

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանրեւ 63, №2, 2010 Химический журнал Армении

УДК 541.183 + 543.544

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ОКСИДА СЕРЫ ПРИРОДНЫМИ ЦЕОЛИТАМИ
АРМЕНИИ**

Փ. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ

Государственный инженерный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул.Теряна, 105
E-mail: chemdep@seua.am

Поступило 25 VI 2008

Изучена адсорбция сернистого ангидрида на природном и модифицированном морденитах Ширакского месторождения. Из экспериментальных данных вычислены теплота адсорбции и предельный объем адсорбционного пространства. Показано, что природные и модифицированные мордениты Ширака являются эффективными адсорбентами для поглощения SO_2 из отходящих газов.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 14.

Защита атмосферы от вредного воздействия сернистого ангидрида является актуальной задачей в связи с тенденциями возобновления работы металлургических заводов Армении (Алаверди, Капан, Каджаран, Ереван). За счет фотохимических реакций, особенно в присутствии оксидов азота, сернистый ангидрид превращается в серную кислоту, капельки которой вместе с твердыми частицами не полностью сгоревших веществ образуют в воздухе коллоидную дисперсию, которую принято называть лондонским смогом. Классическим примером летального воздействия подобного загрязнения воздуха может служить смог, от которого в декабре 1952 г. в Лондоне погибло 3200 человек [1]. Адсорбенты являются эффективными средствами для поглощения, обезвреживания и регенерации сернистого ангидрида. К ним относятся природные цеолиты Армении – клиноптилолит и морденит, которые в 20-50 раз дешевле синтетических [2].

Очистка от кислых компонентов обычно производится при помощи цеолитов с высоким соотношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$. Одним из самых кислотостойких цеолитов, получивших широкое распространение в промышленности, является морденит. В

Армении обнаружены крупные запасы цеолитизированного туфа в Шираке (около 70% морденита с прогнозным запасом около 900 *млн тонн*) [9].

В настоящей работе изучена адсорбция сернистого ангидрида на природном и модифицированном морденитах Ширакского месторождения.

Экспериментальная часть

Идентификация природного и модифицированного морденита была проведена по дифрактограммам рентгеновских лучей. При анализе дифрактограмм ширакского природного и обработанного кислотой морденитов отмечены отчетливые максимумы межплоскостных расстояний – 0.448; 0.322 и 0.288 *нм*, характерные для морденита [4,5]. Примеси представляют собой некоторые количества кварца (11%) и полевого шпата. Химический анализ показал, что ширакскому мордениту можно приписать следующую окисную формулу [6,7]: $0.32\text{K}_2\text{O} \cdot 0.33\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.36\text{CaO} \cdot 0.16\text{MgO} \cdot 1.13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9.5\text{SiO}_2$ ($\text{Si}:\text{Al}=4.43$).

На термограммах природного ширакского морденита (М) отмечен значительный эндотермический эффект при 200-270°C, обусловленный выделением основного количества воды. При дальнейшем повышении температуры поглощение тепла уменьшается, вплоть до 800°C он термически устойчив.

Для получения водородной формы (М/Н) природный морденит обрабатывают соляной кислотой. С ростом концентрации кислоты адсорбционная способность морденита увеличивается, а при деалюминировании она имеет экстремальный характер, свидетельствующий о наличии оптимальной степени деалюминирования [13]. По данным [11], морденит деалюминируется в основном при обработке его 1N раствором HCl. Исходя из этого для получения водородной формы (М/Н) природный морденит был обработан 1N соляной кислотой.

Как известно из работ [10, 14], морденит отличается от других цеолитов тем, что из него можно удалить почти весь алюминий, не вызвав изменения степени кристалличности, определяемой рентгенографически. При этом другие цеолиты в таких условиях разрушаются. По дериватографическим данным природного морденита и его водородной формы нами рассчитаны соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: для первого – 6.97, для второго – 24.1. Для получения Са-морденита (М/Са) природный морденит обработали раствором CaCl_2 [12].

Адсорбционные опыты проводили на вакуумной установке объемным методом при 287-293K [6]. Измерение адсорбции сводится к измерению объема газа, поглощенного адсорбентом определенной массы. Специальными опытами определили оптимальную температуру вакуумной дегидратации [8]. На рис. 1 приведены изотермы адсорбции SO_2 на трех образцах. Для сравнения приведены также изотермы адсорбции N_2 .

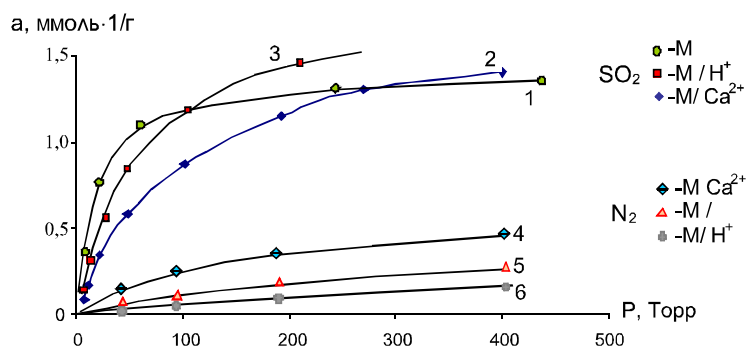


Рис. 1. Изотермы адсорбции SO₂ : 1-М (T=287.5K), 2- М/H⁺(T=288.4K), 3- М/Ca²⁺(T=293.2K) и N₂, 4- М/Ca²⁺(T=292K), 5-М(T=287.5K), 6- М/H⁺(T=287.5K)

Обсуждение результатов

Данные по равновесной адсорбции SO₂ (рис.1) свидетельствуют о высокой адсорбционной емкости исследуемых цеолитов по SO₂. Адсорбция SO₂ на мордените на порядок больше адсорбции N₂. Изотермы адсорбции SO₂ удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра [1] и Дубинина-Радускевича [3].

Применение теории Ленгмюра. Уравнение Ленгмюра имеет следующий вид:

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{a_m \cdot K} + \frac{1}{a_m} \cdot P, \quad (1)$$

где P– равновесное давление (Торр), а– адсорбция (ммоль·г⁻¹); а_м – не емкость монослоя, а характеризует заполнение полостей, т.е. предельная величина адсорбции (мл·ммоль·г⁻¹); К – константа равновесия.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции SO₂ в координатах уравнения Ленгмюра. Зависимость P/a от P имеет линейный характер, что является доказательством правомерности применения данной теории. Наклон прямой позволяет вычислить а_м.

В таблице приведены значения а_м для трех образцов. Как видно, предельная величина адсорбции увеличивается у деалюминированного М(H⁺) морденита, т. к. деалюминирование приводит к развитию супермикропор. Увеличение а_м в случае Са-морденита связано с увеличением градиента локального поля, т.е. усиливаются взаимодействия диполь-катион.

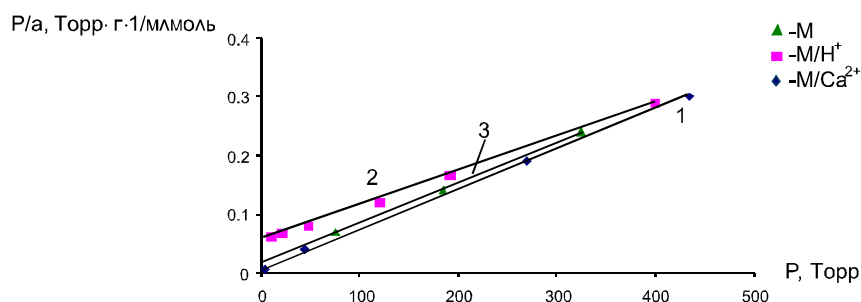


Рис. 2. Изотермы адсорбции SO_2 в координатах уравнения Ленгмюра: 1-(M), 2-(M/H⁺), 3- (M/Ca²⁺)

Таблица

Характеристики адсорбции SO_2 на ширакском мордените

	M		M/H ⁺		M/Ca ²⁺	
Уравнение Ленгмюра $a_m, \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	1.16		1.76		1.45	
Уравнение ТОЗМ	N ₂	SO ₂	N ₂	SO ₂	N ₂	SO ₂
$W_0, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.05	0.065	0.1	0.1	0.042	0.1
$E, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	12.4	17.64	8.03	8.03	12.5	10.45
SO ₂ :Al ₂ O ₃	6.97		24.1		—	
β	1.47		1.12		1.18	

Применение теории ТОЗМ (теории объемного заполнения микропор). Данные адсорбционных измерений трактовались в свете теории объемного заполнения ми

$$\lg aV^* = \lg W_0 - 0,434 \frac{B}{\beta^2} [\lg(P_s/P)]^2, \quad (2)$$

где W_0 – предельный объем адсорбционного пространства ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$); a – величина адсорбции ($\text{мл} \cdot \text{моль}^{-1}$); P/P_s – равновесное относительное давление; P – давление (Torr); P_s – давление насыщенных паров; V^* – объем 1 ммоль вещества в адсорбционном состоянии; β – коэффициент афинности. Характеристическая энергия адсорбции E [3,10] равна:

$$E = 4,575 \sqrt{\frac{1}{B}}. \quad (3) \quad (3)$$

Экспериментальные данные ложатся на прямую в координатах $\lg(aV^*) - [\lg(P_s/P)]^2$ без существенных отклонений (рис. 3).

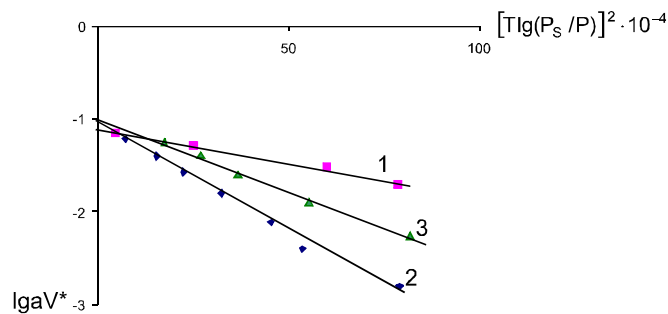


Рис. 3. Изотермы адсорбции SO₂ в координатах Дубинина-Радушкевича на: природном 1 –(M), деалюминированном 2 – (M/H⁺), 3 – Са-мордените (M/Ca²⁺).

Из этой зависимости определились W_0 и E . Эти характеристики адсорбции приведены в таблице. Как и следовало ожидать, характеристическая энергия адсорбции SO₂ на водородной форме ниже, чем на исходных образцах. Экспериментально определенный коэффициент афинности ($\beta_{\Sigma}=1,4$) не отличается от теоретического ($\beta_T=1,4$).

Таким образом, природные и модифицированные мордениты Ширака могут служить объектом для дальнейших исследований как перспективные, эффективные адсорбенты для поглощения SO₂.

ԾԾՄԲԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԻ ԱՂՍՈՐԲՅԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԲՆԱԿԱՆ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ֆ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Հայաստանում հայտնաբերվել են ցեոլիտացված տուֆերի խոշոր պաշարներ Շիրակում (մոտ 70% մորդենիտ) կանխատեսվող 900 մլն տոննա պաշարով: Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է ծծմբային օքսիդի ադսորբցիան Շիրակի բնական և մոդիֆիկացված մորդենիտի վրա: Փորձերը կատարվել են բնական, ջրածնական և կալցիումով իոնափոխանակված մորդենիտի վրա: SO₂-ի ադսորբցիայի իզոթերմը բավարար չափով նկարագրվում է Լենգմյուրի և Դուբինին-Ռադուշկևիչի հավասարումներում: Փորձարարական տվյալներից հաշվված են ադսորբցիայի ջերմությունը, ադսորբցիոն տարածության սահմանային ծավալը: Ցույց է տրված, որ Շիրակի բնական և մոդիֆիկացված մորդենիտը հանդիսանում է հեռացող գազերից SO₂-ի կլանման էֆեկտիվ ադսորբենտ:

INVESTIGATION OF SO₂ ADSORPTION ON NATURAL ZEOLITES OF ARMENIA

F. H. GRIGORYAN

State Engineering University of Armenia
105 Teryan Str., Yerevan 0009, Armenia
E-mail: chemdep@seua.am

Large zeolite tuff deposits (with 70% mordenite content) are discovered in Shirak region, Armenia, with 900 million tons prognostic volume. Adsorption of the sulfur anhydride on the natural and modified mordenite deposit of Shirak is investigated in this work. The experiments were done on natural, hydrogen- and calcium-modified mordenite. The SO₂ adsorption isotherm has satisfactory description by Lengmure and Dubinin-Radushkevich equations. Heats of adsorption and border volume of adsorption space are determined experimentally. As it was shown, naturally occurring and modified mordenites of Shirak could be effective for SO₂ adsorption from exhaust gases.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Смола В.Н. Автореф. дисс. "Научно-технические основы малоотходной технологии сероочистки природными цеолитами" д.т.н., Ленинград, 1991.
- [2] Цицишвили Г.В., Андрикошвили Г.Г., Киров Г.Н., Филозов А.А. Природные цеолиты. М., Химия, 1985, с.219
- [3] Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., Химия, 1976.
- [4] Челищев Н.Ф., Берштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М., Недра, 1987, с.36.
- [5] Treacy M.M., Higgins J.B. Collection of simulated XRD power patterns for zeolites // Amsterdam-London-New-York-Oxford-Paris-Shannon-Tokio. ELSEVIER, 2001, 244.
- [6] Grigoryan F.A., Hambardzumyan A.F., Haroyan A.A., Karapetyan A.D. // Studies in Surface Science and Catalists, 2001, v. 135, p. 120.
- [7] Григорян Ф.А., Амбарцумян А.Ф., Карапетян А.Д., Ароян А.А. // Информационные технологии и управление, Ереван, Ноян Тапан, 2000, №1, с.192
- [8] Ароян А.А., Григорян Ф.А. // Караварум, Химия, химические технологии и инженерная экология. Ереван, Кар и мен, 2001, с.111.
- [9] Петросов Н.Х., Джрбашян Р.Л., Мнацаканян А.Х. Главнейшие месторождения цеолитов Армении. Ереван, Сед-Мерсед, 1999, с.29.
- [10] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с.100.
- [11] Шарапова О.М., Дубков А.А., Кирик С.Д., Дубкова С.А., Аншиц А.Г. // Известия АН СССР, сер. хим., 1991, N3, с.535.
- [12] Мирский Я.В., Митрофанов Т.Н., Бредихина Т.Н. Синтетические цеолиты. М., Изд. АН СССР, 1962, с.167.
- [13] Костянян М.Н., Бабаян С.Г. / В кн.: Особо чистые материалы и адсорбенты на основе природного сырья. М., 1983, с.89.
- [14] Химия цеолитов и катализ на цеолитах / под ред. Дж.Рабо. М., Мир, 1980, т.1, с.483.