

УДК 543.514: 542.743.1

Р. М. Длубовский, В. Н. Шевченко, А. И. Иоргов

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
Научно-исследовательский институт физики,
ул. Пастера, 27, Одесса, 65082, Украина

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ИОНИТОВОЙ ПРОТИВОГАЗОВОЙ ШИХТЫ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА И АММИАКА

В равновесных и динамических условиях исследована сорбция сероводорода макропористым сульфокатионитом КУ-23-15/100 в медной форме, содержащим аммиак в виде медноаммиачного комплекса. Изучено влияние на этот процесс температуры, наличия кислорода и паров воды, а также обсужден возможный механизм связывания молекул сероводорода активными центрами. По результатам исследований предложен оптимальный состав ионитовой индикаторной противогазовой шихты для поглощения сероводорода и аммиака в противогазовых коробках марки «КД».

Ключевые слова: сорбция, сероводород, аммиак, шихта.

В настоящее время в качестве шихты для снаряжения фильтрующе-поглощающих противогазовых коробок марки «КД» [1], предназначенных для защиты органов дыхания человека от воздействия сероводорода и аммиака, используется активный уголь, импрегнированный солями металлов.

Перспективными адсорбентами для улавливания данных газов являются синтетические иониты, которые нашли применение в промышленной санитарной очистке отходящих газов химических производств [2], и в фильтрах подготовки газовых проб в аналитическом приборостроении [3].

На основе ионитов разработана индикаторная противогазовая шихта для поглощения аммиака и аминов [4], которая представляет собой макропористый сульфокатионит марки КУ-23-15/100, содержащий 8 мас % катионов меди. По величине динамической сорбционной емкости по аммиаку она существенно превосходит угольную, однако, уступает последней при поглощении сероводорода, что не дает возможности произвести её полноценную замену при использовании в коробках марки «КД».

Целью настоящей работы является оптимизация состава ионитовой шихты для повышения ее динамической сорбционной емкости по сероводороду до уровня, превышающего соответствующий показатель угольной.

Одним из возможных способов интенсификации процесса улавливания сероводорода пористыми адсорбентами в практике промышленной газоочистки является введение в очищаемый воздух небольшого количества аммиака являющегося катализатором окисления [5]. Однако, такой технический прием при использовании адсорбентов в составе шихты для средств индивидуальной защиты органов дыхания неприемлем, поэтому было предложено использование связанного аммиака, вводимого в структуру шихты в виде медноаммиачного комплекса состава $R_2-Cu(NH_3)_n$, где

R — сульфостирольная матрица катионита, n — количество молекул аммиака, координируемое катионом меди. Необходимо отметить, что число n должно быть таким, чтобы обеспечивать следующие требования, предъявляемые к шихте:

- введенный аммиак должен быть надежно связан и отсутствовать в очищаемом воздухе;
- динамическая сорбционная емкость по аммиаку и сероводороду должна быть больше, чем у существующей угольной.

В рамках работы проводились исследования влияния модифицирующей добавки (NH_3) на сорбционные характеристики шихты по сероводороду, а также влияние температуры, кислорода и паров воды на процесс поглощения сероводорода шихтой оптимизированного состава.

Образцы ионитовой противогазовой шихты с различным содержанием аммиака получали путем обработки в статических условиях сульфокатионита КУ-23-15/100, содержащего 8 мас % катионов меди, водными растворами аммиака различной концентрации в течение 1 часа в емкости с мешалкой. Далее проводилась сушка на воздухе при температуре 298 К до остаточного содержания влаги 20 мас %. Количество аммиака в шихте определялось по разнице его содержания в водном растворе до и после обработки по результатам титрования 0,1 М раствором HCl. Динамическая сорбционная емкость шихты по сероводороду и аммиаку определялась с помощью лабораторной динамической установки принципиальная схема, которой приведена на рисунке 1.

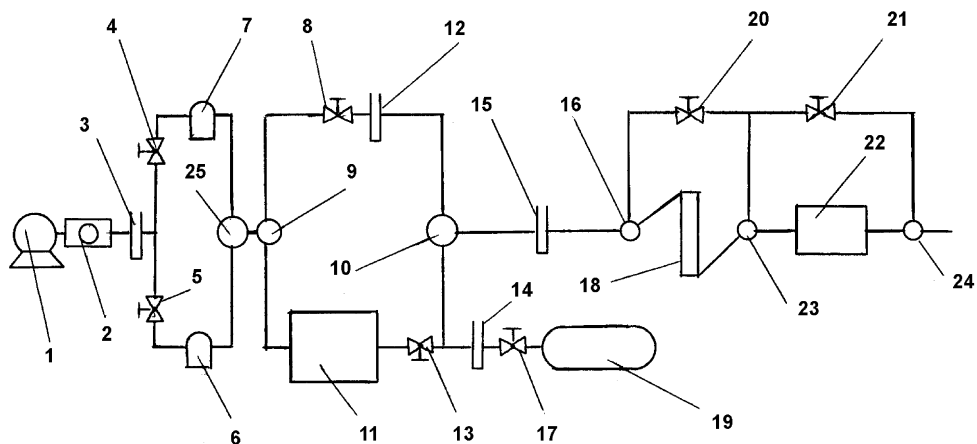


Рис. 1. Принципиальная схема динамической установки:

- 1 — побудитель расхода; 2 — стабилизатор расхода; 3, 12, 14, 15 — расходомеры; 4, 5, 8, 13, 17, 20, 21 — вентили регулировочные; 6 — увлажнитель воздуха; 7 — осушитель воздуха; 9 — гигрометр; 10, 25 — смесители; 11 — генератор газовых смесей; 16, 23, 24 — двухходовые краны; 18 — фильтр с адсорбентом; 19 — баллон с газом; 22 — газовый сенсор

Образцы шихты помещались в специальную колонку из прозрачной пластмассы диаметром 20 мм. Высота слоя составляла 40 мм, температура 298 К, концентрация сероводорода (аммиака) в газоздушных смесях (ГВС) поддерживалась на уровне $2 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$, объемная скорость пропускания ГВС была равна 95 мин^{-1} , что соответствует условиям эксплуатации противогазовых коробок. Относительная влажность ГВС поддерживалась на уровне 50 % и определялась при помощи пьезосорбционного гигрометра «Волна-5». Измерение содержания аммиака и сероводорода на входе и выходе колонки осуществлялось по известным методикам [6]. В тех же условиях проводились испытания угольной шихты. Динамическая сорбционная емкость, выраженная в $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$, определялась как отношение количества поглощенного газа за период до момента появления сероводорода (аммиака) за слоем сорбента к его общей массе. Результаты исследования влияния содержания модифицирующей добавки на величину динамической сорбционной емкости шихты по сероводороду и аммиаку приведены на рисунке 2.

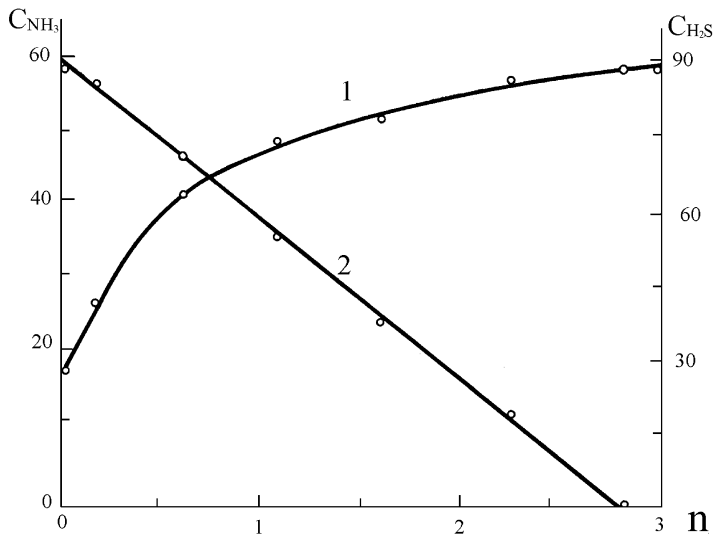


Рис. 2. Зависимость динамической сорбционной емкости ионитовой шихты по сероводороду (1) и аммиаку (2) от состава аминоксидной шихты:

C_{H_2S} — емкость по сероводороду ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$), C_{NH_3} — емкость по аммиаку ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$), n — мольное отношение аммиака и меди

Как видно из рисунка оптимальное соотношение аммиака и меди должно быть равно 0,8. При этом условии динамическая сорбционная емкость ионитовой шихты по сероводороду превышает аналогичный показатель угольной в 1,3 раза, а по аммиаку в 1,5 раза.

Характер влияния наличия кислорода и паров воды на процесс поглощения сероводорода шихтой оптимизированного состава исследовался в статическом режиме с помощью адсорбционной вакуумной установки с пружинными кварцевыми весами типа Мак-Бена-Бакра [7]. Образцы ших-

ты помещали в установку, состоящую из четырех секций и выдерживали до постоянной массы, которая достигалась в результате установления сорбционного равновесия при 293 К и остаточном давлении 0,133 Па. Измерения проводили при помощи катетометра марки В-630.

В первой секции к образцам шихты постадийно подавался чистый осушенный сероводород. Во второй секции сначала подавался осушенный кислород (20 об %), затем после установления сорбционного равновесия постадийно — осушенный сероводород. В третью секцию вначале подавались пары воды до установления сорбционного равновесия при значении относительного давления ($p / p_s = 0,5$), затем постадийно — сероводород. В четвертую секцию вначале — пары воды ($p / p_s = 0,5$), затем — кислород (20 об %) и затем после установления сорбционного равновесия постадийно — сероводород. Результаты исследования влияния кислорода и паров воды на процесс поглощения сероводорода шихтой приведены на рисунке 3.

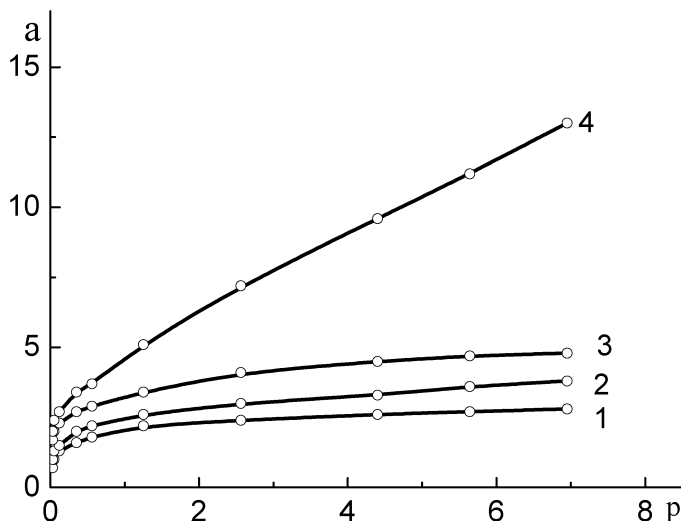


Рис. 3. Изотермы сорбции сероводорода ионитовой противогазовой шихтой из газовых смесей различного состава:

1 — H_2S ; 2 — $H_2S + O_2$; 3 — $H_2S + H_2O$; 4 — $H_2S + O_2 + H_2O$,
 a — адсорбция ($ммоль \cdot г^{-1}$), p — давление (кПа)

В зависимости от состава газовой фазы процесс связывания сероводорода на внешней и внутренней поверхности гранул адсорбента можно свести к протеканию следующих химических реакций:



где R — сульфостирольная матрица ионита.

При отсутствии кислорода в газовой фазе, реализуются только реакции 1 и 2 (кривая 1). Добавка кислорода (кривая 2) приводит к увеличению адсорбции за счет протекания реакций 3 и 4. Наличие в системе паров воды, (кривые 3 и 4), резко интенсифицирует протекания всех реакций, что связано с увеличением доступности реакционноспособных активных центров адсорбента за счет набухания его гранул, кроме того вода, находящаяся в фазе ионита в качестве гидратных оболочек и в виде так называемой «свободной воды» [8], является промежуточной диффузионной средой, способствующей протеканию окислительных и обменных процессов между газовой и твердой фазами. Роль аммиака, находящегося в составе аминокомплекса меди не ограничивается только участием в реакции 2, кроме этого он, очевидно, связывает серную кислоту, образующуюся по реакции 4, подавляя, таким образом, возможный обратный процесс образования сероводорода при взаимодействии ее с сульфидами, образующимися по реакциям 1 и 2.

Влияние температуры на процесс поглощения сероводорода шихтой оптимизированного состава в интервале значений от 320 К до 190 К изучалось с помощью динамической установки, указанной ранее. Колонку с адсорбентом диаметром 15 мм и газоздушную смесь, с содержанием сероводорода $2 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$, охлаждали при помощи паров жидкого азота в специальном термостате [9]. Воздух, используемый для приготовления ГВС, осушался путем пропускания его через патрон с силикагелем. Для каждого значения температуры соответствующего точкам на кривой, приведенной на рисунке 4, определялась величина динамической сорбционной емкости.

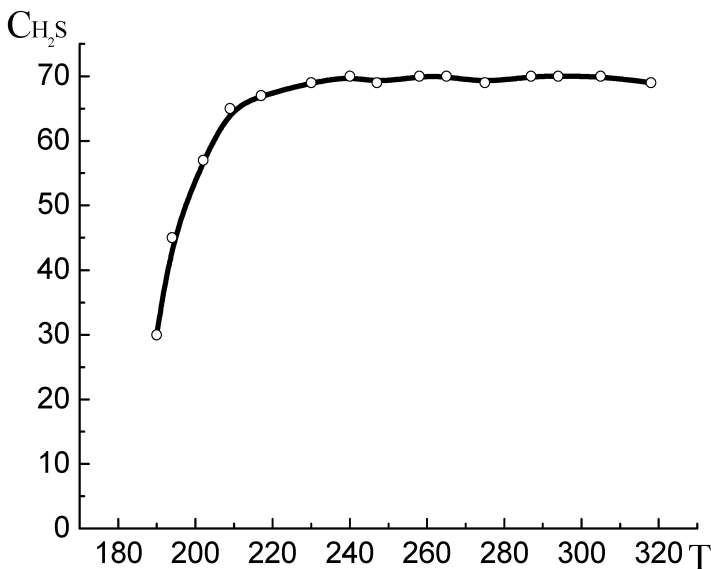


Рис. 4. Зависимость динамической сорбционной емкости ионитовой шихты по сероводороду от температуры:

C_{H_2S} — емкость по сероводороду (мг·г⁻¹), T — температура (К)

Как видно из рисунка, в интервале от 320 К до 220 К температура существенного влияния на поглощение сероводорода не оказывает. При дальнейшем понижении температуры происходит резкое снижение динамической сорбционной емкости, что на наш взгляд может быть связано с ухудшением доступности активных центров внутри гранул шихты ввиду изменения состояния воды находящейся в капиллярах. Хотя с практической точки зрения это существенного значения не имеет, так как нижний температурный предел эксплуатации противогазов находится значительно выше.

Величина относительной влажности ГВС (исследования проводились в интервале значений от 10 до 95 %), практически не влияет на процесс поглощения сероводорода шихтой оптимизированного состава, что свидетельствует о том, что для реализации всех механизмов его связывания достаточно того количества воды, которое находится в фазе ионита.

Технические характеристики ионитовой шихты для поглощения сероводорода и аммиака приведены в таблице.

Таблица

Характеристики шихты

Диаметр гранул, мм	Насыпная масса, г·см ⁻³	Влажность, мас %	Содержание ионов меди, мас %	Содержание аммиака, мг·г ⁻¹	Динамическая сорбционная емкость, мг·г ⁻¹ (не менее)	
					по H ₂ S	по NH ₃
0,5–1,0	0,5–0,6	20	8	15	60	40

Еще одним преимуществом ионитовой шихты по сравнению с угольной является послойное изменение цвета гранул при поглощении газов. По мере насыщения сероводородом шихта изменяет свой первоначальный голубой цвет на черный, а при насыщении аммиаком на темно-синий, что делает возможным визуальный контроль степени отработки адсорбента в корпусе противогазовой коробки из прозрачного ударопрочного пластика.

ВЫВОДЫ

1. Введение в состав активных центров ионитовой шихты молекул аммиака приводит к увеличению динамической сорбционной емкости по сероводороду.
2. Наличие паров воды и кислорода интенсифицирует процессы поглощения сероводорода.
3. Изменение температуры в интервале от 320 К до 220 К и относительной влажности ГВС в интервале от 10 до 95 % не оказывает существенного влияния на величину динамической сорбционной емкости.
4. Благодаря изменению цвета гранул ионитовой шихты в процессе поглощения сероводорода и аммиака имеется возможность визуального контроля степени отработки противогазовых коробок.

Список литературы

1. *Промышленные* противогазы и респираторы. Каталог. — Черкассы: ОНИИТЭХИМ, 1974. — 64 с.
2. *Аширов А.* Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. — Л.: Химия, 1983. — 295 с.
3. *Кац Б. М., Длубовский Р. М., Шевченко В. Н.* Индикаторные фильтры для газовых сенсоров // Сенсорная электроника и микросистемные технологии. — 2006. №3. — С. 101–112.
4. *Кац Б. М., Олонцев В. Ф., Вихлянцев А. В.* Ионитовый фильтрующий противогаз с визуальной индикацией степени отработки шихты // Гигиена труда и профессиональные заболевания. — 1983. — № 7. — С. 55–56.
5. *Родионов А. И., Клушин В. Н., Торочешников Н. С.* Техника защиты окружающей среды. — М.: Химия, 1989. — 512 с.
6. *Муравьева С. И., Буковский М. И., Прохорова Е. К.* Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. — М.: Химия, 1991. — 368 с.
7. *Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии* / Под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга. — М.: Изд-во МГУ, 1973. — 448 с.
8. *Гантман А. И.* Основные закономерности сорбции воды полимерными ионитами // Журн. физ. химии. 1992. — Т. 66, № 7. — С. 1713–1735.
9. *Кац Б. М., Длубовский Р. М., Лазарев М. Ю.* Динамика сорбции аммиака сульфокатионитом КУ-23 при пониженных температурах // Ионный обмен и хроматография / Под ред. Г. В. Самсонова. — Л.: Наука, 1984. — С. 135–137.

Р. М. Длубовський, В. М. Шевченко, О. І. Іоргов

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Науково-дослідний інститут фізики,
вул. Пастера, 27, Одеса, 65082, Україна

ОПТИМІЗАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ ІОНІТНОЇ ПРОТИГАЗОВОЇ ШИХТИ ДЛЯ ПОГЛИНАННЯ СІРКОВОДНЯ І АМІАКУ

Резюме

Досліджена сорбція сірководню полімерним адсорбентом, який містить у складі активного центру мідноаміачний комплекс. Вивчений вплив на цей процес температури, наявності кисню і пари води. За наслідками досліджень запропонований оптимальний склад іонітної індикаторної протигазової шихти для поглинання сірководня і аміаку.

Ключові слова: сорбція, сірководень, аміак, шихта.

R. M. Dlubovski, V. N. Shevchenko, A. I. Iorgov

Odessa I. I. Mechnikov National University, Physical Research Institute,
27 Pastera St., Odessa 65082, Ukraine

THE PARAMETERS OPTIMIZATION OF IONIT GAS-MASK CHARGE FOR THE HYDROGEN SULPHIDE AND AMMONIA ADSORPTION

Summary

The hydrogen sulphide adsorptions by a polymeric adsorbent containing a copperammonia complex in composition an active center have been studied. It has been shown the influence on this process of temperature, oxygen and steams of water. As results researches optimum composition of ionit indicator gas-mask charge for absorption of the hydrogen sulphide and ammonia is offered.

Key words: adsorption, hydrogen sulphide, ammonia, charge.