (ГПС) з концентрацією  $\text{SO}_2$ , рівною  $150 \text{ мг/м}^3$ , отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря та  $\text{SO}_2$  у змішувачі. Початкову ( $C_{\text{SO}_2}^n$ ) і кінцеву ( $C_{\text{SO}_2}^k$ ) концентрації  $\text{SO}_2$  визначали за допомогою газоаналізатора «667ЭХ08» («Аналітприлад», Україна), чутливість –  $2 \text{ мг/м}^3$ .

Кінетику поглинання діоксиду сульфуру вивчали в проточній за газом термостатованій при 20 °С установці, у реакторі з нерухомим шаром випробуваного зразка масою 10 г. Об'ємна витрата ГПС (1 л/хв), гранулометричний склад зразків ( $\bar{d}_3 = 0,75$  мм). Відносна вологість ГПС ( $\phi_{\text{ГПС}}$ ) складала 76%.

Кількість поглиненого  $\text{SO}_2$ ,  $Q_{\text{експ}}$ , моль, розраховували з використанням експериментальних даних, наведених у координатах  $C_{\text{SO}_2}^k - \tau$ .

Константу швидкості реакції розраховували з урахуванням часу напівперетворення  $\text{SO}_2$  ( $\tau_{1/2}$ ) за формулою для реакції першого порядку за  $\text{SO}_2$ :

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \text{ с}^{-1}. \quad (1)$$

Для оцінки захисних властивостей природного і модифікованого флогопіту використовували показники:  $\tau_0$  – період часу, протягом якого на динамічній кривій поглинання  $C_{\text{SO}_2}^k = 0$ ;  $\tau_{\text{ГПК}}$  – час досягнення ГПК ( $10 \text{ мг/м}^3$ ), який має назву часу захисної дії.

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### 3.1. Рентгенофазовий аналіз

Природний флогопіт, в залежності від родовища, крім основної фази, містить різні домішки, наприклад кальцит, авгіт (augite), лейцит (leucite), цеоліт (analcime, phillipsite, chabazite), кварц і сліди албіте [16]. Однак відомі приклади, коли природний мінерал є монофазним і містить тільки флогопіт [17]. На рис. 1 представ-

лена дифрактограма природного флогопіту, з якої випливає, що зразок є кристалічним і поліфазним за складом. Ідентифікацію фаз здійснювали за методом Рітвельда. За таким міжплощинними відстанями  $d$ , Å: 10,0929; 5,0464; 3,3643; 3,1514; 2,5232; 2,1814; 2,0136; 1,6821; 1,5406; 1,4418; 1,3703; 1,2675 однозначно визначається фаза флогопіту. Індекси  $[hkl]$  позначені на дифрактограмі. Поряд з фазою флогопіту, у складі мінералу ідентифіковані фази діопсиду (diopside)  $20^\circ$  ( $d$ , Å): 27,596 (3,2298); 35,430 (2,5315); 49,627 (1,8355); вермикуліту  $20^\circ$  ( $d$ , Å): 6,229 (14,1779): 19,081 (4,6475); 21,261 (4,1757); 25,104 (3,5445). Деякі інші фази, наприклад клінохлор (clinocllore), кордієрит (cordierite) дають відображення дуже низької інтенсивності.

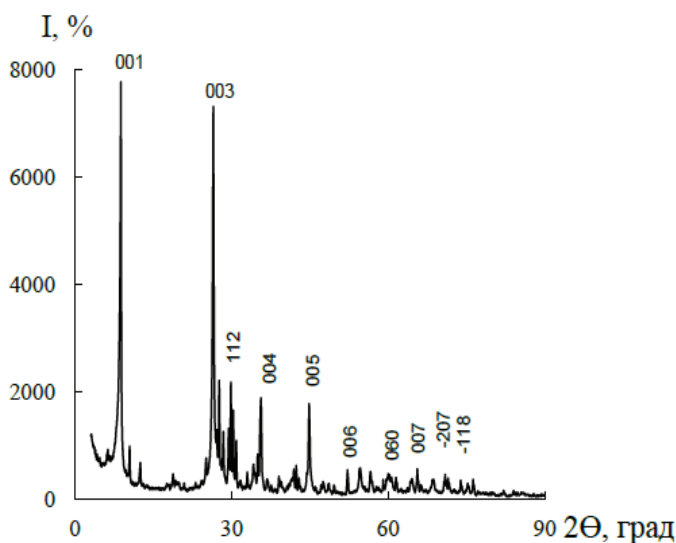


Рис. 1. Дифрактограма природного флогопіту.

Fig. 1. Diffractogram of natural phlogopite.

### 3.2. Механізм адсорбції $SO_2$

Для встановлення типу адсорбції нами вивчено адсорбцію та десорбцію діоксиду сульфуру при  $C_{SO_2}^n = 150$  мг/м<sup>3</sup>. Досліди виконувалися таким чином. Після закінчення процесу адсорбції в реактор направляли потік повітря з об'ємною витратою 1 л/хв при  $t = 18-20$  °C та моніторили  $C_{SO_2}^k$  на виході із реактора. На рис. 2 показано адсорбцію-десорбцію діоксиду сульфуру для природного флогопіту.

З наведених даних видно, що природний флогопіт виявляє досить низьку адсорбційну активність щодо діоксиду сульфуру, відсутні ділянки, де діоксид сульфуру на виході не виявляється, а потім кінцева концентрація  $SO_2$  поступово досягає початкової (крива 1). Видно, що флогопіт десорбує  $SO_2$  (крива 2) і з огляду на температуру десорбції, можна зробити висновок, що діоксид сульфуру є слабо зв'язаним з поверхнею природного флогопіту, тобто переважно відбувається його фізична адсорбція. Можна також зробити висновок щодо кінетики десорбції  $SO_2$ .

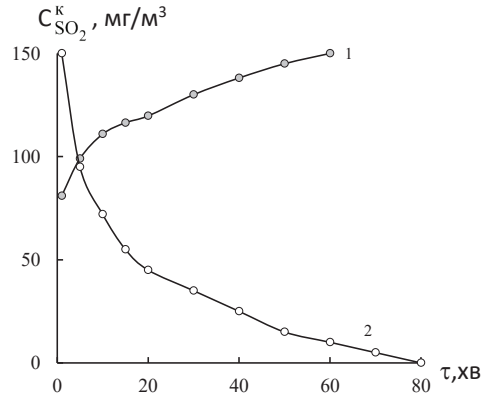


Рис. 2. Динаміка адсорбції (1) та десорбції (2) діоксиду сульфуру природним флогопітом.

Fig. 2. Dynamics of adsorption (1) and desorption (2) to sulfur dioxide by natural phlogopite.

Оскільки, П-Phl характеризується складною структурою, тривалість десорбції на 20 хв. більша ніж тривалість адсорбції, що вказує на внутрішньо-дифузійне гальмування процесу десорбції. Кількісні характеристики досліджень з адсорбції (1)–десорбції (2) діоксиду сульфуру узагальнено в табл. 1.

Таблиця 1

**Адсорбційно-десорбційні та захисні властивості природних сорбентів**

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

Table 1

**Adsorption-desorption and control of the power of natural sorbents**

$$C_{SO_2}^{in} = 150 \text{ mg/m}^3; d_g = 0,75 \text{ mm}; U = 4,2 \text{ sm/c}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

Зразки	$\tau_0$ , хв	$\tau_{гнк}$ , хв	$Q_{експ}$ , мг $SO_2$		$\Delta Q^*$ , мг
			адсорбція(1)	десорбція (2)	
П-Phl	-	-	0,92	0,76	0,16

$$*\Delta Q = Q_{адс} - Q_{дес}$$

Результати десорбційних вимірювань вказують на переважно фізичний характер адсорбції  $SO_2$ , але деяка кількість  $SO_2$  утримується флогопітом і величина  $\Delta Q$  дорівнює 0,16 мг (табл. 1). Отримані дані можуть свідчити про те, що або частина  $SO_2$  міцно зв'язується з поверхнею і при 20 °C не десорбується, або в ході адсорбції в присутності кисню і води  $SO_2$  повільно окиснюється до  $H_2SO_4$ , яка блокує активні центри поверхні.

### 3.3. Динаміка адсорбції SO<sub>2</sub> хімічно-модифікованим флогопітом

На рис. 3 показані динамічні криві сорбції SO<sub>2</sub> флогопітом, модифікованим розчином NaOH (рис. 3 а) та ГМТА (рис. 3б). Вміст NaOH та ГМТА варіювали від  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/г.

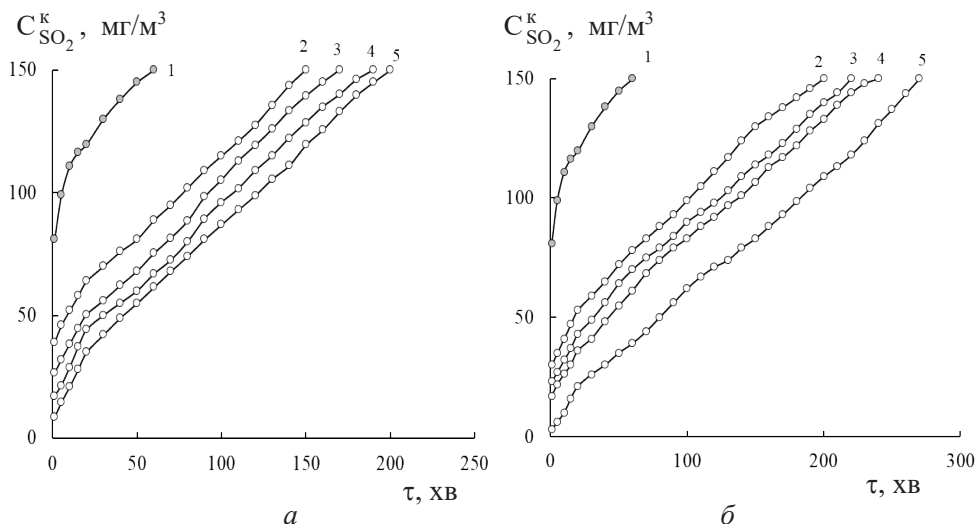


Рис. 3. Динаміка сорбції діоксиду сульфуру у присутності композицій NaOH/П-Phl (а) та ГМТА/П-Phl (б) при варіюванні  $C_A \cdot 10^4$ , моль/г: 1–0; 2–1; 3–2; 4–3; 5–4 ( $C_{SO_2}^n = 150$  мг/м<sup>3</sup>;  $m_k = 10$  г;  $d_s = 0,75$  мм;  $U = 4,2$  см/с;  $t = 20$  °С)

Fig. 3. Dynamics of sorption to sulfur dioxide in the presence of compositions NaOH/N-Phl (а) та HMTA/N-Phl (б) при варіюванні  $C_A \cdot 10^4$ , mol/g: 1–0; 2–1; 3–2; 4–3; 5–4 ( $C_{SO_2}^m = 150$  mg/m<sup>3</sup>;  $m_k = 10$  g;  $d_s = 0,75$  mm;  $U = 4,2$  sm/c;  $t = 20$  °С)

Видно, що усі кінетичні криві мають однаковий профіль, який суттєво відрізняється від профілю природного флогопіту (крива 1, рис. 3). Треба зауважити, що для всіх зразків, окрім композиції ГМТА/П-Phl при  $C_{ГМТА} = 4,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г, (крива 5, рис. 3 б) вже на першій хвилині вихідна концентрація діоксиду сульфуру перевищує гранично-припустиму концентрацію (10 мг/м<sup>3</sup>) (рис. 3 а, б). Досліди показали, що модифіковані зразки набагато краще поглинають SO<sub>2</sub>; зростають показники адсорбції; збільшується час напівперетворення початкової концентрації ( $\tau_{1/2}$ ) та загальна тривалість реакції (табл. 2).

Відомо [20], що на форму знаходження ГМТА впливає рН середовища. Так, при рН > 8 ГМТА перебуває переважно в молекулярній формі, при рН = 7 присутні рівні частки молекулярної та протонованої форми аміну. Збільшити частку молекулярної форми ГМТА можна завдяки додаванню NaOH.

Таблиця 2

Вплив концентрації NaOH та ГМТА на захисні, сорбційні та кінетичні параметри сорбції SO<sub>2</sub> в присутності композицій А/П-Phl (А – NaOH та ГМТА) C<sub>SO<sub>2</sub></sub><sup>in</sup> = 150 мг/м<sup>3</sup>; d<sub>3</sub> = 0,75 мм; U = 4,2 см/с; m<sub>к</sub> = 10 г; t = 20 °С

Table 2

Influx of NaOH and HMTA concentrations on absorption, sorption and kinetic parameters of SO<sub>2</sub> sorption in the presence of compositions A/N-Phl (A – NaOH та HMTA) C<sub>SO<sub>2</sub></sub><sup>in</sup> = 150 mg/m<sup>3</sup>; d<sub>g</sub> = 0,75 mm; U = 4,2 sm/c; mk = 10 g; t = 20 °С

C <sub>A</sub> · 10 <sup>4</sup> , моль/г	τ <sub>0</sub> , хв	τ <sub>ГПК</sub> , хв	Q <sub>експ</sub>		t <sub>1/2</sub> , с	k <sub>1/2</sub> · 10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>
			· 10 <sup>4</sup> , моль SO <sub>2</sub>	мг SO <sub>2</sub>		
<b>Композиція: NaOH/П-Phl</b>						
0	-	-	0,14	0,92	-	-
1,0	-	-	1,05	6,69	2400	2,88
2,0	-	-	1,31	8,41	3600	1,92
3,0	-	-	1,56	9,97	4500	1,53
4,0	-	-	1,78	11,37	4800	1,44
<b>Композиція: ГМТА/П-Phl</b>						
0	-	-	0,14	0,92	-	-
1,0	-	-	1,66	10,65	3300	2,09
2,0	-	-	1,78	11,38	4200	1,64
3,0	-	-	2,00	12,83	4800	1,44
4,0	-	10	2,84	18,17	7800	0,88

На рис. 4 представлені динамічні криві поглинання SO<sub>2</sub> моно- і двокомпонентними композиціями, в яких носієм є природний флогопіт. Для двокомпонентної композиції NaOH-ГМТА/П-Phl (крива 4, рис. 5) при C<sub>NaOH</sub> = C<sub>ГМТА</sub> = 2 · 10<sup>-4</sup> моль/г з'являється ділянка, на якій відбувається повне поглинання діоксиду сульфуру (τ<sub>0</sub> = 60 хв.), а кількість адсорбованого SO<sub>2</sub> набагато більша ніж у випадку монокомпонентних композицій (NaOH/П-Phl і ГМТА/П-Phl) з такою ж концентрацією компонентів (табл. 3).

Для двокомпонентної композиції NaOH-ГМТА/П-Phl з урахуванням τ<sub>ГПК</sub> нами розрахований коефіцієнт синергізму K<sub>s</sub>, як відношення значення τ<sub>ГПК</sub> для двокомпонентної композиції до суми цих показників для відповідних монокомпонентних композицій.

Так, за умови сумісної дії у складі композицій NaOH-ГМТА/П-Phl спостерігається синергетичний ефект (K<sub>s</sub> = 9) (табл. 3), який супроводжується збільшенням τ<sub>ГПК</sub>, τ<sub>1/2</sub> та Q<sub>досл</sub>.

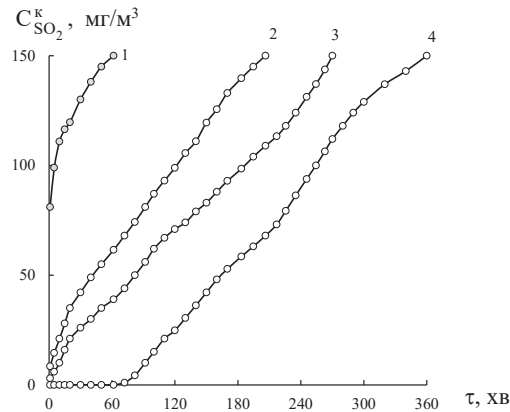


Рис. 4. Динаміка сорбції діоксиду сульфуру у присутності композицій:  
 1 – П-Phl ; 2 – NaOH/П-Phl ; 3 – ГМТА/П-Phl ; 4 –NaOH+ГМТА/П-Phl  
 $C_{\text{NaOH}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г;  $C_{\text{ГМТА}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г;  $C_{\text{NaOH+ГМТА}} = 4,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г

Fig. 4. Dynamics of sorption to sulfur dioxide in the presence of compositions:  
 1 – N-Phl ; 2 – NaOH/N-Phl ; 3 – HMTA/N-Phl ; 4 – NaOH+HMTA/N-Phl  
 $C_{\text{NaOH}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$  mol/g;  $C_{\text{HMTA}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$  mol/g;  $C_{\text{NaOH+HMTA}} = 4,0 \cdot 10^{-4}$  mol/g

Таблиця 3

**Захисні, сорбційні та кінетичні параметри сорбції SO<sub>2</sub> у присутності моно- та двокомпонентних композицій на основі природного флогопіту**  
 $C_{\text{NaOH}} = C_{\text{ГМТА}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г;  $C_{\text{NaOH}} + C_{\text{ГМТА}} = 4,0 \cdot 10^{-4}$  моль/г

Table 3

**Protective, sorption and kinetic parameters of SO<sub>2</sub> sorption in the presence of mono- and two-component compositions based on natural phlogopite**  
 $C_{\text{NaOH}} = C_{\text{HMTA}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$  mol/g;  $C_{\text{NaOH}} + C_{\text{HMTA}} = 4,0 \cdot 10^{-4}$  mol/g

Система	$t_0^*$ , ХВ.	$t_{\text{ГПК}}^*$ , ХВ.	$Q_{\text{досл}} \cdot 10^4$ , моль SO <sub>2</sub>	$t_{1/2}$ , с	$k_{1/2} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K_s^*$
П-Phl	-	-	0,14	-	-	-
NaOH/П-Phl	-	-	1,78	4800	1,44	-
ГМТА/П-Phl	-	10	2,84	7800	0,88	-
NaOH-ГМТА/П-Phl	60	90	4,66	12900	0,53	9

$K_s^*$  – коефіцієнт синергізму

Отже, виявлено, що однокомпонентні композиції на основі NaOH і ГМТА, закріплені на природному флогопіті поглинають діоксид сульфуру, але за умови їх сумісної дії при певному співвідношенні компонентів спостерігається синергетичний ефект, який проявляється у збільшенні часу захисної дії та адсорбційної ємності композицій.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кузнецов И.Е., Троицкая Т.М. Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами химических предприятий. М.: Химия, 1979.– 344 с.
2. Смола В.И., Кельцев Н.В. Защита атмосферы от двуокиси серы. М.: Металлургия, 1976.– 256 с.
3. Хома Р.Є. Кислотно-основна взаємодія та сульфоокиснення при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів. Дис. ... докт. хім. наук: 02.00.01. 2019, Київ.– 427 с.
4. Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И. Использование результатов исследований трёхкомпонентных систем  $\text{SO}_2$ -Am- $\text{H}_2\text{O}$  для решения задач по очистке воздуха от  $\text{SO}_2$  // Вісник ОНУ. Хімія.– 2003. – Т. 8, № 8. – С. 169–179.
5. Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И. Обобщение результатов исследований взаимодействий в трехкомпонентных системах  $\text{SO}_2$ -Am-растворитель // Вісник ОНУ. Хімія.– 2006. – Т. 11, № 4–5. – С. 6–34.
6. Гавриленко М.И., Сохраненко Г.П., Литвиненко Н.В. Взаимодействие в трехкомпонентной системе  $\text{SO}_2$ - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  при  $5^\circ\text{C}$  // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол.– 2001. – Т. 44, № 4. – С. 115–116.
7. Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И., Мишарина Н.А. Изучение систем  $\text{SO}_2$ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{SO}_2$ - $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при температуре  $15^\circ\text{C}$  // Вопросы химии и химической технологии.– 2004.– № 1. – С. 43–46.
8. Эннан А.А., Гавриленко М.И., Никитин В.И., Курандо С.В. Исследование абсорбции диоксида серы растворами гексаметилентетрамина, содержащими глицерин в эрлифтном аппарате // Журнал прикладной химии.– 1993. – Т. 66, № 10. – С. 2383–2385.
9. Патент України на корисну модель UA19097, МПК B01J 10/00. Газорідний апарат / Іваниця В.О., Ракитська Т.Л., Гавриленко М.І., Шилов В.І., Баранов О.О., Менчук В.В.– № u200507637; заявл. 01.08.2005, опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12.
10. Takeuchi H., Yamanaka Y. Simultaneous absorption of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_2$  in aqueous solutions of  $\text{NaOH}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.– 1978. – Vol. 17, N4. – P. 389–393. <https://doi.org/10.1021/i260068a002>
11. Zhang J., Zhang R., Chen X., Tong M., Kang W., Guo S., Zhou Y., Lu J. Simultaneous removal of  $\text{NO}$  and  $\text{SO}_2$  from flue gas by ozone oxidation and  $\text{NaOH}$  absorption // Ind. Eng. Chem. Res.– 2014. – Vol. 53, N15. – P. 6450–6456. <https://doi.org/10.1021/ie403423p>
12. Dahlan I., Lee K. T., Kamaruddin A. H., Mohamed A. R. Analysis of  $\text{SO}_2$  sorption capacity of rice husk ash (RHA)/ $\text{CaO}/\text{NaOH}$  sorbents using response surface methodology (RSM): untreated and pretreated RHA // Environ. Sci. Technol.– 2008. – Vol. 42, N5. – P. 1499–1504. <https://doi.org/10.1021/es702232k>
13. Патент України на корисну модель UA89791, МПК B01J 23/72. Хемосорбент для очищення повітря від діоксиду сірки / Ракитська Т.Л., Кюсе Т.О., Каменева О.В.– № u201315132; заявл. 24.12.2013, опубл. 25.04.2014. Бюл. № 8.
14. Патент України на корисну модель UA133699, МПК B01J 23/02. Хемосорбент для очищення повітря від діоксиду сірки / Ракитська Т.Л., Кюсе Т.О., Назар А.П.– № u201808571; заявл. 08.08.2018, опубл. 25.04.2019. Бюл. № 8.
15. Nazar A., Rakitskaya T., Kiose T. Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen // Chem. J. Moldova.– 2022. – Vol. 17, N1. – P. 47–55. <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.927>
16. Aldega L., Cuadros J., Laurora A., Rossi A. Weathering of phlogopite to beidellite in a karstic environment // Am. J. Sci.– 2009. – Vol. 309, N8. – P. 689–710. <https://doi.org/10.2475/08.2009.03>
17. Chmielarz L., Kowalczyk A., Michalik M. Acid-activated vermiculites and phlogophites as catalysts for the  $\text{DeNO}_x$  process // Appl. Clay Sci.– 2020. – Vol. 49. – P. 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.04.020>
18. Ракитська Т.Л., Підмазко А.С., Паскалова С.І. Низькотемпературний розклад мікроконцентрацій озону нанесеним на силікагель гексаметилентетраміном // Вісник ОНУ. Хімія.– 2002. – Т. 6, № 5–6.– С. 90–97.

Стаття надійшла до редакції 20.03.2023



**T. O. Kiose, A. P. Nazar, L. A. Raskola**

I. I. Mechnikov Odesa National University, st. Dvoryanska, 2, Odesa, Ukraine, 65082,

E-mail: kiose@onu.edu.ua

## CHEMOSORPTION COMPOSITIONS BASED ON PHLOGOPITE FOR LOW-TEMPERATURE AIR PURIFICATION FROM SULFUR DIOXIDE

It is known that a large amount of sulfur dioxide is released into the atmosphere during the production of sulfuric acid, the combustion of metal sulfides at non-ferrous metallurgy enterprises, during the burning of coal containing sulfur, at thermal power plants, and in many other industries. In the air of industrial companies, its concentrations often significantly exceed the maximum allowable concentration ( $10 \text{ mg/m}^3$  for the working area), despite the use of equipment for the sanitary treatment of exhaust gases. Therefore, there is a need to develop highly effective personal protection equipment of workers' respiratory organs against sulfur dioxide in the form of respirators or gas masks. For their production, it is necessary to create cheap, affordable and reliable sorbents. A large number of methods for cleaning air and exhaust gases from sulfur dioxide are known. Among them, a special place is occupied by methods based on the use of nitrogen-containing bases, for example, urea, mono-, di-, and triethanolamines, hydrazine, hydroxylamine, and hexamethylene tetramine (HMTA). Therefore, the use of aqueous solutions of nitrogen-containing bases as active components of sulfur dioxide chemisorbents is quite promising. However, their use in respiratory personal protection equipment, which would work according to the principle of using the absorption process, is quite difficult. Therefore, we made an attempt to impregnate a porous medium, as natural phlogopite, with aqueous solutions of HMTA and NaOH. It was determined using X-ray phase analysis, that natural phlogopite, in addition to the main phlogopite phase, contains various impurities, such as diopside, vermiculite, clinocllore, and cordierite. To establish the type of adsorption, the adsorption and desorption of sulfur dioxide by natural phlogopite was studied. It has been proven that sulfur dioxide is weakly bound to the surface of natural phlogopite, that is, its physical adsorption mainly occurs. The perspective of using natural and chemically modified phlogopite for chemisorption neutralization of sulfur dioxide, provided its low concentration ( $150 \text{ mg/m}^3$ ) in the air, is shown. It was established that monocomponent compositions based on NaOH and HMTA fixed on natural phlogopite absorb sulfur dioxide, but under the condition of their combined action at a certain ratio of components, a synergistic effect is observed, which is manifested in an increase in the time of the protective effect and adsorption capacity of the compositions.

**Keywords:** sulfur dioxide, hexamethylenetetramine, sodium hydroxide, time of protective action, synergistic effect.

## REFERENCES

1. Kuznecov I.E., Troickaja T.M. *Zashhita vozdušnogo bassejna ot zagrijaznenija vrednymi veshhestvami himicheskikh predpriyatij*. Himija, Moscow, 1979, 344 p. (in Russian)
2. Smola V.I., Kel'cev N.V. *Zashhita atmosfery ot dvoukisi sery*. Metallurgija, Moscow, 1976, 256 p. (in Russian)
3. Khoma R.E. *Kislотно-osnovna vzaemodija ta sul'fookisnennja pri hemosorbicii oksidu sul'furu (IV) vodnimi rozchinami alkilaminiv*. Diss. dokt. him. nauk. Kyiv, 2019. 427 p. (in Ukrainian)
4. Sohranenکو G.P., Gavrilenko M.I. *Ispol'zovanie rezul'tatov issledovanij trjohkomponentnyh sistem  $\text{SO}_2$ -Am- $\text{H}_2\text{O}$  dlja reshenija zadach po ochistke vozduha ot  $\text{SO}_2$* . Visn. Odes. nac. univ., Him., 2003, vol. 8, no 8, pp. 169–179. (in Russian)
5. Sohranenکو G.P., Gavrilenko M.I. *Obobshhenie rezul'tatov issledovanij vzaimodejstvij v trehkomponentnyh sistemah  $\text{SO}_2$ -Am-rastvoritel'*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2006, vol. 11, no 4–5, pp. 6–34. (in Russian)
6. Gavrilenko M.I., Sohranenکو G.P., Litvinenko N.V. *Vzaimodejstvie v trehkomponentnoj sisteme  $\text{SO}_2$ - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  pri  $5^\circ\text{C}$* . Izv. VUZov, Himija i him. tehnol, 2001, vol. 44, no 4, pp. 115–116. (in Russian)

7. Sohranenکو G.P., Gavrilenko M.I., Misharina N.A. *Izuchenie sistem SO<sub>2</sub>-CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, SO<sub>2</sub>-CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH pri temperature 15°C*. Voprosy himii i himicheskoj tehnologii, 2004, no 1, pp. 43–46. (in Russian)
8. Ennan A.A., Gavrilenko M.I., Nikitin V.I., Kurando S.V. *Issledovanie absorbcii dioksida sery rastvorami geksametilentetramina, soderzhashhimi glicerin v jerlifinom apparate*. Zhurnal prikladnoj himii, 1993, vol. 66, no 10, pp. 2383–2385. (in Russian)
9. Ivancija V.O., Rakyts'ka T.L., Gavrilenko M.I., Shilov V.I., Baranov O.O., Menchuk V.V. *Gas-liquid apparatus*. Patent UA, no 19097, publ. 15.12.2006. (in Ukrainian)
10. Takeuchi H., Yamanaka Y. *Simultaneous absorption of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> in aqueous solutions of NaOH and Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1978, vol. 17, no 4, pp. 389–393. <https://doi.org/10.1021/i260068a002>
11. Zhang J., Zhang R., Chen X., Tong M., Kang W., Guo S., Zhou Y., Lu J. *Simultaneous removal of NO and SO<sub>2</sub> from flue gas by ozone oxidation and NaOH absorption*. Ind. Eng. Chem. Res., 2014, vol. 53, no 15, pp. 6450–6456. <https://doi.org/10.1021/ie403423p>
12. Dahlan I., Lee K. T., Kamaruddin A. H., Mohamed A. R. *Analysis of SO<sub>2</sub> sorption capacity of rice husk ash (RHA)/CaO/NaOH sorbents using response surface methodology (RSM): untreated and pretreated RHA*. Environ. Sci. Technol., 2008, vol. 42, no 5, pp. 1499–1504. <https://doi.org/10.1021/es702232k>
13. Rakyts'ka T.L., Kioce T.O., Kameneva O. V. *Chemisorbent for cleaning air from sulfur dioxide*. Patent UA, no 89791, publ. 25.04.2014. (in Ukrainian)
14. Rakyts'ka T.L., Kioce T.O., Nazar A.P. *Chemisorbent for cleaning air from sulfur dioxide*. Patent UA, no 133699, publ. 25.04.2019. (in Ukrainian)
15. Nazar A., Rakitskaya T., Kioce T. *Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen*. Chem. J. Moldova, 2022, vol. 17, no 1, pp. 47–55. <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.927>
16. Aldega L., Cuadros J., Laurora A., Rossi A. *Weathering of phlogopite to beidellite in a karstic environment*. Am. J. Sci., 2009, vol. 309, no 8, pp. 689–710. <https://doi.org/10.2475/08.2009.03>
17. Chmielarz L., Kowalczyk A., Michalik M. *Acid-activated vermiculites and phlogophites as catalysts for the DeNO<sub>x</sub> process*. Appl. Clay Sci., 2020, vol. 49, pp. 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.04.020>
18. Rakyts'ka T.L., Pidmazko A.S., Paskalova S.I. *Niz'kotemperaturnij rozklad mikrokoncentracij ozonu nanesenim na silikagel' geksametilentetraminom*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2002, vol. 6, no 5–6, pp. 90–97. (in Ukrainian)