Журнал физической химии Т.66, 1992, № 5, 1277 – 1280
Физическая химия поверхностных явлений

УДК 541.183.26:666.193.2: (546.224-31+546.221.1)

Железнов А. В., Калинин Э. А., Бекман И.Н., Сафонов М. С.

ПЛАНАРНЫЕ СОРБИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА 1. АДСОРБЦИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

Изучена возможность использования выщелоченных базальтовых волокон для адсорбции серосодержащих газов (величина удельной поверхности волокон (5,0-6,5)*10^5 $м^2$/кг). Исследована адсорбция сероводорода и сернистого ангидрида на данных адсорбентах. Показано, что сорбционная емкость выщелоченных базальтовых волокон по этим газам сопоставима с применяемыми в промышленности цеолитами и силикагелями. На основании экспериментальных изотерм рассчитаны изостерические теплоты адсорбции сероводорода и сернистого ангидрида на исследуемых адсорбентах.

Прогресс в вопросах охраны окружающей среды невозможен без создания новых методов очистки сбросных газовых потоков химических пред приятии от сернистых соединений. Один из перспективных подходов в плане повышения эффективности адсорбционных методов очистки основан на применении пространственно организованных адсорбционных аппаратов о регулярной упаковкой планарных сорбирующих материалов. Предварительные теоретические оценки [1] показывают, что оптимальная структура размещения адсорбирующего материала в аппарате позволяет достигнуть одновременно значительного снижения диффузионного и термического сопротивлений в процессах адсорбции и регенерации сорбента и потерь механической энергии на преодоление аэродинамического сопротивления.

Основная масса промышленных адсорбентов выпускается в гранулированной форме, тогда как для адсорберов с регулярной структурой требуются новые планарные адсорбенты (ткани, войлок и т. п.) с хорошими адсорбционными, фильтрационными и конструкционными свойствами. Цель настоящей работы - изучение возможности использования войлочных материалов из выщелоченных базальтовых волокон для адсорбции серосодержащих газов.

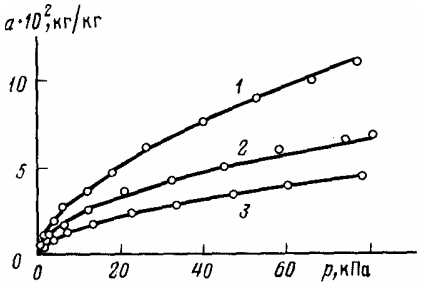


Рис. 1

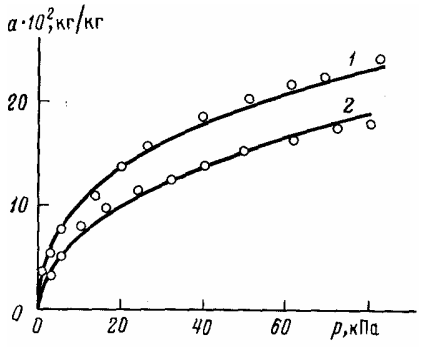


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы адсорбции сероводорода на выщелоченном базальтовом волокне при различных температурах: *1* - 304, *2* - 320, *3* - 335 К: кривые - расчет по уравнению Дубинина – Астахова
Рис. 2. Изотермы адсорбции сернистого ангидрида на выщелоченном базальтовом волокне при различных температурах: *1* - 299, *2* - 313 К; кривые - расчет по уравнению Дубинина - Астахова

Экспериментальная часть

Базальтовые материалы выбраны в качестве объекта исследования вследствие их высокой механической прочности, химической и температурной устойчивости. наличия гибких конструкционных свойств и недефицитности сырья. В исходном состоянии они не обладают адсорбционными свойствами. В настоящей работе для создания и развития системы транспортных и адсорбирующих пор исходные волокна выщелачивали соляной кислотой по способу [2]. В ходе экспериментов по кислотной обработке волокон независимо и в широких пределах изменяли такт' параметры, как концентрация кислоты, температуры процесса и время обработки, стадийность.

Для характеристики образцов волокнистых материалов было проведено определение величины их удельной поверхности методом тепловой десорбции азота [3]. В качестве эталонного образца использовали силохром с удельной поверхностью $7{,}8*10^4$ $м^2$/кг. Величина удельной поверхности лучших образцов материалов из выщелоченных базальтовых волокон составила $(5{,}0\text{-}6{,}5)*10^5$ $м^2$/кг.

С целью изучения адсорбционных характеристик полученных материалов по отношению к серосодержащим газам (сероводород, сернистый ангидрид) создана экспериментальная установка, позволяющая изучать адсорбционное равновесие в системе адсорбент - адсорбат в интервале давлений 0,2-80 кПа и температур *273* - 373 К. Величину адсорбции определяли весовым методом с помощью кварцевых пружинных весов Мак-Бена чувствительностью $2*10^{-4}$ кг/м. Для предотвращения взаимодействия материалов и узлов установки с агрессивными кислыми газами (H_2S, SO_2) использовали тефлоновые краны и ловушку, охлаждаемую жидким азотом; поверхности ртути в U-манометре были покрыты слоем силиконового масла.

Перед проведением адсорбционных измерений каждый образец регенерировали при 390-420 К в потоке аргона в течение 15-20 мин. Условия регенерации определяли из результатов термогравиметрического анализа образцов. Температуру адсорбционной системы в течение эксперимента поддерживали постоянной. Установление равновесия адсорбент - адсорбат контролировали по совпадению результатов трех последовательных измерений растяжения пружины по катетометру с интервалом 10-15 мин. Изотермы адсорбции (12-15 точек) снимали в интервале давлений 0,2-70 к11а и температур 293-353 К.

Обсуждение результатов

Типичные изотермы адсорбции сероводорода и сернистого ангидрида для различных температур представлены на рис. 1 и 2. Видно, что при увеличении температуры сорбционная емкость уменьшается. Измеренная емкость сорбентов по сернистому ангидриду достигает 0,24 - 0,26 кг/кг, по сероводороду - 0,10 -0,15 кг/кг, что вполне сопоставимо с применяемыми в настоящее время в промышленности цеолитами и силикагелями [4]. Как видно из рисунков, полученные изотермы не достигали насыщения в условиях эксперимента. Поэтому предельная емкость адсорбентов из выщелоченных базальтовых волокон будет существенно выше; для ее определения необходимо проводить измерения при более высоких давлениях серосодержащих газов.

Для описания адсорбционных изотерм, соответствующих объемному заполнению пор адсорбента, использовали характеристическое уравнение Дубинина - Астахова с нецелочисленными значениями *n:*

$$a = a_0 \exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^n\right] \qquad (1)$$

$$A = RT\ln\left(\frac{p_S}{p}\right)$$

где а — величина адсорбции, а0 – предельная величина адсорбции, A - уменьшение свободной энергии адсорбции, E — - характеристическая энергия адсорбции в характеристической точке, n — константа, R – газовая постоянная, T - абсолютная температура, p_s — давление насыщенного

пара адсорбата, *p*- равновесное давление. Константа *n* определяется структурой пористого материала – для микропористых образцов равна 2, для мезопористых - 1.

Параметры уравнения (1) (a_0, E и n) определяли методом нелинейного МНК по совокупности изотерм для отдельного образца. Как видно из рис. 1 и 2, рассчитанные по модели (1) кривые удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции q от величины адсорбции рассчитывали согласно [5] по формуле:

$$q = E\left[\left(\ln\frac{a_0}{a}\right)^{1/n} + \frac{\alpha T}{n}\left(\ln\frac{a_0}{a}\right)^{(1/n)-1}\right]$$

где а — термический коэффициент расширения адсорбата, вычисленный согласно [6]. Численные значения параметров адсорбции приведены в таблице. Значения параметра *n* для адсорбции как H_2S так и SO_2 указывают на преобладание мезопор в исследованном адсорбенте.

Табл. 1. Параметры уравнения Дубинина-Астахова, рассчитанные для изотерм адсорбции серосодержавдих газов на адсорбентах из выщелочены волокон (δ - среднеквадратичное отклонение)

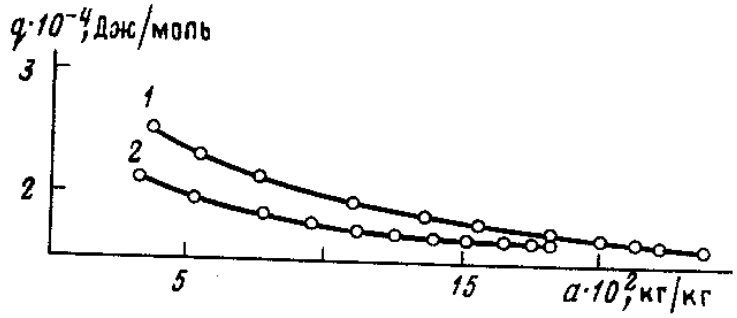
Т, К	a_0, кг/кг	Е, Дж/моль	а	$\delta*10^7$
		H_2S на образце 1		
304	0,723±0,048	4375± 102	1,00	8,5
320	0,401±0,083	4186±372	0,87	21
335	0,355±0,027	4465±122	0,93	2,6
		SO_2 на образце 2		
299	0,356±0,02б	7095±381	1,14	140
313	0,273±0,013	7001 ±242	1,30	55

Рис. 3. Зависимости дифференциальной теплоты от величины адсорбции сероводорода, соответствующие экспериментальным данным рис.1

На рис. 3 и 4 приведены рассчитанные на основе экспериментальных изотерм зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от величины адсорбции сероводорода и сернистого ангидрида соответственно. В обоих случаях наблюдается уменьшение величины q с ростом адсорбции. Небольшие значения дифференциальных теплот адсорбции свидетельствуют о слабом взаимодействии адсорбатов с данным типом адсорбентов. Поэтому условия регенерации сорбентов из выщелоченных базальтовых волокон более мягкие, чем например для цеолитов. Полная регенерация осуществляется при 373-423 К.

Результаты изучения адсорбции сероводорода и сернистого ангидрида на выщелоченных базальтовых волокнах показывают, что данные адсорбенты являются перспективными для использования и качестве поглотителей серосодержащих газов.

Рис.4. Зависимости дифференциальной теплоты от величины адсорбции сернистого ангидрида, соответствующие экспериментальным изотермам рис. 2



Авторы выражают благодарность М. Ф. Маховой за предоставленные исходные образцы базальтового волокна и С. Г. Смирнову за синтез на специальной установке сероводорода из элементов.

Список литературы

1. *Сафонов М. С.. Воскресенский Н. М. //* Теор. основы хим. технол. 1988. Т. 22. № 4.
2. Щербак Т. И.. Бекман И. Н., Железное А. В. и др.. Способ получения сорбента дли очистки газов: А. с. 1528553 СССР// Б. И. 1989. № 46.
3. *Грег С.. Синг К.*. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.; Мир, 1984.
4. *Бекиров Т. М.* Первичная переработка природных газов. М.: Химия, 1987,
5. *Беринг Б. П . Гордеева В. А; Дубинин М М и др.//* Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 1, С. 22.
6. *Дубинин М. М., Астахов В.* А. //Там же. 1971. №1. С.11.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Химический факультет