

УДК 546.224-31:549.67:544.723

**Т.Л. Ракитська, Т.О. Кіусе, 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 суміш 150, 200 мг/м<sup>3</sup> та температурі 20°C. Встановлено переважно фізичний характер адсорбції SO<sub>2</sub>. 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 ХХ 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 SO<sub>2</sub> із газоповітряних сумішей природними сорбентами України (цеоліти, шаруваті алюмосилікати, базальтові туфи та дисперсні кремнеземи) за умови C<sub>SO<sub>2</sub></sub> ≥ 100 мг/м<sup>3</sup> (≥ 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 SO<sub>2</sub>, 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 °С зменшується статична активність цеолітів (цеоліт регенерується при 200-350 °С) [7-10]. Вміст SO<sub>2</sub> у газовій суміші складає 0,2-2,5 об. % (5854-71428 мг/м<sup>3</sup>), решта – N<sub>2</sub>, або N<sub>2</sub> і пари води (до 10,0 %), або N<sub>2</sub>, пари води і CO<sub>2</sub> (до 7 об. %): зі збільшенням вмісту H<sub>2</sub>O сорбція SO<sub>2</sub> зменшується [1]. Низькокремністі (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ 2-3) синтетичні цеоліти, наприклад, NaX, NaA, 5A, мають високу питому поглинальну здатність (365, 332, 220 мг/г, відповідно) [1,11], а висококремністі (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ 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  $\text{SO}_2$  при високих температурах 350-550 °С [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  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$  ( $q_{\text{ГДК}}$ ). 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  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$ , закономірним є зменшення часу захисної дії природного клиноптилоліту з появою в газовій фазі пари води (до 10 об. %) і  $\text{CO}_2$  (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  $\text{SO}_2$  [14,15]. Час захисної дії цеолітів зростає зі зменшенням вмісту  $\text{SO}_2$  у газовій суміші [15,16], однак ця залежність не носить лінійного характеру. Так, за даними [16] зі зменшенням  $C_{\text{SO}_2}$  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  $\text{SO}_2$  – від 5148 до 1470 мг/м<sup>3</sup> (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  $\text{SO}_2$  зі зменшенням його концентрації в газовій суміші.
2. *Співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .* По відношенню вмісту  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{SO}_2$ , 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 5А. 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  $\tau_{\text{ГДК}} = 180$  хв., висота шару повинна складати  $\sim 45$  см. Однак, виходячи з даних [16], отриманих щодо сорбції  $\text{SO}_2$  цеолітом типу 5А, при зміні висоти шару з 3,5 до 6,5 см і температури від  $35$  до  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а також з урахуванням протилежної дії цих характеристик на процес, значення  $\tau_{\text{ГДК}} = 50$  хв представляється нам трохи несподіваним, що може свідчити про перебіг більш складних процесів, аніж фізична адсорбція  $\text{SO}_2$ . Таким чином, захисні властивості цеолітів відносно  $\text{SO}_2$  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 складає  $0,5\text{--}4,0$  мм. У випадку [8, 14, 15] цеоліт попередньо таблетували і діаметр таблеток складає 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  $\text{SO}_2$  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  $L = 3,9$  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  $\text{SO}_2$  у повітрі  $< 15$  ГДК ( $< 150\text{ мг/м}^3$ ) – максимальної концентрації  $\text{SO}_2$ , при якій можливе застосування полегшених ЗІЗОД – респіраторів;

відсутні дані про дослідження динамічної активності інших природних сорбентів при низьких концентраціях  $\text{SO}_2$  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  $0,03$  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  $100$  і  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для адсорбції  $\text{SO}_2$  використовували зразки повітряно-сухі та гідратовані з питомим вмістом води  $0,03$  г/г.

Газоповітряну суміш (ГПС), що містить  $\text{SO}_2$  у концентрації  $150, 200\text{ мг/м}^3$ , одержували шляхом змішування потоків очищеного повітря і  $\text{SO}_2$  в змішувачі. Початкову ( $C_{\text{SO}_2}^{\text{П}}$ ) та кінцеву ( $C_{\text{SO}_2}^{\text{К}}$ ) концентрації діоксиду сірки визначали за допомогою приладу “Газоаналізатор 667ЭХО8” (“Аналітприлад”, Україна), чуливість якого –  $2\text{ мг/м}^3$ ; час встановлення концентрації не більш 60 с.

Дослідження динаміки сорбції  $\text{SO}_2$  сорбентами здійснювали в проточній за газом

Таблиця 1

Вплив умов тестування та природи цеолітів на їх час захисної дії від SO<sub>2</sub>

Цеоліт	SiO <sub>2</sub>	T, °C	Склад газової суміші	τ <sub>ГДК</sub> , хв	q <sub>ГДК</sub>	Умови тестування	Література	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
1	2	3	4	5	6	7	8	
Клинопти- лоліт (Айдаг, Азербай- джан)	5,7		SO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> (+H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> )		-	L = 10 см; ω = 0,89-2,66 л/хв.; ω <sub>с</sub> = 0,5-1,5 л/(хв.·см <sup>2</sup> ); d <sub>3</sub> = 0,5-1 мм.  Параметри реактора: d <sub>p</sub> = 1,4-1,6 см; S <sub>p</sub> = 1,77 см <sup>2</sup>	[1]	
		25	0,2 об. % SO <sub>2</sub> (5854 мг/м <sup>3</sup> = 2049 ppm)	25				
		50	0,2 об. % SO <sub>2</sub> (5854 мг/м <sup>3</sup> = 2049 ppm)	20				
		50	0,2 об. % SO <sub>2</sub> (5854 мг/м <sup>3</sup> = 2049 ppm) + 10 об.% H <sub>2</sub> O	5				
		50	0,2 об. % SO <sub>2</sub> (5854 мг/м <sup>3</sup> = 2049 ppm) + 10 об. % H <sub>2</sub> O + 7 об. % CO <sub>2</sub>	2				
Пентасил (MFI-26)	26	50	SO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>		5,4 мг	ω = 0,17 л/хв.; ω <sub>с</sub> = 0,35л/(хв.·см <sup>2</sup> ); d <sub>табл</sub> = 0,18 см.  Параметри реактора: d <sub>p</sub> = 0,78 см; S <sub>p</sub> = 0,48 см <sup>2</sup> ; H <sub>p</sub> = 13 см	[14]	
			1800 ppmv SO <sub>2</sub> (0,18 об. % = 5143 мг/м <sup>3</sup> ) + 1,5 об. % H <sub>2</sub> O + 9 об. % CO <sub>2</sub>	75				
			1800 ppmv SO <sub>2</sub> (0,18 об. % = 5143 мг/м <sup>3</sup> ) + 3,5 об. % H <sub>2</sub> O + 9 об. % CO <sub>2</sub>	60				
Морденіт (MOR - 20)	20	50	SO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + O		4,5 мг	ω = 0,17 л/хв; ω <sub>с</sub> = 0,35л/(хв.·см <sup>2</sup> ); d <sub>табл</sub> = 0,18 см.  Параметри реактора: d <sub>p</sub> = 0,78 см; H <sub>p</sub> = 13 см	[14]	
			1800 ppmv SO <sub>2</sub> (0,18 об.%; 5143 мг/м <sup>3</sup> )+ 3,5 об.% H <sub>2</sub> O + 9 об. % CO <sub>2</sub>	50				
Цеоліт типу 5A	35		SO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>		10	34,3 мг/г	L = 3,5 см; ω = 0,3 л/хв.; m <sub>ц</sub> = 2,5 г; d <sub>3</sub> = 1,16 мм;	[16]
			10000 ppm SO <sub>2</sub> (28571 мг/м <sup>3</sup> = 1 об. %)					
	70		10000 ppm SO <sub>2</sub> (28571 мг/м <sup>3</sup> = 1 об. %)	120	207,0 мг/г	L = 6,5 см; ω = 0,3 л/хв.; d <sub>3</sub> = 0,16 мм; m <sub>ц</sub> = 5,0 г		
			10000 ppm SO <sub>2</sub> (28571 мг/м <sup>3</sup> = 1 об. %)	50	86,3 мг/г	L = 6,5 см; ω = 0,3 л/хв.; d <sub>3</sub> = 1,16 мм; m <sub>ц</sub> = 5,0 г		
			7500 ppm SO <sub>2</sub> (21429 мг/м <sup>3</sup> = 0,75 об. %)	80	102,8 мг/г			
			5000 ppm SO <sub>2</sub> (14285 мг/м <sup>3</sup> = 0,50 об. %)	120	102,9 мг/г			
2000 ppm SO <sub>2</sub> (5714 мг/м <sup>3</sup> = 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 <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub>	65	50,14 мг	ω=0,15 л/хв.; ω <sub>s</sub> =0,19л/(хв.·см <sup>2</sup> ); d <sub>табл</sub> = 0,18 см;  Параметри реактора: d <sub>p</sub> = 1 см; S <sub>p</sub> = 0,79 см <sup>2</sup> ; H <sub>p</sub> = 9 см	[15]
Пентасил MFI-43 (H-ZSM-5)	43		1800 ppmv SO <sub>2</sub> (0,18 об. % = 5143 мг/м <sup>3</sup> ) + 5 об. % H <sub>2</sub> O	50	38,57 мг		
MFI-150 (H-ZSM-5)	150			32	24,69 мг		
MFI-150 (H-ZSM-5)	20	50	C <sub>SO<sub>2</sub></sub> , мг/м <sup>3</sup> : 5141,0 (1800 ppm; 0,2 об.%)				
			C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , 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 <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , об. %: 5,0				
			C <sub>SO<sub>2</sub></sub> , мг/м <sup>3</sup> (ppm) (об.%):				
			5143,0 (1800) (0,2)	60	46,29 мг		
			2714,0 (950) (0,1)	75	57,86 мг		
			1429,0 (500) (0,05)	75	57,86 мг		
Морденіт MOR-20 (Na-морденіт)	11	50	1800 ppmv SO <sub>2</sub> (0,18 об. %; = 5143 мг/м <sup>3</sup> ) + 5 об. % H <sub>2</sub> O	120	92,57		
		100		70	54,00		
Клинопти- лоліт (Болгарія)	~ 5	14	SO <sub>2</sub> + повітря  0,34 об. % SO <sub>2</sub> (9952 мг/м <sup>3</sup> = 3483 ppm)	100	-	L = 70 см; ω = 376,8 л/хв.; ω <sub>s</sub> = 1,20 л/(хв.·см <sup>2</sup> ); u = 20 см/с d <sub>табл</sub> = 0,4 см; Параметри реактора: d <sub>p</sub> = 20 см; S <sub>p</sub> = 314 см <sup>2</sup> ;	[8]
		120	SO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>  0,32 об. % SO <sub>2</sub> (9366 мг/м <sup>3</sup> = 3278 ppm)	86	-	L = 26,8 см; ω = 0,12 л/хв.; ω <sub>s</sub> = 1,68 л/(хв.·см <sup>2</sup> ); U = 28 см/с d <sub>3</sub> = 0,5 мм; Параметри реактора: d <sub>p</sub> = 0,3 см; S <sub>p</sub> = 0,07 см <sup>2</sup> ;	
Базальтови й туф (БТ(1))  (Ровенська обл., Україна, Полицьке II (H=50-70м)	4,2-5,3	15-20	100 мг/м <sup>3</sup> SO <sub>2</sub> (35 ppm = 3,4·10 <sup>-3</sup> об. %) + 6-10 % H <sub>2</sub> O + повітря	60	0,6 мг/г	L = 3,9 см; ω = 1л/хв.; ω <sub>s</sub> =0,25л/(хв.·см <sup>2</sup> ); U = 4,2 см/с d <sub>3</sub> = 0,5-1,0 мм; m <sub>c</sub> =10,0 г Параметри реактора: d <sub>p</sub> = 2,25 см; S <sub>p</sub> = 3,97см <sup>2</sup>	[5]

Умовні позначення до табл.1: L – висота шару, см; ω – об’ємна витрата газового потоку, л/хв.; ω<sub>s</sub> – швидкість газового потоку, л/(хв.·см<sup>2</sup>); U – лінійна швидкість газового потоку, см/с; d<sub>3</sub> – середній діаметр зерен, мм; m<sub>c</sub> – маса сорбенту, г; d<sub>p</sub> – діаметр реактора, см; τ<sub>ГДК</sub> – час захисної дії, хв.; q<sub>ГДК</sub> – питома кількість поглиненого SO<sub>2</sub> 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-СЛІ-ПС	Закарпатська обл., Сокирниця
2	Клиноптилоліт, гідратований (03)	П-СЛІ-03	
3	Морденіт, ПС	П-MOR-ПС	Закарпатська обл., Липча
4	Бентоніт, ПС	П-Bent(D)-ПС	Черкаська обл., Дашуківське
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., Полицьке II 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 <sub>2</sub> O-Тр-ПС	
15	Трепел, попереднє кип'ятіння в дистильованій воді протягом 1 години; гідратований	H <sub>2</sub> 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	Зікеєвський кар'єр, Нижній Новгород, Росія

термостатованій 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 SO<sub>2</sub> повітряно-сухими зразками природних сорбентів за умови C<sub>SO<sub>2</sub></sub><sup>n</sup> = 150 мг/м<sup>3</sup> представлені на рис. 1 в координатах C<sub>SO<sub>2</sub></sub><sup>k</sup> - τ. Треба звернути увагу на те, що всі криві, крім П-СЛІ-ПС, виходять з початку координат; деякий час C<sub>SO<sub>2</sub></sub><sup>k</sup> = 0, а потім кінцева концентрація діоксиду сірки поступово зростає та досягає вихідну. Відрізок часу, впродовж якого на динамічній кривій поглинання C<sub>SO<sub>2</sub></sub><sup>k</sup> = 0, характеризує захисні властивості

сорбенту, τ<sub>0</sub> – час захисної дії. Як правило, після проскоку SO<sub>2</sub> дуже швидко досягається його гранично-допустима концентрація (ГДК<sub>SO<sub>2</sub></sub> = 10 мг/м<sup>3</sup>), тому τ<sub>0</sub> ≈ τ<sub>ГДК</sub>. Із даних рис. 1 видно, що зразок трепелу ТЗК-М-ВС має найкращі показники, а саме τ<sub>0</sub> = 190 хв. Найгірші адсорбційні характеристики показав клиноптилоліт (П-СЛІ-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 SO<sub>2</sub>

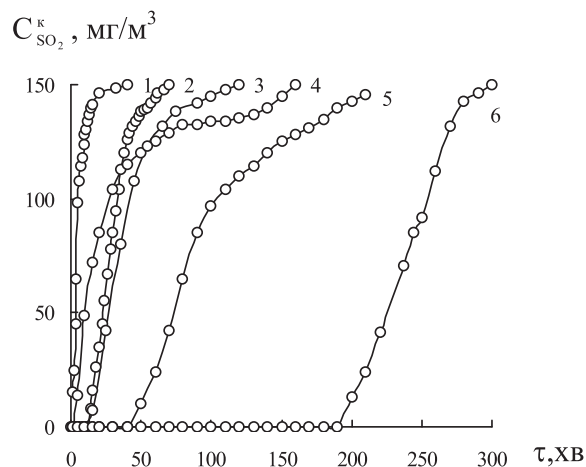


Рис.1. Динаміка адсорбції діоксиду сірки повітряно-сухими (ПС) зразками природних сорбентів різного мінералогічного складу:

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  $C_{SO_2}^п = 150$  мг/м<sup>3</sup> та адсорбції-десорбції при  $C_{SO_2}^п = 200$  мг/м<sup>3</sup> 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  $\tau_0$  встановлено для ТЗК-М-ПС та П-БТ(1)\*-ПС.

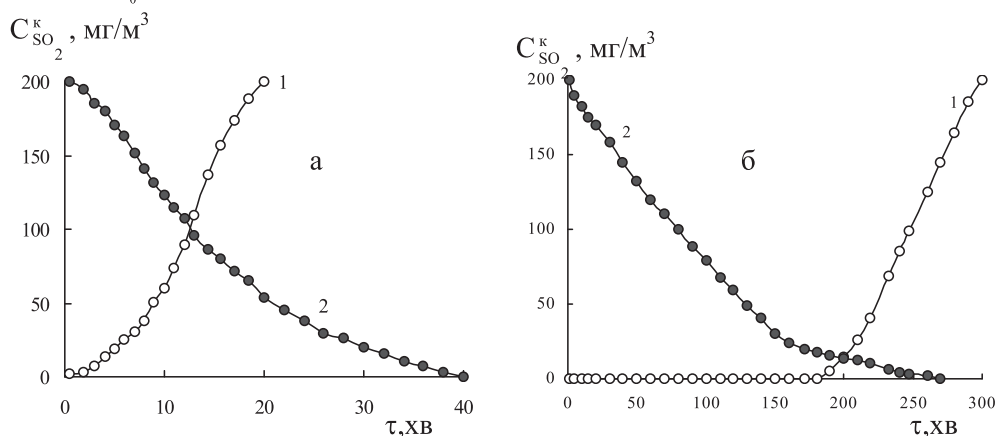


Рис.2. Динаміка адсорбції (1) і десорбції (2) діоксиду сірки повітряно-сухими зразками клиноптилоліту (рис. 2 а) та трепелу ТЗК-М (рис. 2б)

Таблиця 3

**Адсорбційні та захисні властивості природних сорбентів**

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

$C_{SO_2}^n$ , мг/м <sup>3</sup>	$\tau_{гдк}$ , хв	$Q_{експ}$ 10 <sup>4</sup> , моль SO <sub>2</sub>	$Q_{експ}$ , мг SO <sub>2</sub>	q, мг/г
П-СЛІ-ПС	-	0,088	0,56	0,06
П-СЛІ-03	-	0,136	0,87	0,09
П-МОР-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 <sub>2</sub> O-Тр-ПС	16	0,758	4,85	0,49
H <sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, але деяка кількість SO<sub>2</sub> утримується адсорбентами і величина  $\Delta Q$  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<sub>2</sub> 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	$\tau_{гдк}$ , хв	$Q_{експ}$ 10 <sup>4</sup> , моль SO <sub>2</sub>		$Q_{експ}$ , мг SO <sub>2</sub>		$\Delta Q^*$ , мг
		адсорбція	десорбція	адсорбція	десорбція	
П-СЛІ-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

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



Покращення поглинальних властивостей природних сорбентів відносно  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$  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. Кіосе, 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  $\text{SO}_2$  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. Tsibranska 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  $\text{SO}_2$  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., Кіосе 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., Кіосе 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](mailto: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/м<sup>3</sup> и температуре 20 °С. Установлен преимущественно физический характер адсорбции SO<sub>2</sub>. Полученные результаты о поглотительной емкости сорбентов сопоставлены с литературными данными.

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

**T. L. Rakyt's'ka, 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](mailto: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/m<sup>3</sup> and at the temperature of 20 °C has been studied. The SO<sub>2</sub> 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.