

УДК 54.057

*Аспір. К.В. Степова, канд. техн. наук;
доц. О.А. Нагурський – НУ "Львівська політехніка"*

МЕТОДОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ СИНТЕЗУ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ БЕНТОНІТОВИХ ГЛИН ДЛЯ ЗНЕШКОДЖЕННЯ СІРКОВОДНЕВИХ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ

Наведено методику синтезу сорбентів, на основі хімічно модифікованих глинистих мінералів, для очищення низькоконцентрованих газових викидів від сірководню. Синтез полягає в хімічному модифікуванні глинистого мінералу солями заліза (III) та міді (II)

*Post-graduate K.V. Stepova; assoc. prof. O.A. Nagursky –
NU "L'vivs'ka Politekhnik"*

Methodological foundations of synthesis of sorbents on the basis of modified bentonite clays for neutralization of hydrogen sulfide exhaust gases

In the article methods of synthesis of sorbents on the basis of chemically modified clay minerals for neutralization low-concentrated hydrogen sulfide exhaust gases. Synthesis is the chemical modifying of clay mineral by ferric and cupric salts.

Постановка питання. Атмосферне повітря є одним з основних життєво важливих елементів навколишнього природного середовища. Сучасна хімічна, нафтохімічна, металургійна, енергетична промисловість та інші галузі народного господарства у великій кількості викидають в атмосферу гази, що містять шкідливі домішки, кількість яких із року в рік зростає. Повітряний басейн, в основному, забруднюється оксидами вуглецю, сірки, азоту, сірководнем, аміаком та іншими легколеткими сполуками, які погіршують склад повітряного басейну землі і порушують рівновагу в екосистемі.

Сірководень належить до найпоширеніших забрудників, що надходять з промисловими викидами в атмосферне повітря. Він може траплятися як у виробничих, так і в природних умовах: у місцях природного виходу газів, сірчаних мінеральних вод, у глибоких колодязях і ямах, де є гниючі органічні речовини, що містять сірку. Він є головною складовою частиною клоакового газу. У низці каналізаційних мереж концентрація сірководню може досягати 2-16 %. У ряді виробництв (хімічна промисловість, текстильне, шкіряне виробництво) сірководень виділяється у повітря як побічний продукт.

Аналіз останніх джерел літератури. Згідно з літературними даними [1], найбільш глибоке очищення газів від сірководню забезпечують адсорбційні методи. Як адсорбенти використовують переважно активоване вугілля та інші тверді поглиначі, активною складовою частиною яких є оксиди заліза, цинку, міді [1].

У даний час у світі інтенсивно ведуться дослідження по синтезу нових сорбентів та каталізаторів на основі слоїстих силікатів, зокрема монтморилонітів. Процес модифікування монтморилонітових глин різними сполуками призводить до утворення регулярних пористих структур, які володіють унікальними фізико-хімічними властивостями [2-6].

Кристалічна будова глинистих мінералів значною мірою визначає їх фізико-хімічні властивості. Один із типів смектитів, монтморилоніт, структу-

ру якого становить один октаедричний алюмінієвмісний шар, що є спряженим з двома тетраедричними кварцовими шарами, утвореними групами Si-O, є відомим своєю здатністю до іонного обміну, набухання та адсорбції газів та ін. Вчені із різних незалежних між собою груп встановили, що каталітична здатність стовпчастих глин, до яких і належить монморилоніт, може бути значно покращена за допомогою часткового катіонного заміщення [4]. В основному реакції модифікування базуються на заміщенні міжшарових катіонів (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) спеціальними видами, що змінюють поверхню або/та структурні характеристики природної глини. Існують дві принципові схеми модифікування: перша – так би мовити, заміна на органоглини, міжшарові катіони природної глини заміщаються на органічні катіони; друга – заміна міжшарових катіонів на сильно заряджені катіони металів [7, 8]. Катіон-заміщені стовпчасті глини є надзвичайно цікавими як для науковців, так і для промисловості. Монтморилоніти, в яких катіони частково заміщені катіонами перехідних металів, часто використовуються як каталізatori в різноманітних реакціях або як адсорбенти маленьких молекул [9-11].

Результати досліджень. У цій роботі ми наводимо методику одержання ефективних сорбентів на основі модифікованих бентонітових глин для уловлення сірководню з газових викидів. Для синтезу такого роду сорбентів як сировину використовували карбонатомісні глини із відвалів Язівського родовища сірки (Яворівський район, Львівська область). Особливістю цих глин є високий вміст карбонатів кальцію та магнію (до 20 % мас.) [12]. Наявність карбонатної складової у структурі язівських глин унеможлиблює їх використання для виробництва будматеріалів, проте дає змогу проводити процеси модифікування за рахунок руйнування карбонатів кислими розчинами хлоридів перехідних металів з одночасним осадженням відповідних нерозчинних гідроксисполук на поверхні дисперсних глинистих частинок.

Дослідження процесу синтезу таких сорбентів складалося із таких етапів:

- підготовка глинистого мінералу;
- визначення співвідношення між глинистим мінералом і модифікатором;
- синтез експериментальних партій та визначення складу одержаних зразків;
- дослідження динаміки зміни концентрації хлориду кальцію у промивних водах з метою визначення оптимальної кількості промивань.

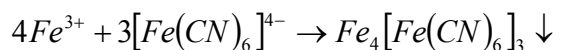
Підготовка глинистого матеріалу для синтезу полягає у приготуванні глинистої суспензії. Для цього усереднений та подрібнений зразок глинистого мінералу масою 100 г засипали в батарейний стакан та заливали 500 мл технічної води. Залишали на 24 год. для набухання.

Після цього проводили визначення співвідношення між глинистим мінералом і модифікатором. Мірний циліндр заповнювали розчином модифікатора до мітки. У стакан із глинистою суспензією прикрапували по 2-3 см³ модифікатора. Внаслідок поступового додавання розчину модифікатора при перемішуванні спостерігалось інтенсивне газовиділення. Це свідчить про те, що відбувається руйнування карбонатної складової глини з виділенням CO_2 та осадженням на глинистій матриці еквівалентної кількості гідролізованих нерозчинних форм солей відповідних металів.

Процес взаємодії карбонатомісної глини з розчином хлориду заліза (III) протікає з достатньою інтенсивністю за кімнатної температури. Механізм взаємодії на прикладі хлориду заліза (III) можна зобразити схемою:

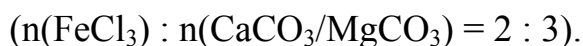


Коли газовиділення припинилося за допомогою крапельної реакції визначали якісно наявність розчиненого заліза у суспензії за такою реакцією:



Для цього на фільтрувальний папірець переносили паличкою краплю фероціаніду калію, на невеликій відстані від якої переносили краплю суспензії. Якщо на границі контакту двох крапель не з'являлося блакитне забарвлення, то процедуру повторювали. Коли ж при черговому додаванні порції модифікатора на фільтрувальному папірці утворюється блакитна пляма, то це свідчить про утворення берлінської лазури і додавання модифікатора припиняли, а за 10-15 хв. проводили повторну крапельну реакцію. Якщо забарвлення не з'являлося додавали ще трошки модифікатора, перемішували і, зачекавши 10-15 хв. після припинення газовиділення, знов проводили якісну реакцію на залізо. Модифікування можна вважати завершеним тоді, коли блакитне забарвлення на границі контакту краплі суспензії із краплею фероціаніду калію не зникає навіть після проходження певного часу.

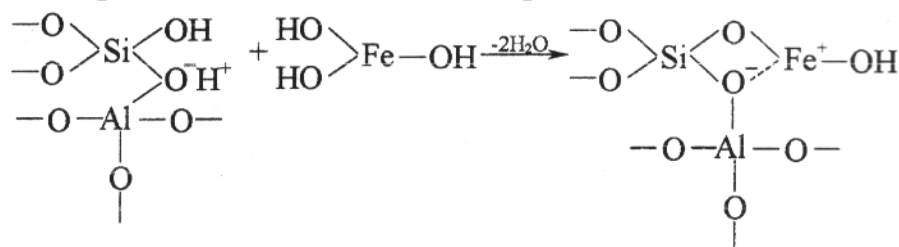
Згідно з цим механізмом, теоретично на основі стехіометричних розрахунків можна стверджувати, що 2 молі $FeCl_3$ руйнують 3 молі карбонатів:



Але таке співвідношення не підтверджується на практиці. Експериментально встановлене співвідношення:



Це розходження між теоретичним стехіометричним співвідношенням компонентів та експериментально встановленим пояснюється тим, що поверхня глинистого мінералу є активним компонентом системи і експериментально встановлене співвідношення відповідає двоцентровому закріпленню гідролізованої форми хлориду заліза (III) на поверхні глинистого мінералу. Структуру модифікованої глини можна зобразити такою схемою:

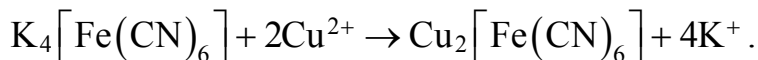


Таким чином, внаслідок модифікування глини хлоридом заліза (III) має місце як хімічна, так і поверхнева взаємодія глинистого мінералу з модифікатором.

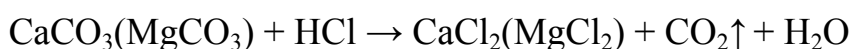
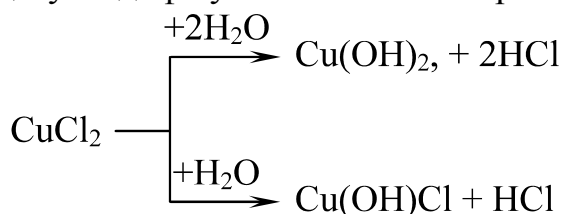
Методика дослідження процесу синтезу мідевісних сорбентів є аналогічною до синтезу залізовмісних сорбентів. Різниця полягає у тому, що взаємодія карбонатомісної глини з розчином хлориду міді (II) за кімнатної

температури відбувається досить повільно, і тому синтез мідевмісних сорбентів проводиться при нагріванні на водяній бані за 60-70 °С. При цьому гідроліз CuCl_2 відбувається з утворенням як повністю гідролізованої форми $\text{Cu}(\text{OH})_2$, так і частково гідролізованого основного хлориду $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$.

Методика проведення якісної реакції на іони міді є аналогічною, лише колір сполуки $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ бордовий. Реакція проходить так:



Механізм процесу модифікування можна зобразити схемою:



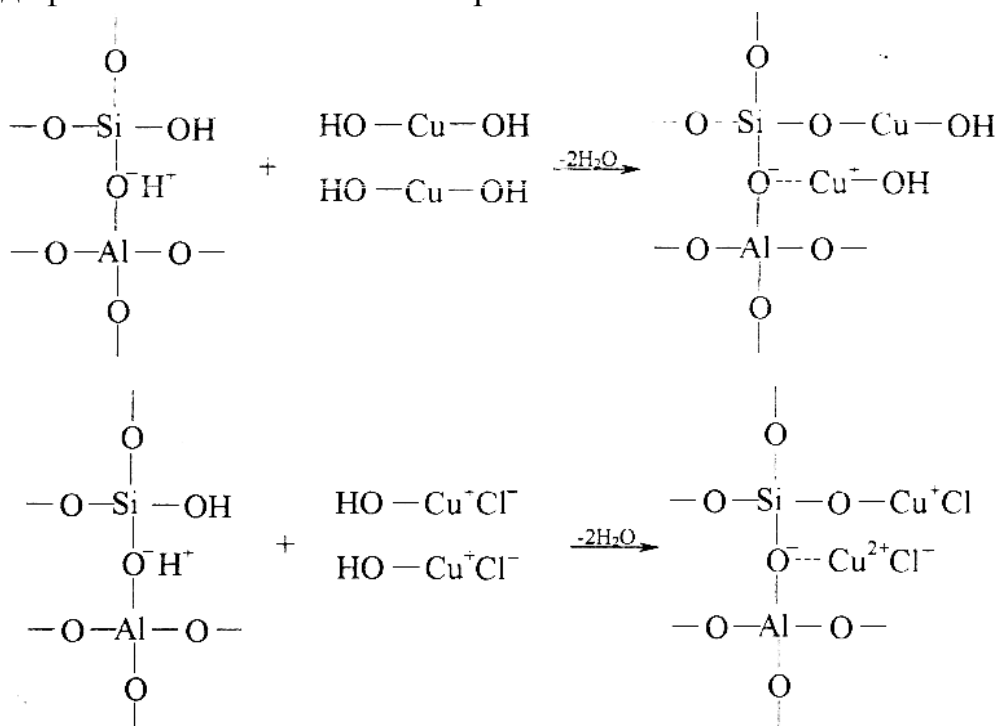
Згідно з даним механізмом, теоретично на основі стехіометричних розрахунків можна стверджувати, що при повному гідролізі 1 моль CuCl_2 руйнує 1 моль карбонатів ($n(\text{CuCl}_2) : n(\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3) = 1 : 1$). За умови утворення гідрохлориду міді співвідношення буде таким:



Але експериментально встановлене співвідношення є таким:



Таким чином, поверхня глинистого мінералу є активним компонентом системи. Отримане експериментально співвідношення підтверджує, що гідроліз хлориду міді проходить за двома зазначеними вище реакціями. Структуру модифікованої глини можна зобразити такою схемою:



Таким чином, на поверхні глини осаджуються як форми $-\text{Cu}-\text{OH}$, так $-\text{Cu}-\text{OH}-\text{Cl}$. Дослідження динаміки зміни концентрації хлориду кальцію у

промивних водах полягає в тому, що модифіковану глинисту масу необхідно відмивали до того часу, поки реакція розчину на іони хлору не стала рівною реакції технічної води.

Для визначення кількості необхідних промивань використовувався візуальний метод. Відбирали пробу промивної води і до неї додавали 2-3 краплі нітрату аргентуму. Для порівняння застосовували пробірку з технічною водою, до якої додали той самий реагент. Цим методом приблизно оцінювали кількість промивань. Для остаточного вирішення питання кількості промивань використовували метод аналізу відібраних проб на іони кальцію після кожного промивання.

Під час промивання застосовували технічну воду. Об'єм води, що додавали для кожного промивання – 500 мл. Розчин промивання декантацією відділяли від глинистої суспензії і відбирали пробу на аналіз. Для аналізу відбирали 7 проб, щоб дослідити спад концентрації іонів кальцію у промивних водах. Для порівняння відбиралися проби водопровідної води. Результат приведений у графі "вода". Динаміку промивання наведено на рисунку.

На основі аналізу обирали кількість промивань – 5, після п'ятого промивання вміст іонів кальцію не перевищує вміст у технічній воді.

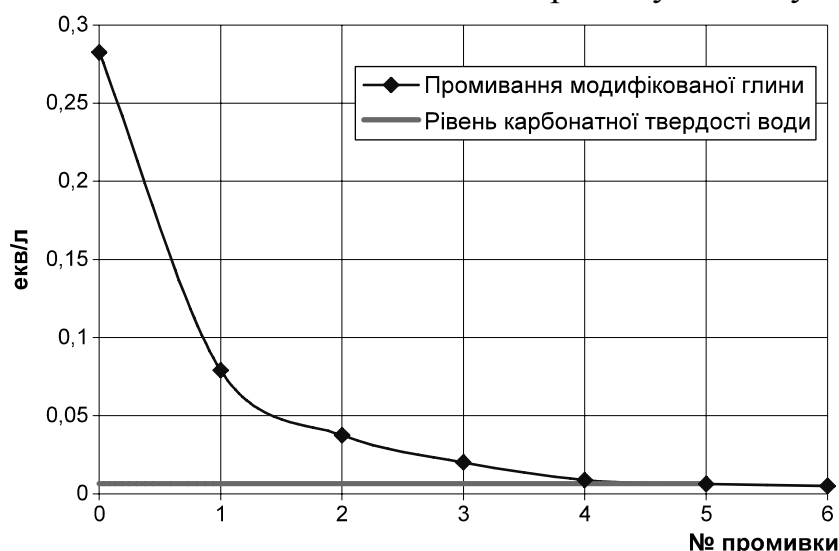


Рис. Динаміка промивання глинистого розчину

Після промивання декантацією, осад центрифугують при кількості обертів 6000 об./хв., сушать до ступеня формувальної вологості і формують гранульований сорбційний продукт.

Для підтвердження наявності у складі модифікованих зразків іонів відповідних металів було проведено елементний аналіз зразків природної глини та її модифікатів. Результати аналізу наведено у табл.

Для проведення елементного аналізу вихідного та модифікованих зразків відбирали наважки кожного із зразків, переносили у колби об'ємом 25 мл, обробляли соляною кислотою і залишали на 24 год. Вміст елементів визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії (спектрофотометр Hitachi Z-5300). Калібрувальні розчини готували з відповідних стандартних концентрацій-реагентів для атомно-абсорбційного аналізу виробництва фірми Fluka.

З табл. видно, що процес модифікування супроводжується значним зниженням вмісту кальцію та магнію, що підтверджує дані попередніх дослі-

джень хімізму процесу [13, 14]. При цьому вміст металу-модифікатора істотно більший, ніж у випадку простого катіонного обміну [15].

Табл. Зміна хімічного складу глини у процесі її модифікування солями перехідних металів

Зразок	Визначувані елементи, % мас.			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺
Природна глина	3,99	0,33	1,12	—
Залізовмісна глина	0,89	0,18	4,54	—
Мідевісна глина	1,23	0,20	—	4,28

Висновки

Було досліджено процес синтезу нових сорбційних матеріалів для знешкодження сірководневих газових викидів.

Розроблено методику синтезу, яка дає змогу наносити на глинисту матрицю максимальну кількість гідроксидів заліза (III) та міді (II).

Аналітичним шляхом визначено максимальну кількість відповідних металів, яку можливо нанести на глинисту матрицю.

Література

1. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочишников Н.С. Техника защиты окружающей среды. – М.: Химия, 1989. – 511, [1] с.
2. Комаров В.С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. – Минск: Наука и техника, 1970. – 317 с.
3. Zhe Ding, Ray L. Frost. *Thermochimica Acta* 416 (2004) 11-16.
4. Zhu H.Y., Zhu Z.H., and Lu G.O., *Phys J. Chem.* B 2000, 104, 5674-5680.
5. Skoularikis N.D., Coughlin R.W., Kostapapas A., Carrado K., Suib S.L., *Appl. Catal. A* 1988, 39, 61.
6. Lenarda M., Ganzerla B.J., Storaro L., Enzo S., Zaroni R., *Mol J. Catal.* 1994, 92 (2), 201.
7. Jia-Qian Jiang, Colin Cooper, Sabeha Ouki, *Chemosphere* 47 (2002) 711-716.
8. Jia-Qian Jiang, Colin Cooper, Sabeha Ouki, *Chemosphere* 53 (2003) 53-62.
9. Comets J.-M., Kevan L., *Phys J. Chem.* 97 (1993) 466.
10. Ghagiri M., Farzaneh F., Ghandi M., Alizadeh M., *Mol J. Catal. A Chem.* 233 (2005) 127.
11. Joseph T., Shanbhag G.V., Halligudi S.B., *Mol J. Catal. A Chem.* 236 (2005) 139.
12. Даценко Н.М., Кузьма Д.Б. Литолого-минералогическая характеристика глинистых пород Язовского серного месторождения// Деп. в УкрНИИТИ 22.06.1988 № 1584 – Ук88.
13. Кріп І.М., Степова К.В. Модифікування сірих язівських глин кислими розчинами хлориду заліза (III) з метою одержання залізовмісних глинистих сорбентів// Вісник НУ "Львівська політехніка". – Львів: НУ "Львівська політехніка". – 2005, № 536. – С. 163-165.
14. Кріп І.М., Фетісова М.А. Модифікування бентонітових глин рідкими відходами хлориду міді// Вісник НУ "Львівська політехніка". – Львів: НУ "Львівська політехніка". – 2005, № 536. – С. 160-162.
15. Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наук. думка, 1975. – 351 с.

УДК 66.047

**Проф. Я.М. Ханик, д-р техн. наук; асист. Т.І. Римар;
ст. викл. І.О. Гузьова, канд. техн. наук – НУ "Львівська політехніка"**

ОСОБЛИВОСТІ ГІДРОДИНАМІКИ ПІД ЧАС РУХУ ТЕПЛОНОСІЯ КРІЗЬ ШАР СУХОГО ДИСПЕРСНОГО МАТЕРІАЛУ

Наведено результати досліджень гідродинаміки монодисперсних шарів сухої глини, сформованої у вигляді частинок циліндричної форми, що мають різний ді-