

УДК 546.224-31:549.67:544.723

М. И. Гавриленко, Т. А. Киосе, Т. Л. Ракитская, О. Н. ПостолатийОдесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина**СОРБЦИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ БАЗАЛЬТОВИМ ТУФОМ,
ИМПРЕГНИРОВАННЫМ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ
ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА**

Изучен процесс сорбции диоксида серы базальтовым туфом, импрегнированным водным раствором гексаметилентетрамина (ГМТА). Определено влияние в динамических условиях концентрации ГМТА и влагосодержания хемосорбента на его поглотительную емкость. Хемосорбент может быть использован для средств индивидуальной защиты органов дыхания и малогабаритных установок для очистки воздуха от диоксида серы на предприятиях химической промышленности, цветной металлургии и тепловых электростанциях.

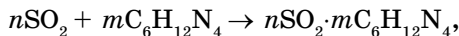
Ключевые слова: диоксид серы, гексаметилентетрамин, базальтовый туф, хемосорбция

Известно, что при производстве серной кислоты, обжиге сульфидов металлов на предприятиях цветной металлургии, при сжигании каменного угля, содержащего серу, на тепловых электростанциях и во многих других производствах в атмосферный воздух выделяется большое количество диоксида серы. В воздухе производственных помещений его концентрации часто значительно превышает предельно допустимую концентрацию (10 мг/м^3 для рабочей зоны) несмотря на использование установок санитарной очистки отходящих газов. Поэтому возникает задача разработки высокоэффективных средств индивидуальной защиты органов дыхания рабочих от SO_2 в виде респираторов либо противогазов. Для их оснащения необходимо создавать дешевые, доступные и надежные сорбенты. Решению этой задачи посвящена настоящая статья.

Известно большое количество способов очистки воздуха и отходящих газов промышленных предприятий от диоксида серы [1, 2]. Среди них особое место занимают методы, основанные на использовании азотсодержащих оснований, например гексаметилентетрамина (ГМТА), карбамида, моно-, ди- и триэтаноламинов [3, 4]. Среди перечисленных соединений особое место занимает ГМТА. Это соединение в виде водных растворов [3–6] или трёхкомпонентных систем [7] использовалось для практической реализации в абсорбционных системах газоочистки, например в эрлифтных аппаратах [7, 8].

Взаимодействие SO_2 с ГМТА изучалось в воде, 10%-ном водном растворе глицерина, этиловом и пропиловом спиртах, а также в ацетоне и бензоле при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [4]. При данной температуре в качестве твёрдых фаз реализуются соединения состава $2\text{SO}_2 \cdot \text{ГМТА} \cdot \text{Am}$ [3].

Взаимодействие ГМТА с SO_2 в водных растворах протекает в соответствии со следующим уравнением реакции:



где $n = 2, 3, 4$. Реальное значение n зависит от условий взаимодействия диоксида серы с уротропином. В этой связи, система $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$ была изучена также при 0°C , 5°C , 10°C [3]. Исследование систем при низких температурах интересно тем, что растворимость SO_2 и ГМТА с понижением температуры увеличивается и можно ожидать появления новых твердых фаз. Кроме того поглотительная ёмкость водных растворов ГМТА по отношению к SO_2 при понижении температуры увеличивается, что представляет интерес в технологическом плане.

Таким образом, использование водных раствором ГМТА, как активного компонента хемосорбентов диоксида серы, весьма перспективно. Однако их применение в индивидуальных средствах защиты органов дыхания, которые бы работали по принципу использования процесса абсорбции, весьма затруднено. Поэтому нами сделана попытка импрегнирования пористого носителя, в качестве которого использован природный базальтовый туф (П-БТ), водными растворами ГМТА.

Известно, что природные цеолиты имеют меньшую поглотительную способность при очистке газов от диоксида серы по сравнению с синтетическими [9—16]. Однако она вполне достаточна для извлечения SO_2 из отходящих газов промышленных предприятий. Кроме того они имеют значительно меньшую стоимость. Поэтому в качестве носителя хемосорбента нами использован базальтовый туф (месторождение Ровенской области), который относится к природным цеолитам, содержащим в масс. %: клиноптилолита — 35—40 и морденита, (30—40) монтморилонита, остальное — полевой шпат, кремнезем и гематит.

Базальтовый туф предварительно измельчали, отделяли фракцию 0,5—1 мм, отмывали от пыли дистиллированной водой и сушили до постоянной массы при $T = 110^\circ\text{C}$. Подготовленные таким образом образцы импрегнировали водным раствором гексаметилентетрамина заданной концентрации. Объем пропитывающего раствора должен примерно в 1,5 раза превышать суммарный объем пор носителя. Получали влажные рыхлые образцы, которые сушили при 110°C до постоянной массы. Для обеспечения необходимого влагосодержания хемосорбент увлажняли при комнатной температуре дистиллированной водой. Содержание реагентов рассчитывали на массу образца.

Тестирование образцов осуществляли в проточной по газу термостатированной при 20°C установке, в реакторе с неподвижным слоем сорбента. Размеры реактора, в котором размещался хемосорбент, дисперсность образцов и линейная скорость газовой смеси (ГВС), содержащей диоксид серы, соответствуют режиму идеального вытеснения и протеканию реакции в кинетической области. Для определения концентрации диоксида серы в ГВС был использован ацидометрический метод [14].

Исследования влияния концентрации водного раствора ГМТА ($C_{\text{ГМТА}}$), который применялся для импрегнирования природного базальтового туфа, на динамику сорбции SO_2 показало, что увеличение $C_{\text{ГМТА}}$ приводит к росту времени защитного действия слоя хемосорбента. Однако, при $C_{\text{ГМТА}} > 10\%$ масс. время защитного действия остается практически постоянным. Для условий экспериментов, которые соответствовали рис. 1, для $C_{\text{ГМТА}} = 10\%$ масс. и $C_{\text{ГМТА}} = 20\%$ масс., оно составляет около 60 мин. Время выравнивания конечной концентрации SO_2 ($C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$) с $C_{\text{SO}_2}^{\text{н}}$ увеличивается со 120 мин. до 200—210 мин. В этой связи возрастает поглотительная емкость хемосорбента (q) на 21%. При использовании раствора с $C_{\text{ГМТА}} = 20\%$ масс. — $q = 7,9$ мг/г.

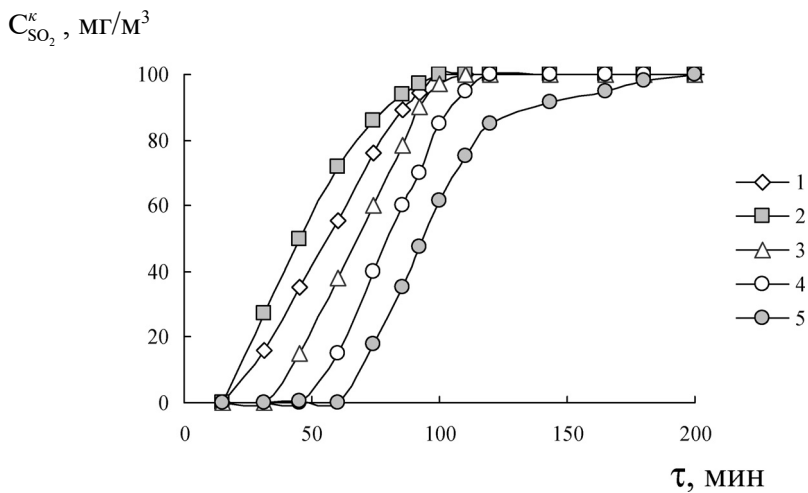


Рис. 1. Изменение $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ во времени при разной концентрации раствора ГМТА, который использовался для импрегнирования природного базальтового туфа (П-БТ), при влагосодержании хемосорбента 10% масс.

$C_{\text{ГМТА}}$, % масс.: 1—0; 2—1; 3—5; 4—10; 5—20;

$C_{\text{SO}_2}^{\text{н}} = 100$ мг/м³; $T = 20$ °С;

$d_3 = 0,75$ мм; $m_c = 10$ г; влажность ГВС $\varphi = 76$ %.

Для определения влияния влагосодержания хемосорбента на динамику сорбции SO_2 был проведен ряд экспериментов, где влагосодержание варьировали в пределах от 5 до 20 % масс., $C_{\text{ГМТА}}$ от 1 до 20 % масс. Каждый эксперимент проводился во времени вплоть до выравнивания выходной концентрации SO_2 с начальной. Некоторые полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние концентрации ГМТА в растворе для импрегнирования природного базальтового туфа и влагосодержания хемосорбента на время защитного действия слоя ($\tau_{\text{ПДК}}$) и поглонительную ёмкость (q)

$C_{\text{ГМТА}}$ (% масс.)	$\tau_{\text{ПДК}}$, мин.	q , мг/г
Влагосодержание $W=5$ % масс.		
1	40	1,1
5	50	5,6
10	70	6,5
Влагосодержание $W=10$ % масс.		
1	15	2,1
2,5	30	2,6
5	30	3,2
7,5	60	6,2
10	60	6,2
15	80	7,9
20	80	7,9
Влагосодержание $W=12,5$ % масс.		
1	15	1,3
2,5	30	3,06
5	30	3,1
7,5	45	3,4
10	45	4,8
15	45	4,8
20	45	4,8
Влагосодержание $W=15$ % масс.		
1	0	0,9
2,5	0	1,4
5	0	1,7
7,5	0	2,2
10	0	2,6
15	30	3,1
20	45	4,8

Для более наглядной интерпретации зависимости $q = f(C_{\text{ГМТА}}, W)$ построена трёхмерная графическая поверхность, приведенная на рис. 2. Эта зависимость имеет достаточно сложный характер. Из ее анализа установлено, что при $C_{\text{ГМТА}} = 10\text{--}12\%$ масс. и влагосодержании $8\text{--}10\%$ масс. наблюдается максимальная поглотительная емкость сорбента и время защитного действия сорбента ($\tau_{\text{ПДК}}$) достигает 80 мин. Увеличение влагосодержания выше 10% масс. уменьшает $\tau_{\text{ПДК}}$, а при влагосодержании более $15\text{--}20\%$ масс. $\tau_{\text{ПДК}} = 0$ (табл. 1). Это объясняется тем, что при высоком влагосодержании блокируются поры базальтового туфа, которые играют значительную роль в процессе хемосорбции.

Для практического использования изученного хемосорбента в средствах индивидуальной защиты органов дыхания человека и малогабаритных установках для очистки воздуха можно рекомендовать для импрегнирования П-БТ раствор ГМТА с $C_{\text{ГМТА}} = 10\text{--}12\%$ масс. и влагосодержание сорбента $8\text{--}10\%$ масс.

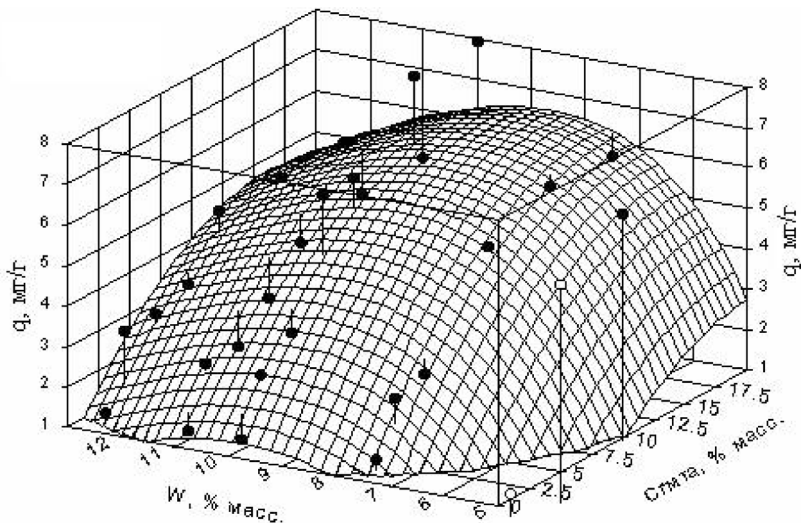


Рис. 2. Зависимость поглотительной емкости хемосорбента от концентрации ГМТА в растворе для импрегнирования природного базальтового туфа и влагосодержания

Литература

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. — С.134—155.
3. Сохраненко Г. П., Гавриленко М. И. Использование результатов исследований трёхкомпонентных систем SO_2 -Am- H_2O для решения задач по очистке воздуха от SO_2 // Вісн.Одеськ. нац. ун-ту. серія «Хімія». — 2003, — Т. 8, вип. 8, Хімія. — С. 169—179.
4. Сохраненко Г. П., Гавриленко М. И. Обобщение результатов исследований взаимодействий в трехкомпонентных системах SO_2 — Am — растворитель // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Серія «Хімія». — 2006. — Т. 11, вип. 4—5. — С. 26—34.
5. Гавриленко М. И., Сохраненко Г. П., Литвиненко Н. В. Взаимодействие в трехкомпонентной системе SO_2 - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ - H_2O при 5°C // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. — 2001. — Т. 44, № 4. — С. 115—116.
6. Сохраненко Г. П., Гавриленко М. И., Мишарина Н. А. Изучение систем SO_2 - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, SO_2 - $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при температуре 15°C . // Вопросы химии и химической технологии, — 2004, № 1. — С. 43—46.
7. Эннан А. А., Гавриленко М. И., Никитин В. И., Курандо С. В. Исследование абсорбции диоксида серы растворами гексаметилентетрамина, содержащими глицерин в эрлифтовом аппарате // Журнал прикладной химии. — 1993. — Т. 66, № 10. — С. 2383—2385.
8. Декларацийний патент на корисн. модель UA (19) 19097 B01 J 10/00. Газорідинний апарат Заявл. 01.08.2005. Опубл. 15.12.2006, бюл. № 12.
9. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филозова. — М.: Химия, 1985. — 396 с.
10. 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.
11. 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.
12. Адсорбция двуокиси серы природными цеолитами / С. А. Ануров, А. В. Кельцев, В. И. Смола, Н. С. Торочешников // Ж. физ. химии. — 1977. — Т. 51, вып. 6. — С. 1521—1522.
13. S.A Rouf., M. Eic Adsorption of SO_2 from wet mixtures on hydrophobic zeolites // Adsorption. — 1998. — Vol. 4, N 1. — P. 25—33.
14. M Mello., M. Eic. 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. Ракитська Т. Л., Киосе Т. О., Гавриленко М. І., Волкова В. Я., Мішаріна Н. О. Динаміка сорбції діоксиду сірки базальтовим туфом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Серія «Хімія». — 2006. — Т. 11, вип. 4—5. — С. 5—12.
16. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. — Изд. 2-е. — М.: Химия, 1965. — 234 с.

М. І. Гавриленко, Т. О. Кіосе, Т. Л. Ракитська, О. М. Постолатій
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії і хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

**СОРБЦІЯ ДІОКСИДУ СІРКИ БАЗАЛЬТОВИМ ТУФОМ,
ЯКИЙ ІМПРЕГНОВАНО ВОДНИМ РОЗЧИНОМ
ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМІНУ**

Резюме

Вивчено процес сорбції діоксиду сірки базальтовим туфом, який імпрегновано водним розчином гексаметилентетраміну (ГМТА). Визначено вплив у динамічних умовах концентрації ГМТА і вологовмісту хемосорбенту на його поглинальну ємність. Хемосорбент може бути використаний для засобів індивідуального захисту органів дихання і малогабаритних установок для очищення повітря від діоксиду сірки на підприємствах хімічної промисловості, кольоровій металургії і теплових електростанціях.

Ключові слова: діоксид сірки, гексаметилентетрамін, базальтовий туф, хемосорбція.

М. І. Gavrilenko, Т. А. Kiose, Т. L. Rakytskaya, О. N. Postolatiy
Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**SULFUR DIOXIDE SORPTION ON BASALT TUFF IMPREGNATED
WITH HEXAMETHYLENETETRAMINE AQUEOUS SOLUTION**

Summary

The process of sulfur dioxide sorption on basalt tuff impregnated with hexamethylenetetramine (HMTA) aqueous solution has been studied. The influence of both HMTA concentration and chemisorbent specific humidity on the sorption capacity of chemisorbent under dynamic conditions has been determined. The chemisorbent has been found to be suitable for its application in personal respiratory protective gears as well as in small-size apparatuses for air purification from sulfur dioxide at plants of chemical industry, non-ferrous metallurgy, and at thermal power stations.

Key words: sulfur dioxide, hexamethylenetetramine, basalt tuff, chemisorption.