

УДК 546.224-31:549.67:544.723

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ИОНАМИ МЕДИ(II) ПРИРОДНЫЙ КЛИНОПТИЛОЛИТ В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ

Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Каменева Е.В., Ярыч А.В., Волкова В.Я.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина.
E-mail: TLR@onu.edu.ua*

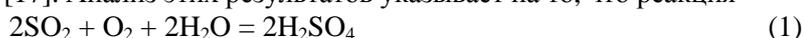
Установлены закономерности низкотемпературного окисления диоксида серы кислородом в присутствии CuX_2 ($X = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$), закреплённого на природном и предварительно активированном клиноптилолите. Показано, что образцы проявляют разное время защитного действия от SO_2 , продолжительность которого зависит от способа активирования клиноптилолита и содержания CuX_2 . Каталитическое окисление SO_2 кислородом с установлением постоянной концентрации диоксида серы на выходе из реактора осуществляется в присутствии CuCl_2 -KCl/П-Кл композиции, включающей дополнительно сокатализатор йодид-ион.

Ключевые слова: диоксид серы, окисление, клиноптилолит, активирование.

ВВЕДЕНИЕ

Природные сорбенты, главным образом, клиноптилолит и морденит, признаны эффективными при очистке отходящих газов от диоксида серы [1–4]. Однако вопрос применения цеолитов и других сорбентов для очистки воздуха от SO_2 остается актуальным и в настоящее время, о чем свидетельствуют обзорные публикации [5–7], а также поиск новых перспективных природных сорбентов диоксида серы [8–10]. Область применения сорбентов для удаления диоксида серы не ограничивается очисткой дымовых газов и других организованных выбросов. На предприятиях различных отраслей промышленности происходит загрязнение воздуха рабочей зоны неорганизованными выбросами, содержащими SO_2 в концентрациях в 10–15 раз выше ПДК (10 мг/м^3), не только в аварийных ситуациях, но и в штатной обстановке, что требует применения рабочими средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД). Количественной характеристикой защитных свойств сорбентов от SO_2 является показатель $\tau_{\text{ПДК}}$ – время, в течение которого обеспечивается очистка воздуха от SO_2 до ПДК. Кроме клиноптилолита и морденита, нами изучены защитные свойства других природных сорбентов, а именно, базальтового туфа, трепела, бентонита, добытых из разных месторождений Украины. В зависимости от природы, высоты слоя и массы сорбента, а также концентрации SO_2 и влажности газовой смеси, время защитного действия варьируется от 0 до 200 мин [10]. Защитные свойства клиноптилолита и трепела заметно повышаются при

модифицировании их гидроксидом натрия, гексаметилентетрамином, а также смесью этих реагентов [11]. Поглощение диоксида серы такими композициями осуществляется за счёт химического взаимодействия с образованием соответствующих сульфит-бисульфитных форм, которые в воздушной среде очень медленно окисляются в сульфатные соединения. В зависимости от условий и других участников реакции, диоксид серы проявляет свойства и окислителя, и восстановителя. В кислой среде для пары $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ редокс-потенциал составляет +0,179 В, а в щелочной, для пары $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ $\varphi = -0,93$ В [12], то есть диоксид серы и сульфит-ионы – достаточно эффективные восстановители и в водных растворах окисляются до серной кислоты кислородосодержащими соединениями Se(IV), Cr(IV), Br(V), $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [13–16], галогенидными комплексами меди(II) [16,17] и кислородом в присутствии меди(II) [17]. Анализ этих результатов указывает на то, что реакция



в присутствии галогенидных комплексов меди(II) осуществляется при повышенной температуре (50 °С) и $C_{\text{HCl}} > 4,0$ моль/л и применить жидкофазовый катализатор в СИЗОД невозможно. Для разрешения данной проблемы обычно осуществляют закрепление металлокомплексных соединений или сложных каталитических систем на носителях различного происхождения [18, 19].

Цель настоящей работы – установить закономерности окисления диоксида серы кислородом в присутствии меди(II), закреплённой на природном и предварительно активированном клиноптилолите.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве природного сорбента в работе использовали клиноптилолит (П-Кл) (Сокирницкое месторождение, Закарпатская обл., ТУ У 14.5-00292540.001-2001; химический состав в расчёте на оксиды, в масс. %: SiO_2 – 71,5; Al_2O_3 – 13,1; Fe_2O_3 – 0,9; TiO_2 – 0,5; CaO – 3,44; MgO – 0,68; $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ – 3,03).

Предварительно активированные образцы клиноптилолита получали следующим образом.

1. Н₂О-Кл – 10 г сорбента кипятили в 100 мл дистиллированной воды в течение одного часа, отделяли и сушили при 110 °С до постоянной массы.
2. Н-Кл-1 – 10 г сорбента кипятили в 100 мл 1М HNO_3 в течение одного часа; твёрдый остаток отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на нитрат-ионы и рН = 5; сушили при 110 °С до постоянной массы.
3. Кл-300 – 10 г сорбента сушили при 300 °С в муфельной печи в течение одного часа в воздушной среде.

Каталитические композиции получали методом импрегнирования носителя по влагоемкости. 10 г высушенного при 110 °С природного или предварительно активированного клиноптилолита (носителя) со средним размером зёрен $\bar{d}_3 = 0,75$ мм пропитывали 4 мл водного раствора соли CuX_2 ($X = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$) или $\text{CuCl}_2 + \text{KCl}$, или

$\text{CuCl}_2 + \text{KCl} + \text{KI}$ при заданных концентрациях компонентов. Полученные влажные и рыхлые образцы сушили в воздушной среде при 110°C в течение 2-2,5 часов до постоянной массы. Содержание компонентов рассчитывали на массу образца.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении ($\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$)), с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Образцы после растирания в ступке помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ для регистрации дифрактограмм. Дифрактограммы измерены в интервале углов $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ с шагом $0,03^\circ$ и временем накопления 60 секунд в каждой точке.

Газовоздушную смесь (ГВС) с концентрацией SO_2 , равной 150 мг/м^3 , получали путем смешения потоков очищенного воздуха и SO_2 в смесителе. Начальную ($C_{\text{SO}_2}^{\text{H}}$) и конечную ($C_{\text{SO}_2}^{\text{K}}$) концентрации SO_2 определяли с помощью газоанализатора «667ЭХ08» («Аналитприбор», Украина), чувствительность – 2 мг/м^3 . Кинетику окисления диоксида серы кислородом в присутствии каталитических композиций изучали в проточной по газу термостатированной при 293 K установке, в реакторе с неподвижным слоем образца массой 10 г . Объемный расход ГВС (1 л/мин), дисперсность образцов ($\bar{d}_3 = 0,75 \text{ мм}$), линейная скорость ГВС ($U = 4,2 \text{ см/с}$) соответствуют режиму идеального вытеснения и протеканию изучаемой реакции в кинетической области [10]. Относительная влажность ГВС ($\phi_{\text{ГВС}}$) составляла 76% .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Судя по представленной дифрактограмме (Рис. 1), природный клиноптилолит является кристаллическим минералом.

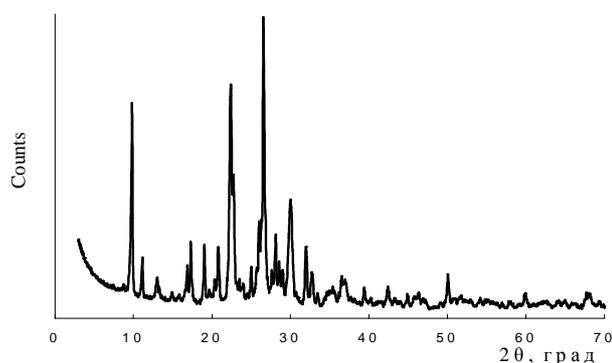


Рис. 1. Дифрактограмма образца природного клиноптилолита

В табл. 1 обобщены рентгеноспектральные характеристики (угол отражения $2\theta,^\circ$; межплоскостное расстояние $d, \text{ \AA}$; нормированная относительная интенсивность, I_{N} ; ширина дифракционного отражения на половине высоты пика, B) базовых отражений клиноптилолита, а также результаты идентификации

фаз в соответствии с данными [20,21]. Содержание (в %) отдельных фаз (табл. 1) рассчитывали с учетом интегральной интенсивности.

Используемый в работе клиноптилолит не является истинным минералом и наряду с основной фазой (72,5%) в нём обнаруживается α -кварц (α -SiO₂), содержание которого, без учёта других незначительных примесей в виде гематита, монтмориллонита и морденита, может достигать 27,5%. После предварительного активирования клиноптилолита и модифицирования солями меди(II) параметры кристаллической структуры цеолитового каркаса не изменяются (положение базовых линий Кл и α -SiO₂ на дифрактограммах остается прежним).

Таблица 1
Рентгеноспектральные характеристики и фазовый состав клиноптилолита

Фаза	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{Å}$	I_N	В	Содержание основных фаз, %	
					Кл	α -SiO ₂
Кл	9,865	8,959	622	0,3000	72,5	27,5
Кл	22,416	3,963	705	0,3600		
Кл	22,715	3,912	398	0,2100		
α -SiO ₂	20,848	4,257	160	0,3300		
α -SiO ₂	26,613	3,347	999	0,3300		

Кроме того, при нанесении каталитических композиций не обнаружено образования новых фаз. Однако для образцов H₂O-Кл и Н-Кл-1 первая базовая линия ($2\theta = 9,865^\circ$, $d = 8,959 \text{ Å}$) становится самой интенсивной, что указывает на удаление из образцов примесей и концентрирование основной фазы.

Влияние предварительного активирования клиноптилолита и модифицирования образцов хлоридом меди(II) на кинетику взаимодействия с диоксидом серы демонстрируют рис. 2. и 3.

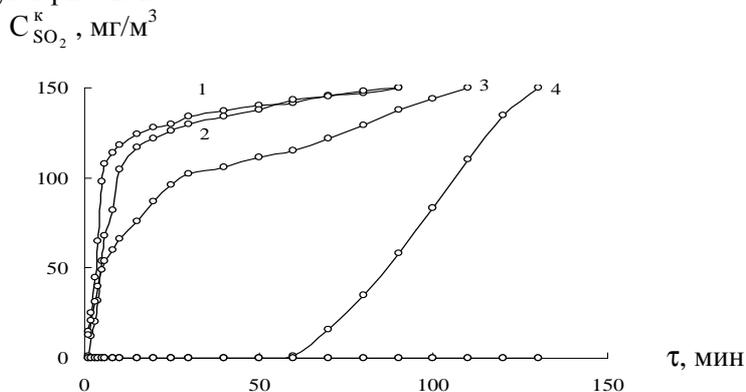


Рис. 2. Изменение $C_{SO_2}^k$ во времени при взаимодействии диоксида серы с образцами природного (1) и активированного (2,3,4) клиноптилолита: 1 – П-Кл; 2 – H₂O-Кл; 3 – Н-Кл-1; 4 – 300-Кл.

Видно (Рис. 2), что только для термически активированного образца клиноптилолита динамическая кривая (4) имеет характерный вид: на выходе из реактора в течение некоторого времени SO_2 не обнаруживается, а потом конечная концентрация диоксида серы постепенно увеличивается и достигает исходной. Отрезок времени (τ_0), на протяжении которого на динамической кривой поглощения $C_{SO_2}^k = 0$, характеризует защитные свойства сорбентов. В случае используемых сорбентов, как правило, после проскока очень быстро достигается предельно допустимая концентрация диоксида серы, поэтому $\tau_0 \approx \tau_{ПДК}$. Свойства природного и активированного клиноптилолита резко меняются при нанесении хлорида меди(II) ($C_{CuCl_2} = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/г).

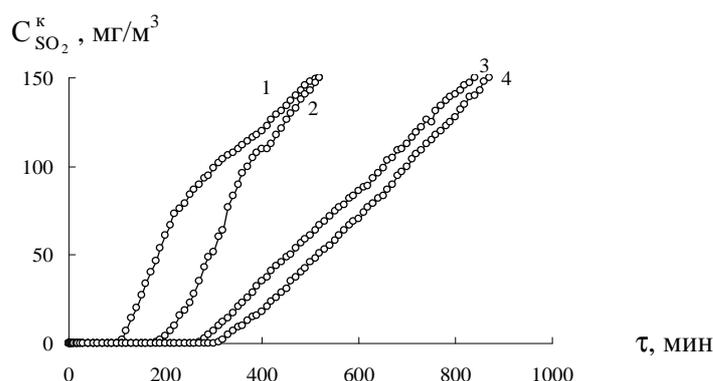


Рис. 3. Изменение $C_{SO_2}^k$ во времени при окислении диоксида серы кислородом в присутствии модифицированного хлоридом меди(II) природного (1) и активированного (2, 3, 4) клиноптилолита: 1 – П-Кл; 2 – 300-Кл; 3 – Н-Кл-1; 4 – H_2O -Кл. ($C_{CuCl_2} = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Все образцы проявляют защитные свойства (рис. 3) и наибольшие значения τ_0 и $\tau_{ПДК}$ обнаруживает композиция $CuCl_2/H_2O$ -Кл. Следует обратить внимание на то, что и в случае модифицированных образцов $C_{SO_2}^k$ нарастает и достигает исходной, однако $\tau_{ПДК} \gg \tau_0$. Последнее свидетельствует о протекании в присутствии меди(II) процесса, отличного от адсорбции диоксида серы. Можно полагать, что, как и в растворе [17], нанесенный на клиноптилолит хлорид меди(II) окисляет диоксид серы по реакции



Стехиометрический параметр реакции (2) находили как отношение: $n = Q_{эксп}/Q_{теор}$, где $Q_{эксп}$ – опытное количество прореагировавшего диоксида серы; $Q_{теор}$ – теоретическое количество SO_2 , рассчитанное с учетом содержания меди(II) в образцах и стехиометрии реакции (2). Из данных табл. 2 следует, что только в двух случаях (образцы на основе H_2O -Кл и Н-Кл-1) параметр n близок к единице. Для двух других композиций $n \approx 0,5$. Последнее свидетельствует о том, что не вся медь(II) принимает участие в реакции. Одна из причин обусловлена тем, что в

случае образцов П-Кл и 300-Кл медь(II) может локализоваться в каналах, мало- или недоступных для SO_2 .

Таблица 2

Время защитного действия (τ_0 , $\tau_{\text{ПДК}}$) и стехиометрические параметры реакции диоксида серы с природным, активированными и модифицированными хлоридом меди(II) образцами клиноптилолита

$$C_{\text{SO}_2}^{\text{H}} = 150 \text{ мг/м}^3; C_{\text{CuCl}_2} = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; m_{\text{к}} = 10 \text{ г}; U = 4,2 \text{ см/с}; T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

Образец	τ_0 , мин	$\tau_{\text{ПДК}}$, мин	$Q_{\text{эксп}} \cdot 10^4$, моль SO_2	$Q_{\text{теор}} \cdot 10^4$, моль SO_2	n
П-Кл	-	-	0,09	-	-
H_2O -Кл	-	3	2,41	-	-
Н-Кл-1	-	2	0,56	-	-
300-Кл	50	70	1,99	-	-
CuCl_2 /П-Кл	70	160	7,05	14,50	0,49
CuCl_2 /300-Кл	160	300	7,51	14,50	0,52
CuCl_2 /Н-Кл-1	260	350	12,70	14,50	0,88
CuCl_2 / H_2O -Кл	300	410	13,90	14,50	0,96

Существенное влияние на скорость редокс-реакций с участием металлокомплексных соединений оказывает природа лиганда. На рис. 4 представлены кинетические кривые, в координатах $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}} - \tau$, полученные при взаимодействии диоксида серы с композицией CuX_2 /П-Кл с разным содержанием в ней нитрата (кривая 2) и хлорида (кривые 3-5) меди(II). В полном объеме результаты этой серии опытов представлены в табл. 3.

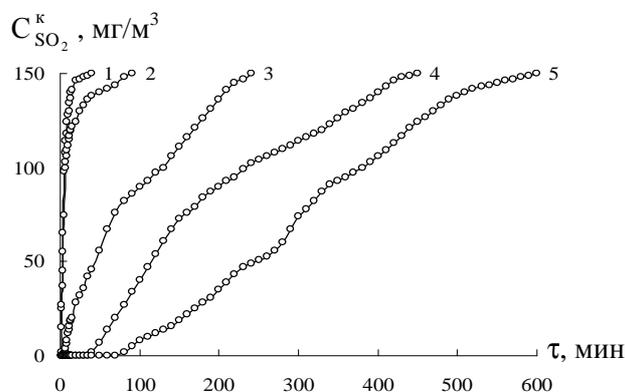


Рис. 4. Изменение $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ во времени при окислении диоксида серы кислородом в присутствии CuX_2 /П-Кл ($X = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$) при разном содержании меди(II): 1 – П-Кл; 2 – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ /П-Кл ($C_{\text{Cu(II)}} = 2,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г). CuCl_2 /П-Кл; $C_{\text{Cu(II)}} \cdot 10^5$, моль/г: 3 – 1,5; 4 – 5,9; 5 – 29.

Таблица 3

Влияние C_{CuX_2} ($X = NO_3^-, Cl$) на время защитного действия ($\tau_0, \tau_{ПДК}$) каталитической композиции $CuX_2/П-Кл$ и стехиометрические параметры реакции окисления диоксида серы

$$C_{SO_2}^H = 150 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; m_k = 10 \text{ г}; T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$C_{CuX_2} \cdot 10^5$, МОЛЬ/Г	τ_0 , МИН	$\tau_{ПДК}$, МИН	$Q_{\text{эксп}} \cdot 10^4$, МОЛЬ SO_2	$Q_{\text{теор}} \cdot 10^4$, МОЛЬ SO_2	n
Композиция $Cu(NO_3)_2/П-Кл$					
0	0	0	0,09	-	-
2,9	0	0	0,17	1,45	0,120
5,9	0	0	0,09	2,95	0,030
29	0	0	0,04	14,50	0,002
Композиция $CuCl_2/П-Кл$					
0	0	0	0,09	-	-
1,5	4	15	1,95	0,75	2,60
2,9	15	40	3,12	1,45	2,15
4,0	15	50	3,52	2,00	1,76
5,9	35	70	4,29	2,95	1,45
29	70	160	7,05	14,50	0,49

При варьировании в составе композиции $Cu(NO_3)_2/П-Кл$ содержания нитрата меди(II) от $2,9 \cdot 10^{-5}$ до $29 \cdot 10^{-5}$ моль/г защитные свойства композиций не обнаруживаются. Более того, при $C_{Cu(NO_3)_2} > 2,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г количество поглощенного SO_2 уменьшается по сравнению с П-Кл (кривая 1), а стехиометрический параметр $n \ll 1$. Полученные данные свидетельствуют о том, что нитрат меди(II) не взаимодействует с диоксидом серы, более того, блокируя активные центры поверхности клиноптилолита, снижает адсорбцию SO_2 . Иная картина наблюдается в случае $CuCl_2/П-Кл$: с увеличением содержания $CuCl_2$ в составе композиции от $1,5 \cdot 10^{-5}$ до $29 \cdot 10^{-5}$ моль/г возрастают параметры $\tau_0, \tau_{ПДК}$ и $Q_{\text{эксп}}$ (табл. 3). Кроме $C_{CuCl_2} = 29 \cdot 10^{-5}$ моль/г, стехиометрический параметр $n > 1$, что свидетельствует о многократном участии хлорида меди(II) в реакции с диоксидом серы, то есть, обнаруживается каталитический эффект. Однако при изученных концентрациях $CuCl_2$ стационарное окисление диоксида серы не наблюдается и в конце опыта $C_{SO_2}^K = C_{SO_2}^H$.

В составе композиции $CuCl_2-KCl/П-Кл$ при $C_{CuCl_2} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ и $5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г (рис. 5, табл. 4) варьировали содержание хлорида калия от 0 до $25 \cdot 10^{-5}$ моль/г (суммарную концентрацию хлорид-ионов рассчитывали с учётом $CuCl_2$). Из данных рис. 5 следует, что с увеличением суммарной концентрации хлорид-ионов сохраняется характерный вид кинетических кривых, однако, параметры $\tau_0, \tau_{ПДК}$ и n (табл. 4)

достигают максимальных значений при суммарной концентрации хлорид-ионов равной $4,5 \cdot 10^{-5}$ и $13,3 \cdot 10^{-5}$ моль/г, соответственно.

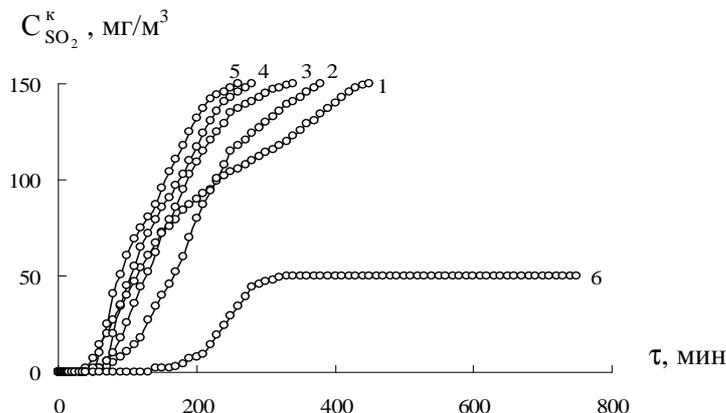


Рис. 5. Изменение $C_{SO_2}^k$ во времени при окислении диоксида серы кислородом в присутствии $CuCl_2$ -KCl/П-Кл при разном суммарном содержании хлорид-ионов: $C_{Cl^-} \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 11,8; 2 – 13,3; 3 – 14,1; 4 – 20,6; 5 – 23,5. Кривая 6. Композиция $CuCl_2$ -KCl-KI/П-Кл. $C_{Cl^-} = 14,1 \cdot 10^{-5}$; $C_{I^-} = 5,0 \cdot 10^{-5}$, моль/г. $C_{CuCl_2} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г; $C_{SO_2}^H = 150$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $T = 20$ °С.

Полученные зависимости свидетельствуют о сложных процессах, протекающих на поверхности носителя. Наряду с формированием на поверхности клиноптилолита хлоридных комплексов меди(II), состав которых определяет их активность в реакции с SO_2 , хлорид-ионы конкурируют с медью(II) за активные центры поверхности, подавляя при этом адсорбцию меди(II) [22,23]. На основании кинетических исследований можно сделать вывод, что реакция (1) в присутствии меди(II), закрепленной на клиноптилолите, осуществляется в результате протекания двух процессов: восстановления $Cu(II)$ до $Cu(I)$ диоксидом серы (2) и окисления меди(I) кислородом:



При условии, когда скорости реакций (2) и (3) становятся одинаковыми реакция (1) протекает в стационарном режиме, который характеризуется постоянством концентрации SO_2 на выходе из реактора. Несмотря на то, что во многих случаях стехиометрический параметр превышал единицу, стационарный режим не достигался. Как видно из данных рис. 5 (кривая 6), окисление диоксида серы кислородом в стационарном режиме осуществляется в присутствии каталитической композиции, $CuCl_2$ -KCl-KI/П-Кл, в которой йодид-ион выполняет роль сокатализатора.

Аналогичное влияние йодид-иона обнаружено при жидкофазном окислении SO_2 кислородом в присутствии хлорида меди(II) [24] и оксидом азота(II) с участием комплексного иона $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ [25].

Таблица 4.

Влияние C_{KCl} на время защитного действия (τ_0 , $\tau_{ПДК}$) каталитической композиции $CuCl_2$ - KCl /П-Кл и стехиометрические параметры реакции окисления диоксида серы

$$C_{SO_2}^H = 150 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; m_k = 10 \text{ г}; T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$C \cdot 10^5$, моль/г		τ_0 , мин	$\tau_{ПДК}$, мин	$Q_{эксп} \cdot 10^4$, моль SO_2	$Q_{теор} \cdot 10^4$, моль SO_2	n
C_{KCl}	ΣC_{Cl-}					
Композиция $CuCl_2$ - KCl /П-Кл; $C_{CuCl_2} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/г						
0	3,0	4	15	1,95	0,75	2,60
1,5	4,5	25	60	3,52	0,75	4,69
2,3	5,3	25	50	2,17	0,75	2,89
8,8	11,8	20	45	1,84	0,75	2,45
11,7	14,7	9	40	1,71	0,75	2,28
25,0	28,0	4	35	1,60	0,75	2,13
Композиция $CuCl_2$ - KCl /П-Кл; $C_{CuCl_2} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г						
0	11,8	35	70	4,29	2,95	1,45
1,5	13,3	50	120	4,50	2,95	1,53
2,3	14,1	50	90	3,57	2,95	1,21
8,8	20,6	50	80	3,14	2,95	1,06
11,7	23,5	40	68	2,74	2,95	0,93
Композиция $CuCl_2$ - KCl - KI /П-Кл; $C_{CuCl_2} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KI} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/г;						
2,3	14,1	130	215	12,60	2,95	4,27

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По данным РФА содержание цеолитной фазы в природном клиноптилолите составляет 72,5%. После активирования природного клиноптилолита в течение одного часа гидротермальным (Н₂О-Кл), кислотнo-термальным (Н-Кл-1) и термическим (300-Кл) способами, а также после модифицирования образцов ионами меди(II) рентгеноспектральные параметры и фазовый состав клиноптилолита остаются неизменными.
2. Установлено, что образцы природного и активированного клиноптилолита адсорбируют разное количество SO_2 и только термически активированный клиноптилолит (300-Кл) обнаруживает защитные свойства ($\tau_0 = 50$ мин, $\tau_{ПДК} = 70$ мин) при начальной концентрации диоксида серы 150 мг/м³. При модифицировании указанных носителей хлоридом меди(II) ($C_{CuCl_2} = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/г) параметры τ_0 и $\tau_{ПДК}$ (мин) существенно возрастают и изменяются в такой последовательности носителей Н₂О-Кл (300; 410) > Н-Кл-1 (260; 350) > 300-Кл (160; 300) > П-Кл (70; 160).

3. Каталитическая активность образцов CuX_2 ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$) в реакции с SO_2 определяется природой соли и содержанием меди(II). Нитрат меди(II) не обнаруживает каталитических свойств и с увеличением его содержания в образцах уменьшается количество адсорбированного SO_2 , что обусловлено блокированием поверхности клиноптилолита. С увеличением в образцах содержания хлорида меди(II) от $1,5 \cdot 10^{-5}$ до $5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г $Q_{\text{эксп}}$ возрастает в 50 раз по сравнению с исходным П-Кл. Хотя стехиометрический коэффициент $n > 1$, стационарный режим окисления SO_2 кислородом не устанавливается и через некоторое время $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}} = C_{\text{SO}_2}^{\text{н}}$. Кинетика реакции резко меняется при введении в состав композиции $\text{CuCl}_2\text{-KCl/П-Кл}$ йодид-иона: после достижения ПДК ($\tau_{\text{ПДК}} = 310$ мин) концентрация SO_2 медленно нарастает и устанавливается стационарный режим, в котором $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}} = \text{const}$. При этом на момент прекращения опыта (через 750 мин) стехиометрический коэффициент $n > 4$, что указывает на протекание истинно каталитического процесса окисления диоксида серы кислородом.

Список литературы

1. Ануров С.А. О взаимосвязи кинетики и динамики адсорбция в процессах поглощения двуокиси серы природными цеолитами / С.А. Ануров, А.В. Кельцев, В.И. Смола, [и др.] // Журн. физ. химии. – 1975. – Т. 49, вып. 10. – С. 2680–2681.
2. Ануров С.А. Изотермы адсорбции сернистого ангидрида на природном цеолите / С.А. Ануров, А.В. Кельцев, Н.С. Торочешников // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1974. – Вып. 79. – С. 3–4.
3. Tsibranska I. Experimental verification of the model of adsorption in biporous particles / I. Tsibranska, A. Assenov // Chem. Eng. Process. – 2000. – Vol. 39, No 2. – P. 149–159.
4. Ануров С.А. Адсорбция двуокиси серы природными цеолитами / С.А. Ануров, А.В. Кельцев, В.И.Смола [и др.] // Журн. физ. химии. – 1977. – Т. 51, вып. 6. – С. 1521–1522.
5. Ануров С.А. Физико-химические аспекты адсорбции диоксида серы углеродными адсорбентами / С.А. Ануров // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, вып. 8. – С. 718–732.
6. Allen S.J. Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification / S.J. Allen, E. Ivanova, B. Koumanova // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Vol. 152, No 2–3. – P. 389–395.
7. Liu Ya. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up / Ya. Liu, T.M. Bisson, H. Yang, [et al.] // Fuel Process. Techn. – 2010. – Vol. 91, No 10. – P. 1175–1197.
8. Ракитська Т.Л. Динаміка сорбції діоксиду сірки базальтовим туфом / Т.Л. Ракитська, Т.О. Кюсе, М.І. Гавриленко [та інш.] // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2006. – Т. 11, вип. 4. – С. 5–12.
9. Ozturk B. Investigation of sorption capacity of pumice for SO_2 capture / B. Ozturk, Yi. Yildirim // Process Safety Environ. Protect. – 2008. – Vol. 86, No 2. – P. 31–36.
10. Ракитська Т.Л. Адсорбційні властивості природних сорбентів відносно діоксиду сірки / Т.Л. Ракитська, Т.О. Кюсе, О.В. Каменева [та інш.] // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т. 16, вип. 13. – С. 24–33.
11. Ракитська Т.Л. Нові хемосорбенти для уловлювання діоксиду сірки / Т.Л. Ракитська, Т.О. Кюсе, О.В. Каменева [та інш.] // Львівські хімічні читання: XIV наук. конф., 26–29 трав. 2013 р.: зб. наук. праць. – Львів, 2013. – С. У 51.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 144 с.
13. Дорфман Я.А. Катализ окислительно-восстановительных реакций соединений элементов VI-VIII периодической системы / Я.А. Дорфман, Т.Л. Ракитская, Т.В. Петрова [и др.] // Гомогенное окисление: Тр. ИОКЭ АН КазССР. – Алма-Ата: Наука КазССР. – 1978. – Т. 14. – С. 34–89.

14. Дорфман Я.А. Восстановление селенистой кислоты фосфином / Я.А. Дорфман, Т.Л. Ракитская, А.С. Аманжолова // Журн. прикл. химии. – 1979. – Т. 52, вып. 10. – С. 2385.
15. Дорфман Я.А. Раствор для очистки газов от двуокиси серы / Я.А. Дорфман, Т.Л. Ракитская, Р.К. Кайдарова. А.с. 627844 СССР. – 1978.
16. Дорфман Я.А. Окисление перекисными соединениями / Я.А. Дорфман, Т.В. Петрова, Л.В. Тюленева, [и др.] // Комплексные соединения в катализе. Тр ИОКЭ АН КазССР. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1978. – Т. 22. – С. 3–63.
17. Голодов В.А. Реакции двуокиси серы с комплексами металлов ІВ и VIII группы периодической системы / В.А. Голодов, Ю.И. Панов, Л.В. Кашникова // Комплексные соединения в катализе: Тр. ИОКЭ АН КазССР. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1980. – Т. 22. – С. 130–141.
18. Ракитская Т.Л. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода / Т.Л. Ракитская, А.А. Эннан, В.Я. Волкова – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
19. Ракитская Т.Л. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания / Т.Л. Ракитская, А.А. Эннан. – Одесса: Астропринт, 2012. – 208 с.
20. Treacy M.N.J. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites / M.N.J. Treacy, J.B. Higgins. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 586 p.
21. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Миркин Л.И. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.
22. Doula M. K. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite / M. K. Doula, A. Ioannou // Micropor. Mesopor. Mater. – 2003. – Vol. 58, Iss. 2. – P. 115–130.
23. Ракитская Т.Л. Адсорбция ионов 3d-металлов природным и кислотно-модифицированным клиноптилолитом / Т.Л. Ракитская, Л.А. Раскола, Т.А. Киосе, [и др.] // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Т. 15, вып. 3. С. 85–91.
24. Дорфман Я.А. Жидкофазный катализ / Я.А. Дорфман. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. – 364 с.
25. Xiang-li L. Simultaneous absorption of NO and SO₂ into hexamminecobalt(II) iodide solution / L. Xiang-li, X. Wen-De, Y. Wei-kang // Chemosphere. – 2005. – Vol. 59. – P. 811–817.

Ракитська Т.Л. Модифікований іонами купруму(II) природний клиноптилоліт у реакції низькотемпературного окиснення діоксиду сірки (Т.Л. Ракитська, Т.О. Киосе, О.В. Каменева, А.В. Ярч, В.Я. Волкова // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 4. – С. 345-357.

Встановлені закономірності низькотемпературного окиснення діоксиду сірки киснем у присутності CuX₂ (X =Cl⁻, NO₃⁻), закріпленого на природному і попередньо активованому клиноптилоліті. Показано, що зразки демонструють різний час захисної дії від SO₂, тривалість якого залежить від способу активування клиноптилоліту і вмісту CuX₂. Каталітичне окиснення SO₂ киснем з встановленням постійної концентрації діоксиду сірки на виході з реактора здійснюється в присутності композиції CuCl₂-KCl-KI/II-Кл, що вміщує співкатализатор йодид-іон.

Ключові слова: діоксид сірки, окиснення, клиноптилоліт, активування.

NATURAL CLINOPTILOLITE MODIFIED WITH COPPER(II) IONS IN THE REACTION OF LOW-TEMPERATURE SULFUR DIOXIDE OXIDATION

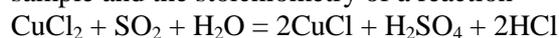
Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva E.V., Yarych A.V., Volkova V.Ya.

*Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine,
E-mail TLR@onu.edu.ua*

Samples of natural (N-CLI) and preliminary activated clinoptilolite were used in the work. The activation was carried out for 1 h by a hydrothermal (H₂O-CLI) or an acid-thermal (H-CLI-1) or a thermal (300-CLI) method. Catalytic compositions were obtained by

impregnation of the supports with solutions of CuX_2 ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$) or $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ or $\text{CuCl}_2\text{-KCl-KI}$ with following drying of the impregnated samples at 100 °C till constant weight. The initial and modified samples were both characterized by their X-ray phase analysis and tested in the reaction of low-temperature oxidation of sulfur dioxide with air oxygen.

Criteria of the activity both the sorbents and the catalyst based on them were such parameters: τ_0 – the period of time when there was no SO_2 at the reactor outlet. τ_{MPC} – the period of time required for achievement of the maximum permissible concentration ($\text{MPC}_{\text{SO}_2} = 10 \text{ mg/m}^3$) at the reactor outlet, $n = Q_{\text{exp}}/Q_{\text{th}}$ – a stoichiometric parameter of the reaction, Q_{exp} – the experimental amount of SO_2 entered into the reaction, moles of SO_2 , Q_{th} – the theoretical amount of SO_2 calculated subject to both a copper(II) content in a sample and the stoichiometry of a reaction



It has been found that the samples of natural and activated clinoptilolite adsorb different amounts of SO_2 and only thermally activated clinoptilolite (300-CLI) has protective properties ($\tau_0 = 50 \text{ min}$ and $\tau_{\text{MPC}} = 70 \text{ min}$) at initial SO_2 concentration of 150 mg/m^3 . After modification of the supports with copper(II) chloride ($C_{\text{CuCl}_2} = 2.9 \cdot 10^{-4} \text{ mole/g}$) τ_0 and τ_{MPC} considerably increase and the modified supports can be placed in the following sequence: $\text{H}_2\text{O-CLI}$ (300 and 410) > H-CLI-1 (260 and 350) > 300-CLI (160 and 300) > N-CLI (70 and 160).

The catalytic activity of the CuX_2 -modified samples ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$) in the reaction with SO_2 depends on both a nature of the copper(II) salt and a copper(II) content. Cu(II) nitrate does not show catalytic properties and the amount of SO_2 adsorbed decreases with the increase of $\text{Cu(NO}_3)_2$ content in the samples. It is caused by a blockage of a clinoptilolite surface. The increase of copper(II) chloride amount in the samples from $1.5 \cdot 10^{-5}$ to $5.9 \cdot 10^{-5} \text{ mole/g}$ results in fiftyfold multiplication of Q_{exp} as compared with initial N-CLI . In spite of stoichiometric coefficient, n , is more than 1, the steady-state regime of SO_2 oxidation with air oxygen does not set in and, after some period of time $C_{\text{SO}_2}^f$ becomes equal to $C_{\text{SO}_2}^{\text{in}}$. The reaction kinetics changes sharply when iodide ions are inserted in $\text{CuCl}_2\text{-KCl/N-CLI}$ composition: SO_2 concentration at the reactor outlet slowly increases after MPC attainment ($\tau_{\text{MPC}} = 300 \text{ min}$) and the steady-state regime ($C_{\text{SO}_2}^f = \text{const}$) sets in. The stoichiometric coefficient, n , is more than 5 when the experiment is stopped in 750 min. It indicates that the process of sulfur dioxide oxidation is really catalytic.

Thus, the conditions for really catalytic sulfur dioxide oxidation with air oxygen in the presence of clinoptilolite modified with copper(II) ions and halogenide ions (Cl^-, I^-) have been found.

Keywords: sulfur dioxide, oxidation, clinoptilolite, activation.

Reference

1. Anurov S.A., Keltsev A.V., Smola V.I., O vzaimosvyazi kinetiki i dinamiki adsorbtsii v processakh pogloshchenia dnuokisi sery prirodnyimi tseolitami, *Zhurn. fiz. khimii*, **49**, 2680 (1975) (in Russian).
2. Anurov S.A., Keltsev A.V. and Torocheshnikov N.S., Izoterny adsorbtsii sernistogo angidrida na prirodnom tseolite. *Tr. MKhTI im. D.I. Mendeleeva*, **79**, 3 (1974) (in Russian).
3. Tsibranska I. and Assenov A., Experimental verification of the model of adsorption in biporous particles, *Chem. Eng. Process.*, **39**, 149 (2000).
4. Anurov S.A., Keltsev A.V., Smola V.I., Adsorbtsiya dnuokisi sery prirodnyimi tseolitami, *Zhurn. fiz. khimii*, **51**, 1521 (1977) (in Russian).
5. Anurov S.A., Fiziko-khimicheskie aspekty adsorbtsii dioksida sery uglerodnymi adsorbentami, *Uspekhi khimii*, **65**, 718 (1996) (in Russian).
6. Allen S.J., Ivanova E. and Koumanova B., Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification, *Chem. Eng. J.*, **152**, 389 (2009).
7. Liu Y. Bisson T.M., Yang H., Recent developments in novel sorbets for flue gas clean up, *Fuel Process. Techn.*, **91**, 1175 (2010).
8. Rakytska T.L., Kiose T.O., Gavrylenko M.I., Dynamika sorbcii dioksydu sirky bazaltovym tufom, *Visn. Odesk. nats. un-tu. Khimiya*, **11**, 5 (2006) (in Ukrainian).
9. Ozturk B. and Yildirim Yi., Investigation of sorption capacity of pumice for SO₂ capture, *Process Safety Environ. Protect.*, **86**, 31 (2008).
10. Rakytska T.L., Kiose T.O., Kameneva O.V., Adsorbtsiyni vlastyvoli pryrodnykh sorbentiv vidnosno dioksydu sirky, *Visn. Odesk. nats. un-tu. Khimiya*, **16**, 24 (2011) (in Ukrainian).
11. Rakytska T.L., Kiose T.O., Kameneva O.V., Novi khemosorbenty dlya ulovlyuvannya dioksydu sirky, *Lvivski khimichni chytannya: XIV nauk. konf.*, (Lviv, 2013), s. U51 (in Ukrainian).
12. Lur'e Yu.Yu., *Spravochnik po analiticheskoy khimii*, 144 s. (Moskva, Khimiya, 1971) (in Russian).
13. Dorfman Ya.A., Rakitskaya T.L., Petrova T.V., Kataliz okislitelno-vosstanovitelnykh reaktsiy soedineniy elementov VI-VIII grupp periodicheskoy sistemy, *Gomogennoe okislenie: Tr. IOKE AN KazSSR*, **14**, 34 (1978) (in Russian).
14. Dorfman Ya.A., Rakitskaya T.L. and Amanzholova A.S., Vosstanovlenie selenistoy kisloty fosfinom, *Zhurn. priklad. khimii*, **52**, 2385 (1979) (in Russian).
15. Dorfman Ya.A., Rakitskaya T.L. and Kaydarova R.K., Rastvor dlya ochistki gazov ot dnuokisi sery, A.s. 627844 SSSR, 1978 (in Russian).
16. Dorfman Ya.A., Petrova T.V., Tyuleneva L.V., Okislenie perekisnymi soedineniyami, *Kompleksnye soedineniya v katalize: Tr. IOKE AN KazSSR*, **22**, 3 (1978) (in Russian).
17. Golodov V.A., Panov Yu.I. and Kashnikova L.V., Reaktsii dnuokisi sery s kompleksami metallov IB i VIII grupy periodicheskoy sistemy, *Kompleksnye soedineniya v katalize: Tr. IOKE AN KazSSR*, **22**, 130 (1980) (in Russian).
18. Rakitskaya T.L., Ennan A.A. and Volkova V.Ya., *Nizkotemperaturnaya kataliticheskaya ochistka vozdukha ot monooksida ugleroda*, 191 p. (Odessa, Ekologiya, 2012) (in Russian).
19. Rakitskaya T.L. and Ennan A.A., *Fosfin. Fiziko-khimicheskie svoystva i prakticheskie aspekty ulavlivaniya*, 208 s. (Odessa, Astroprint, 2012) (in Russian).
20. Treacy M.N.J. and Higgins J.B., *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, 586 p. (Amsterdam, Elsevier, 2001).
21. Mirkin L.I., *Spravochnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov*, 863 s. (Moskva, Fizmatizdat, 1961) (in Russian).
22. Doula M. K. and Ioannou A., The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **58**, 115 (2003).
23. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Kiose T.A., Adsorbtsiya ionov 3d-metallov prirodnyim i kislotno-modifitsirovannym klinoptilolitom, *Visn. Odesk. nats. un-tu. Khimiya*, **15**, 85 (2010) (in Russian).
24. Dorfman Ya.A., *Zhidkofaznyy kataliz*, 364 s. (Alma-Ata, Nauka KazSSR, 1981) (in Russian).
25. Xiang-li L., Wen-De X. and Wei-kang Y., Simultaneous absorption of NO and SO₂ into hexamminecobalt(II)/iodide solution, *Chemosphere*, **59**, 811 (2005).

Поступила в редакцию 23.11.2013 г.