

Физико-химические аспекты адсорбции диоксида серы углеродными адсорбентами

С.А.Ануров

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9, факс (095) 200–4204

Обобщены и систематизированы литературные данные о химизме адсорбции диоксида серы на углеродных адсорбентах. Рассмотрено влияние различных факторов (природы углеродной матрицы, метода активации, химии поверхности адсорбентов, температуры, состава газового потока и др.) на процесс поглощения SO_2 активными углями и полукоксами. Обсуждены возможные пути взаимодействия диоксида серы с углеродной поверхностью.

Библиография — 128 ссылок.

Оглавление

I. Введение	718
II. Общие закономерности адсорбции SO_2 углеродными адсорбентами	719
III. Природа активных центров адсорбции SO_2 на углеродных адсорбентах	727
IV. Заключение	730

I. Введение

Защита окружающей среды от загрязнений является одной из наиболее важных и сложных социально-экологических проблем. В настоящее время в атмосферу выбрасывается примерно 2.5 млрд. т загрязняющих веществ в год.¹ Массовыми загрязнителями воздушного бассейна являются оксиды углерода, азота, серы, пыль, аммиак и различные углеводороды. Среди них наибольшую опасность представляет диоксид серы, который, попадая в атмосферу, способен образовывать серную кислоту. Кислотные осадки в виде дождя или снега отрицательно воздействуют на здоровье людей, флору и фауну, вызывают разрушение конструкционных материалов. Диоксид серы образуется главным образом в процессе сжигания топлива на тепловых электростанциях. Источниками выделения больших количеств SO_2 являются также цветная металлургия и, в меньшей степени, сернокислотное производство и регенерация серы по методу Клауса.

В 1980 г. в странах Европейского Экономического Сообщества только крупными установками для сжигания топлива было выброшено в атмосферу около 145 млн. т SO_2 . В большинстве промышленно развитых стран приняты государственные решения, направленные на резкое снижение выбросов диоксида серы. Директива ЕЭС 1989 г. предписывает осуществить сокращение выделения SO_2 в три этапа и называет контрольные сроки окончания этих этапов:² 1993 г., 1998 г. и 2003 г. (табл. 1). Это позволит не только решить важнейшую экологическую проблему, но и сэкономить цен-

ное серосодержащее сырье для производства серной кислоты и других химических продуктов.

В зависимости от условий выделения диоксида серы применяют различные методы его удаления из газовых потоков. Одними из наиболее рациональных и перспективных являются процессы извлечения SO_2 углеродными адсорбентами (активными углями и полукоксами), позволяющие получать диоксид серы в удобной для его дальнейшего использования форме — в виде газа, обогащенного SO_2 , жидкого диоксида серы, элементарной серы, а также серной кислоты. На базе углеродных адсорбентов создан ряд процессов очистки отходящих газов от SO_2 .^{3–8} Практически все они успешно прошли пилотные и опытно-промышленные испытания, а некоторые внедрены в производство.

Хотя углеадсорбционный метод уже используется в промышленности, вопрос о химизме взаимодействия диоксида серы с углеродной поверхностью до сих пор остается откры-

Таблица 1. Объемы выбросов SO_2 в атмосферу в странах ЕЭС.

Страна	Выбросы SO_2 в 1980 г., тыс. т	Выбросы SO_2 , тыс. т, и их изменение по отношению к 1980 г. в %		
		1993 г.	1998 г.	2003 г.
Бельгия	530	318/–40	212/–60	159/–70
Дания	323	213/–34	141/–56	106/–67
Германия	2225	1335/–40	890/–60	668/–70
Греция	303	320/+6	320/+6	320/+6
Испания	2290	2290/0	1730/–24	1440/–37
Франция	1910	1146/–40	764/–60	573/–70
Ирландия	99	124/+25	124/+25	124/+25
Италия	2450	1800/–27	1500/–39	900/–63
Люксембург	3	1.8/–40	1.5/–50	1.5/–50
Нидерланды	299	180/–40	120/–60	90/–70
Португалия	115	232/+102	270/+135	206/+79
Великобритания	3883	3106/–20	2330/–40	1553/–60

С.А.Ануров. Доктор технических наук, профессор Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева. Телефон: 978–9451. Область научных интересов: поверхностные явления, адсорбция, адсорбенты, адсорбционные процессы.

Дата поступления 10 января 1996 г.

тым. Растущий интерес к этой проблеме объясняется не только ее научным значением,² но и необходимостью сформулировать основные требования к углеродным адсорбентам, способным эффективно извлекать диоксид серы из газовых потоков.

В литературе имеется немало сведений об адсорбции диоксида серы углеродными материалами, однако практически отсутствуют обобщающие работы, посвященные критическому анализу экспериментальных данных. Опубликованный нами ранее обзор,⁹ а также попытка авторов работы¹⁰ обобщить имеющийся материал неполны, морально устарели и не отражают всей глубины проблемы. В настоящем обзоре, мы попытались восполнить существующий пробел.

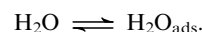
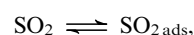
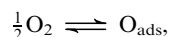
II. Общие закономерности адсорбции SO₂ углеродными адсорбентами

1. Формы связи SO₂ с углеродной поверхностью

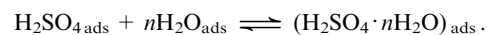
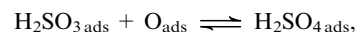
Исследование химизма поглощения SO₂ углеродными адсорбентами предполагает выяснение природы стадий адсорбции диоксида серы из сложной газовой смеси, содержащей SO₂, O₂, N₂, CO₂, H₂O и другие компоненты, и последующего превращения SO₂ в конечный продукт, а также установление той роли, которую играют в этих стадиях отдельные составляющие поверхности углей и полукоксов.

Переход диоксида серы в адсорбированное состояние не может произойти сразу в результате одного элементарного акта. Процесс поглощения молекулы SO₂ состоит из ряда последовательных стадий. Закономерности сорбционного процесса зависят от природы сорбента, технологических условий сорбции и химического состава очищаемого газа. Однако всегда можно выделить типичные первичные или вторичные реакции, протекающие при прохождении газовой смеси через слой углеродного адсорбента.

Первичные адсорбционные процессы, которые осуществляются при условии одновременного присутствия в газе SO₂, O₂ и паров воды, можно описать следующими уравнениями:^{11–21}



Далее возможны вторичные превращения адсорбированных компонентов:



Обычно на реальных поверхностях, особенно при использовании активных углей и полукоксов, возникает большой набор сорбированных форм, далеко не все из которых принимают непосредственное участие в поглощении SO₂. Влияние их на адсорбцию диоксида серы может проявляться, в частности, в том, что они каким-то образом изменяют свойства углеродной поверхности или просто блокируют отдельные участки, представляющие собой активные центры адсорбции SO₂.

Было выдвинуто предположение о существовании двух форм связи диоксида серы с углеродной поверхностью, каждая из которых характеризуется определенной теплотой адсорбции и температурой десорбции.^{22–31} К такому заключению приводит анализ изобар десорбции SO₂ с углеродных адсорбентов. Практически во всех случаях имеются горизонтальные участки в интервале температур 100–150°C (рис. 1). При низких температурах (< 150°C) десорбируется слабосвя-

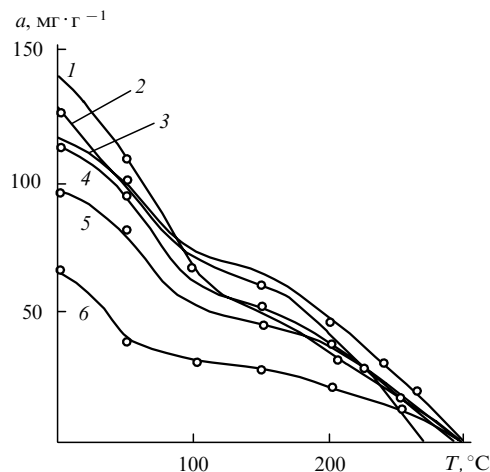


Рис. 1. Изобары десорбции диоксида серы из углеродных адсорбентов: 1 – СКТ, 2 – АР-3, 3 – АГ-5, 4 – ИГИ, 5 – КАД, 6 – БАУ.

занный диоксид серы, удерживаемый на поверхности силами Ван-дер-Ваальса. Удаление этой части SO₂ достигается быстро, за 10–20 мин, что указывает на малую величину энергии связи этой формы диоксида серы с поверхностью (рис. 2, кривая 1). С повышением температуры до 200°C количество десорбируемого SO₂ практически не увеличивается.

Выше 200°C десорбируется более прочно связанная форма SO₂, удерживаемая химическими силами. О химическом характере взаимодействия этой части SO₂ с поверхностью свидетельствует и скорость десорбции: процесс протекает медленно и завершается в течение 50–90 мин (рис. 2, кривая 2).

Такой взгляд на формы связи диоксида серы с углеродной поверхностью находит подтверждение, с одной стороны, в величинах теплот адсорбции, а с другой, в результатах спектрального анализа. Так, теплота адсорбции слабосвязанной части диоксида серы с активными углями и полукоксами во всех случаях составляет менее 50 кДж·моль⁻¹ (см.^{32–39}). Это позволяет утверждать, что данная часть SO₂ является физически адсорбированной формой, которая удерживается на поверхности дисперсионными силами. О наличии на поверхности углеродных адсорбентов молекулярно сорбированного SO₂ свидетельствует и существование полосы погло-

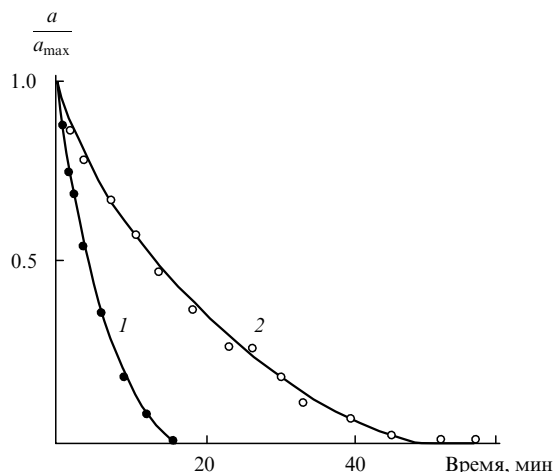


Рис. 2. Кинетика десорбции диоксида серы из активного угля АР-3 при температурах, °C: 1 – 150, 2 – 350.

щения 1350 см^{-1} в ИК-спектрах практически всех отечественных и зарубежных углеродных материалов, насыщен- ных диоксидом серы.^{40, 41}

Сильносвязанная форма диоксида серы характеризуется более высокой теплотой адсорбции ($> 80\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). В ИК-спектрах активных углей и полукоксов этой форме соответствуют интенсивные полосы поглощения в области $950, 1050, 1170, 1250\text{ см}^{-1}$, принадлежащие сернистым соединениям различной степени окисленности,^{40, 41} что позволяет говорить о протекании хемосорбционных процессов.

Количественное соотношение между этими двумя формами определяется, с одной стороны, природой адсорбентов, а с другой, условиями адсорбции. Максимальная адсорбция диоксида серы в физической форме, не превышающая 50% от общей адсорбции, достигается при поглощении SO_2 из сухого бескислородного газа. Во всех случаях вначале происходит физическая адсорбция SO_2 , а затем в результате химической реакции с поверхностными соединениями возникает та или иная форма хемосорбированного диоксида серы.

Хемосорбция, как будет показано ниже, представляет собой процесс взаимодействия адсорбированных молекул диоксида серы с функциональными кислородными группами основного характера находящимися на поверхности углеродных адсорбентов, в результате чего образуется активный комплекс типа $\text{C}-\text{SO}_2$, обладающий определенной химической активностью. Если считать, что каждая хемосорбированная молекула SO_2 занимает только один активный центр, можно приблизительно оценить общее количество первичных активных центров на поверхности адсорбентов и площадь, занимаемую молекулами диоксида серы. Так, например, активный уголь AP-3 с удельной поверхностью $S_{\text{ВЕТ}} = 730\text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ способен поглотить диоксид серы из сухого кислородсодержащего газа в максимальном количестве $a = 125\text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, т.е. $2\text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Площадь поперечного сечения молекулы SO_2 (средний диаметр $3.38 \cdot 10^{-10}\text{ м}$) равна $S = 8.967 \cdot 10^{-20}\text{ м}^2$. Тогда общая площадь, занимаемая хемосорбированными молекулами SO_2 , составит

$$S_{\Sigma} = SaN_A = 8.967 \cdot 10^{-20} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 108\text{ м}^2,$$

что составляет 1/7 поверхности угля (N_A — число Авогадро). Число активных центров на 1 м^2 поверхности угля равно

$$\frac{aN_A}{S_{\text{ВЕТ}}} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{730} = 1.65 \cdot 10^{18}.$$

С технологической точки зрения особый интерес вызывают факторы, которые определяют как адсорбционную емкость сорбентов по SO_2 , так и сам химизм процесса. Подобными факторами могут быть пористая структура адсорбента, количественный и качественный состав золы, а также химическая природа поверхности. Кроме того, большое значение могут иметь условия проведения процесса: температура, состав газовой смеси и др.

2. Влияние пористой структуры адсорбентов

Известно, что одним из важнейших факторов, влияющих на адсорбционную емкость поглотителей, является их пористая структура.^{42, 43} Следует ожидать, что в случае чисто физической адсорбции и при доступности всех микропор адсорбента для данного адсорбата адсорбционная емкость углеродных материалов будет тем больше, чем выше их пористость. Экспериментальная проверка этого предположения была проведена^{44–47} с использованием в качестве адсорбентов различных по происхождению и методам активации отечественных и зарубежных промышленных активных углей: СКТ, AP-3, АГ-3, АГ-5, КАД-иодный, БАУ (Россия), Norit-2RL-Extra (Нидерланды), А-Г (Польша), опытных образцов активных углей ИГИ (Россия) и WJ-4 (Польша), активного кокса К-14 (Польша), полукоксов ПК-1 и ПК-2, полученных пиролизом бурых углей Ирша-Бородинского месторождения, а также германской сажи типа Corax LHS. Параметры пористой структуры некоторых исследованных адсорбентов представлены в табл. 2.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные о статической адсорбции диоксида серы из сухой бескислородной смеси при температуре 25°C . Среди отечественных адсорбентов наибольшей емкостью по SO_2 во всем диапазоне изученных концентраций обладают буроугольные полукоксы ПК-1 и ПК-2 (кривые 1 и 2). Статическая адсорбционная емкость этих поглотителей при концентрации диоксида серы в очищаемом газе 0.1 об.% составляет соответственно 100 и 110 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ (см.³¹). Среди активных углей наиболее адсорбционноемкими являются образцы марок СКТ и AP-3 (45.4 и 67.2 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно),³¹ а из зарубежных углеродных материалов — польский активный кокс К-14 (50.3 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$).

Однако во всех случаях адсорбционная емкость исследованных углеродных поглотителей по диоксиду серы не коррелировала с параметрами их пористой структуры (общим

Таблица 2. Характеристики пористой структуры некоторых углеродных адсорбентов.

Параметр	Марка адсорбента											
	СКТ	AP-3	АГ-3	АГ-5	КАД	БАУ	ИГИ	Norit	WJ-4	AG	К-14	Corax
Общий объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.98	0.70	0.74	0.56	0.70	1.5	0.81	1.09	1.81	0.92	0.43	0.14
Объем микропор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.51	0.33	0.30	0.27	0.29	0.23	0.40	0.60	0.46	0.28	0.16	0.04
Объем мезопор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.20	0.07	0.19	0.10	0.15	0.08	0.11	0.09	0.41	0.16	0.03	0.10
Объем макропор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.27	0.30	0.25	0.19	0.51	1.10	0.30	0.40	0.94	0.48	0.24	—
Удельная поверхность мезопор, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	105	48	33	35	110	57	35	72	245	107	16	42
Общая удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	970	731	427	410	620	584	850	1550	1350	790	790	84
Предельный объем адсорбционного пространства, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.55	0.35	0.3	0.25	0.30	0.20	0.39	—	—	—	—	—
Характеристическая энергия адсорбции стандартного пара, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	21.7	20.1	21.3	20.4	19.7	25.5	19.6	—	—	—	—	—
Характеристический размер микропор, Å	5.6	5.9	5.6	5.9	6.1	4.8	6.1	—	—	—	—	—

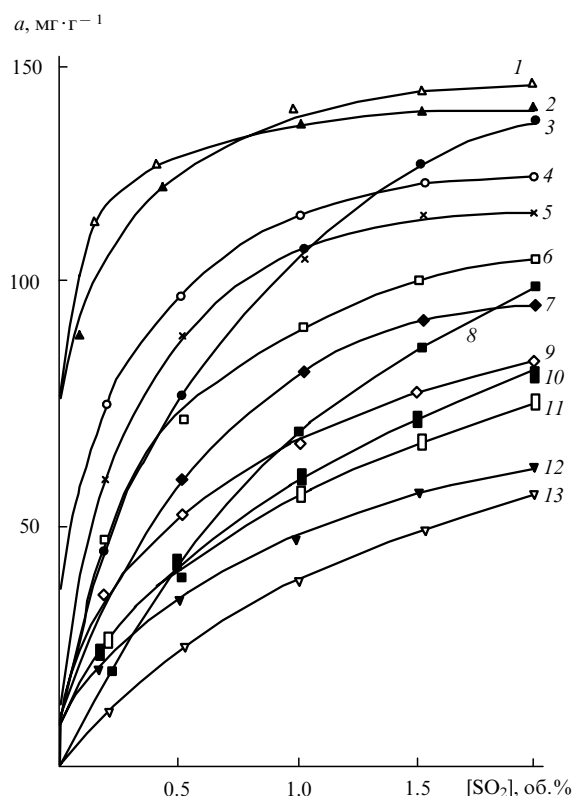


Рис. 3. Изотермы адсорбции диоксида серы на различных углеродных адсорбентах при 25°C: 1 — ПК-1, 2 — ПК-2, 3 — СКТ, 4 — АР-3, 5 — КАД, 6 — ИГИ, 7 — АГ-5, 8 — Norit, 9 — К-14, 10 — А-Г, 11 — АГ-3, 12 — БАУ, 13 — WJ-4.

объемом пор, объемами мезо- и микропор, предельным объемом адсорбционного пространства W_0), а также с удельной поверхностью. Тем не менее авторы работы⁴⁷ связывали повышенную адсорбционную емкость кокса К-14 с наличием у него определенного количества супермикропор. У остальных адсорбентов такой разновидности пор обнаружено не было.

Таким образом, создается впечатление, что сама по себе пористая структура различных по происхождению и методам активации углеродных адсорбентов не оказывает решающего влияния на их адсорбционную емкость по диоксиду серы.

Однако этот вывод не следует распространять на углеродные адсорбенты, полученные из одного исходного материала и с использованием единого метода активации. В работах^{48,49} было осуществлено полукоксование методом термического пиролиза при 500–800°C без доступа воздуха бурого угля Ирша-Бородинского месторождения. Синтезированные адсорбенты имели удельную поверхность от 250 до 500 м²·г⁻¹. Адсорбцию диоксида серы на полученных образцах проводили при 25°C из потока азота, содержащего 1 об. % SO_2 . Результаты приведены на рис. 4, из которого следует, что адсорбционная емкость полукоксов по SO_2 прямо пропорциональна их удельной поверхности.

Таким образом, величина удельной поверхности углеродных адсорбентов сказывается на их адсорбционной емкости по SO_2 , однако только при использовании одного исходного материала и единого метода химической активации. Косвенное подтверждение этого вывода было получено при изучении влияния химии поверхности углеродных тел на адсорбцию диоксида серы.^{50,51}

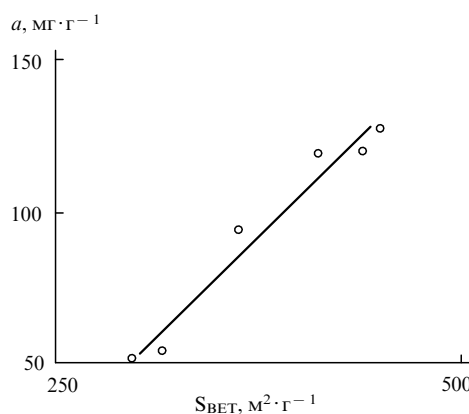


Рис. 4. Зависимость адсорбционной емкости полукоксов ПК-2 по SO_2 от его удельной поверхности.

3. Влияние качественного и количественного состава золы

Качественный и количественный состав золы активных углей может быть очень разнообразным и зависит, как правило, от природы сырья, применявшегося для получения адсорбентов, и метода его активирования. Зольность промышленных адсорбентов составляет от 1 до 17 мас. %, а основными компонентами золы являются соединения щелочных и щелочноземельных металлов, никеля, железа, марганца, меди и др.^{52–55} (табл. 3). Учитывая высокую реакционную способность диоксида серы, естественно было ожидать, что наличие золы в углеродных адсорбентах будет оказывать определенное влияние на его адсорбцию. Впервые это было отмечено в работах^{44,46,55–57}, в которых делался только качественный вывод о том, что адсорбционная емкость углей по отношению к диоксиду серы возрастает с уменьшением зольности. Наиболее подробно этот вопрос был исследован недавно с использованием образцов активных углей марок Merck и C.Erba, подвергнутых полному или частичному обеззоливанию.⁵⁵ Содержание золы в углях изменялось от 0.12 до 3.28 мас. %. Диоксид серы адсорбировали в диапазоне температур 130–170°C из газовой смеси, моделирующей дымовой газ тепловых электростанций и содержащей 0.2 об. % SO_2 . Термическую регенерацию насыщенных адсорбентов осуществляли при 360°C в токе азота.

На рис. 5 показано, как влияют зольность исследованных углей, температура адсорбции и число циклов «адсорбция–термическая регенерация» на адсорбционную емкость образцов по диоксиду серы. С увеличением продолжительности работы (числа циклов) адсорбционная емкость снижалась практически у всех образцов. Однако емкость высокозольных адсорбентов при прочих равных условиях падала намного быстрее, чем низкозольных. Кроме того, на данный процесс существенно влияла и температура: при 170°C наблюдалось более сильное уменьшение адсорбционной емкости, чем при 130°C.

С увеличением продолжительности эксплуатации резко ухудшались параметры пористой структуры высокозольных адсорбентов, прежде всего уменьшалось количество микро- и мезопор и, как следствие, снижалась удельная поверхность. Так, например, удельная поверхность активного угля C.Erba, содержащего 3.28 мас. % золы, за 10 циклов снизилась примерно на 10% (с 835 до 750 м²·г⁻¹). Аналогичные, но значительно менее сильные изменения происходили и с низкозольными образцами: за тот же период величина $S_{ВЕТ}$ предварительно обеззоленного угля C.Erba (до 0.12 мас. % золы), уменьшилась всего с 850 до 835 м²·г⁻¹, т. е. на 1.6%.

Активные угли с повышенным содержанием золы окисляются легче, чем низкозольные углеродные материалы. Так, на стадии термической регенерации при 360°C происходило

Таблица 3. Химический состав золы углеродных адсорбентов (мас. %).

Марка адсорбента	Na	K	Mg	Ca	Co	Ni	Fe	Mn	Cu	Zn	Cr	Al	Зола
СКТ	0.09	0.22	0.06	0.51	0.0008	0.005	0.10	0.002	0.008	0.005	0.009	—	13.9
AP-3	0.15	0.20	0.10	0.55	0.001	0.003	0.58	0.01	0.01	0.003	0.005	—	12.0
АГ-3	0.45	0.17	0.42	0.79	0.002	0.006	2.31	0.002	0.02	0.004	—	—	13.0
АГ-5	0.39	0.15	0.25	0.60	0.001	0.003	1.72	0.008	0.02	0.004	—	—	10.5
КАД	0.08	0.03	0.05	0.40	0.001	0.002	0.26	0.001	0.004	0.002	—	—	12.6
БАУ	0.21	0.35	0.53	3.16	0.001	0.001	0.05	0.004	0.025	0.002	—	—	4.5
ИГИ	0.28	0.16	0.12	0.83	0.001	0.004	1.23	0.007	0.003	0.003	—	—	17.8
Merc	0.074	0.54	0.031	0.027	—	0.003	0.006	0.002	0.003	—	—	0.089	1.8
C. Erba	0.12	0.64	0.057	0.033	—	0.005	0.02	0.004	0.004	—	—	0.051	3.2

значительное окисление образцов, содержащих более 3 мас.% золы, сопровождаемое частичным обгоранием адсорбентов и выделением в газовую фазу CO_2 . При этом концентрация связанного кислорода в высокозольных углях увеличивалась более чем на 20%, что, естественно, приводило к резкому возрастанию количества кислых функциональных групп на их поверхности. Подобное явление характерно и для образцов, содержащих 0.12–0.13 мас.% золы, однако за те же 10 циклов «адсорбция–терморегенерация» концентрация кислорода на их поверхности увеличивалась менее чем на 2%. Как будет показано ниже, окисленный уголь априори должен обладать меньшей адсорбционной емкостью по диоксиду серы, чем исходный активный уголь.

Наконец, само содержание золы в низкозольных адсорбентах, как и количество серы в золе, в процессе осуществления указанных циклов остается стабильным, тогда как в высокозольных образцах эти показатели увеличиваются от цикла к циклу. Это, по всей видимости, объясняется взаимодействием адсорбированного диоксида серы с отдельными компонентами золы, что в конечном итоге приводит к образованию стабильных соединений типа металлических сульфатов, которые не диссоциируют при данных температурах и накапливаются в углях.

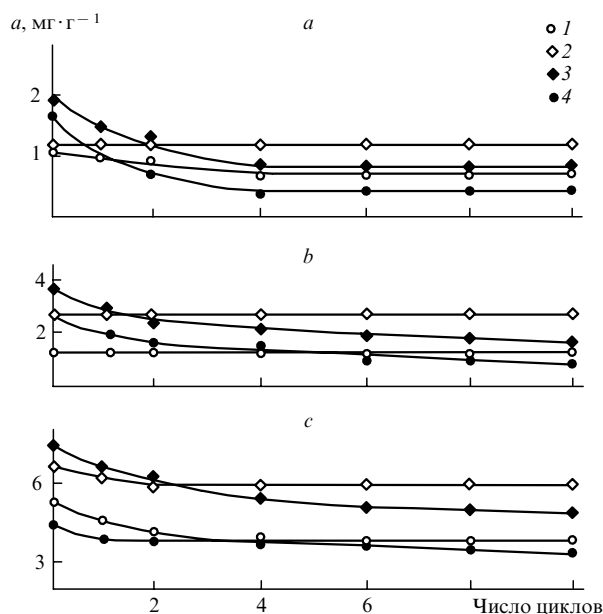


Рис. 5. Зависимости адсорбции диоксида серы ($[\text{SO}_2]_0 = 0.2$ об.%) на активных углях Merc и C.Erba от числа циклов «адсорбция–регенерация» при температурах 170 (a), 150 (b) и 130°C (c) и содержании золы, мас. %: 1 – 0.12, 2 – 0.13, 3 – 1.92, 4 – 3.28.

Таким образом, присутствие золы в углеродных адсорбентах снижает адсорбционную емкость по SO_2 из-за ухудшения параметров пористой структуры, уменьшения удельной поверхности, увеличения степени окисленности их поверхности и сульфатизации компонентов золы, которые не разлагаются в ходе регенерации и остаются на поверхности адсорбентов, блокируя центры специфической адсорбции SO_2 .

4. Влияние химической природы поверхности адсорбентов

Адсорбционные и каталитические свойства активных углей и полукоксов в значительной степени определяются природой их поверхности. Различают два вида поверхностных функциональных групп углеродных адсорбентов — кислые и основные.^{58–62} В окисленных углях идентифицированы четыре группы оксидов с различной кислотностью — карбоксильные, лактоновые, фенольные и карбонильные.⁶³ Предполагается, что эти группы не представляют собой отдельной фазы, а являются фрагментами единой сложной группировки типа фенолфталеина.⁶⁴ Вопрос о природе основных оксидов на углеродной поверхности до сих пор остается открытым, хотя имеются гипотезы о существовании хромовых, хиноидных, бензпиреновых и пиреновых структур.^{65–68}

В последнее время большое количество исследований было направлено на выяснение проблемы влияния химии поверхности углеродных адсорбентов на адсорбцию диоксида серы.^{30, 31, 50, 51, 69–71} Естественно было предположить, что поверхностные группы основного характера являются центрами адсорбции молекул SO_2 . Известно, что обработка обычных углеродных адсорбентов воздухом при высоких температурах либо азотной кислотой приводит к появлению на их поверхности кислых оксидов и к постепенному исчезновению основных кислородных групп.^{72, 73} Именно таким способом было осуществлено модифицирование поверхности активных углей марок Merc,⁵⁰ AP-3 и полукокса ПК-2,⁵¹ что позволило синтезировать адсорбенты с различным содержанием функциональных групп основного характера. Эти образцы и были использованы для идентификации центров специфической адсорбции SO_2 .

Навеску адсорбента (2–4 г) насыщали при 20°C до состояния равновесия диоксидом серы из смеси с азотом, содержащей 0.3 об.% SO_2 . После достижения равновесия проводили двухступенчатую термическую десорбцию SO_2 из углеродных поглотителей: вначале процесс осуществляли в токе азота в течение 3 ч при 150°C, затем температуру повышали до 350°C и образец продували азотом в течение 2 ч. Выделившийся SO_2 улавливали в склянке Дрекселя, заполненной 5%-ным раствором H_2O_2 . Образующуюся серную кислоту титровали 0.05 М раствором NaOH в присутствии бромфенола.

Влияние концентрации основных функциональных групп на адсорбцию диоксида серы различными адсорбентами можно видеть из рис. 6. Наличие кислородных групп основного характера на поверхности углеродных поглотителей существенно сказывается на их общей адсорбционной емкости по SO_2 : количество адсорбированного SO_2 пропорционально их содержанию (рис. 6, а). Так, активный уголь АР-3, обладающий низкой адсорбционной емкостью (около $40 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$), в то же время содержит мало основных кислородных групп ($0.090\text{--}0.127 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$), а угли с высокой адсорбционной емкостью ($140\text{--}160 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$) характеризуются и высоким содержанием основных поверхностных оксидов ($0.500\text{--}0.660 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$).

Рис. 6, б и 6, с иллюстрируют влияние содержания основных функциональных групп в образцах на адсорбцию SO_2 в слабосвязанной (a_1) и сильносвязанной (a_2) формах. Во всех случаях с ростом содержания основных оксидов адсорбция SO_2 в обеих формах увеличивается. Однако сопоставление зависимостей на рис. 6, б и 6, с позволяет сделать заключение, что адсорбция SO_2 в сильносвязанной форме более чувствительна к наличию основных поверхностных групп, а следовательно, и к их кислотно-основным характеристикам, чем адсорбция в слабосвязанной форме.

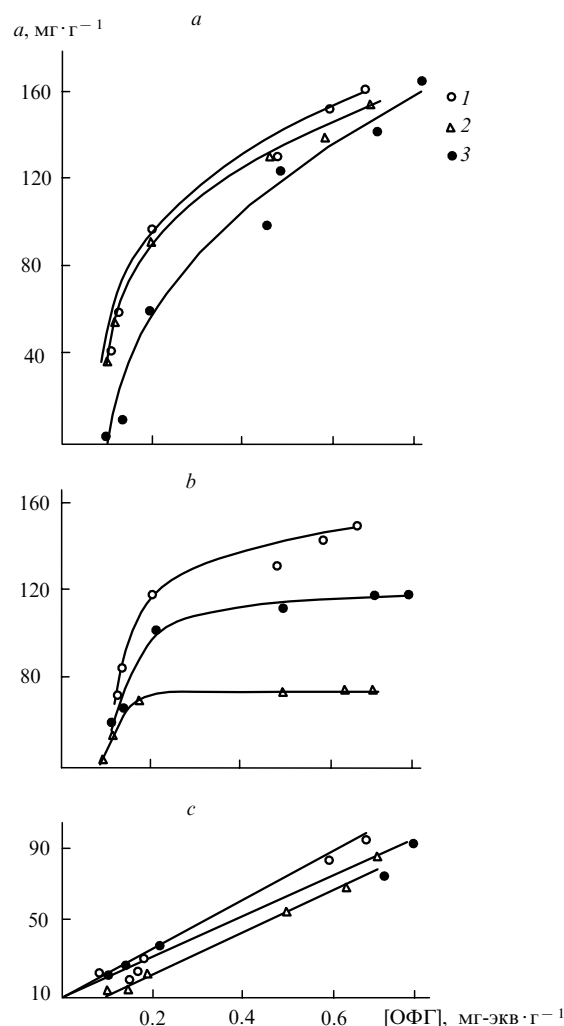


Рис. 6. Влияние концентрации основных функциональных групп (ОФГ), на общую адсорбцию диоксида серы углеродными адсорбентами (а) и на адсорбцию SO_2 в слабосвязанной (б) и сильносвязанной (с) формах при 25°C ($[\text{SO}_2]_0 = 1 \text{ об.}\%$): 1 — СКТ, 2 — Мерс, 3 — полукокс ПК-2.

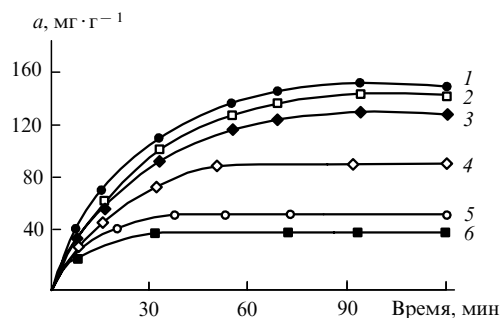


Рис. 7. Кинетика адсорбции диоксида серы ($[\text{SO}_2]_0 = 0.3 \text{ об.}\%$) на активном угле Мерс при 25°C и следующих концентрациях основных функциональных групп, $\text{мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$: 1 — 0.685; 2 — 0.610; 3 — 0.493; 4 — 0.190; 5 — 0.116; 6 — 0.112.

Рис. 7 показывает, как влияет концентрация основных оксидов на поверхности угля марки Мерс на скорость поглощения SO_2 . Из рисунка видно, что адсорбционная емкость образцов, содержащих мало основных поверхностных групп, невелика и обеспечивается в основном физической адсорбцией — равновесие наступает быстро (за 20–30 мин). При высокой концентрации основных функциональных групп поглощение SO_2 протекает медленно и равновесие достигается только через 60–90 мин. Это еще раз доказывает, что в данном случае адсорбция включает и хемосорбцию: практически половина адсорбированного диоксида приходится на сильносвязанный SO_2 .

Итак, концентрация основных функциональных групп на поверхности углеродных материалов определяет их адсорбционную емкость по SO_2 , причем более сильное влияние она оказывает на адсорбцию диоксида серы в сильносвязанной форме (теплота адсорбции $> 80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). На количество слабосвязанного диоксида серы (теплота адсорбции $< 50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) влияют в основном структурные характеристики адсорбентов и, в частности, их удельная поверхность.

5. Влияние температуры

Вопрос о влиянии температуры на равновесную адсорбционную емкость углеродных адсорбентов хорошо изучен.^{20, 21, 39, 74–87} Изотермы, представленные на рис. 8, соответствуют 1-му типу по классификации Брунауэра.⁸⁸ Практически для всех образцов характерен крутой подъем изотермы в области относительно малых концентраций SO_2 . Это означает, что углеродные адсорбенты могут служить эффективным средством глубокой очистки газов от диоксида серы и применяться для переработки газов с невысоким содержанием SO_2 . С повышением температуры от 20 до 150°C емкость рассматриваемых адсорбентов при содержании SO_2 в исходной газовой смеси свыше 1 об.% падает на 50–90%. Однако при низких концентрациях диоксида серы (до 0.5%) адсорбционная емкость мало зависит от температуры, что указывает на целесообразность их применения для очистки низкоконтентированных газов при повышенной температуре.

Рост температуры отрицательно сказывается на общем количестве адсорбированного диоксида серы.^{22, 24} Однако доля SO_2 , удерживаемого углеродной поверхностью за счет химических сил, т.е. за счет взаимодействия с основными поверхностными группами, с повышением температуры от 20 до 100°C увеличивается примерно на 10%, после чего остается постоянной (рис. 9). Во всех случаях при температурах выше 50°C доля хемосорбированного SO_2 больше доли диоксида серы, связанного с углеродными адсорбентами дисперсионными силами, и достигает 55–70%. Практически все изотермы адсорбции SO_2 на углеродных адсорбентах

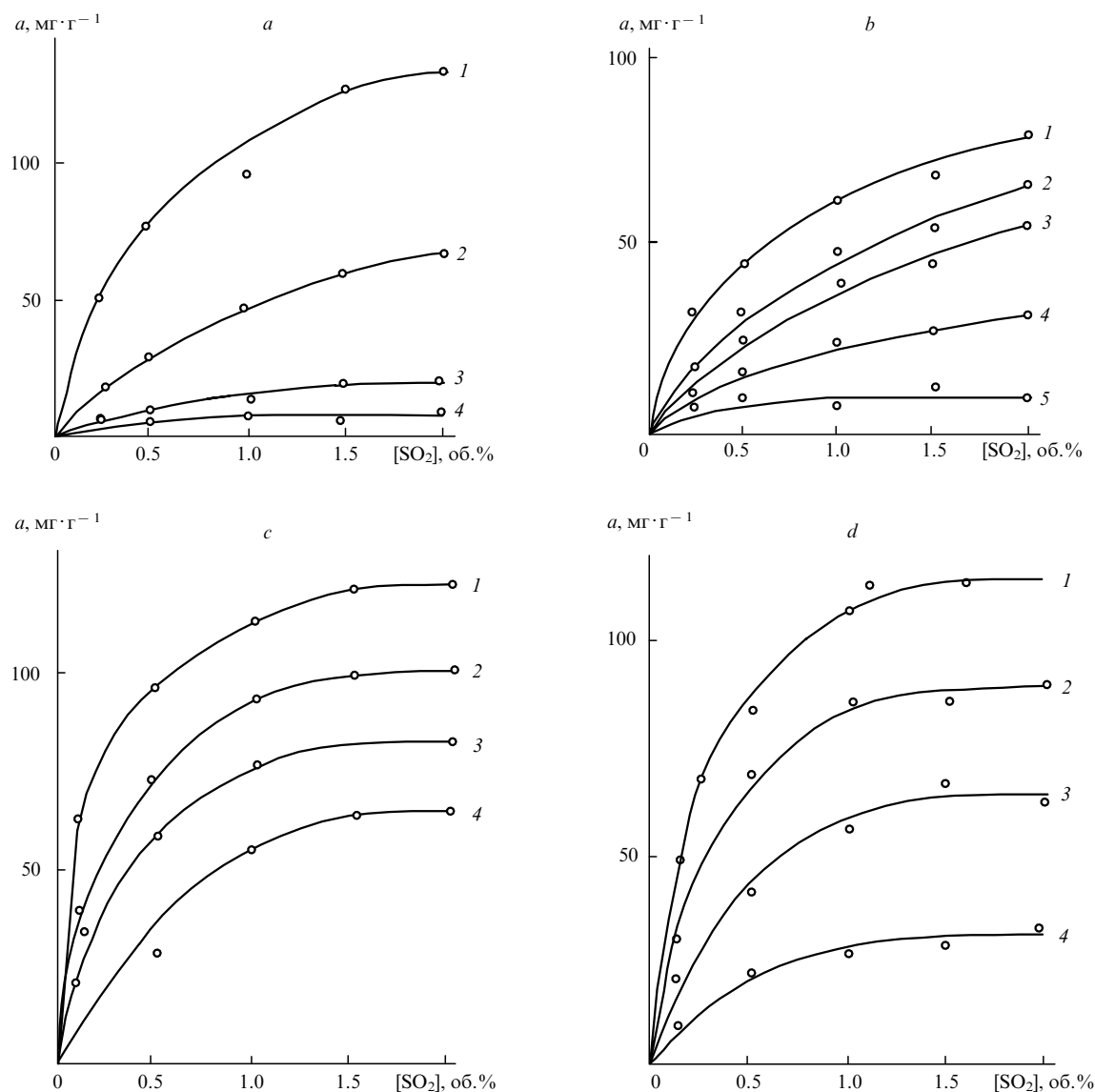


Рис. 8. Изотермы адсорбции диоксида серы на активных углях СКТ(*a*), БАУ(*b*), АР-3(*c*) и КАД(*d*) при температурах, °С: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150.

удовлетворительно аппроксимируются уравнением мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра⁸⁹ либо уравнением Фрейндлиха.⁹⁰

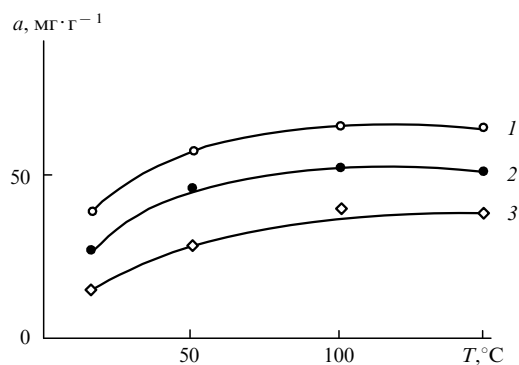


Рис. 9. Влияние температуры на соотношение слабо- и сильносвязанной форм SO_2 на поверхности углеродных адсорбентов ($[\text{SO}_2]_0 = 1$ об.%): 1 – СКТ, 2 – АР-3, 3 – ПК-2.

6. Влияние кислорода

Влияние кислорода на адсорбцию диоксида серы было отмечено уже в самых первых работах, посвященных взаимодействию SO_2 с углеродной поверхностью.^{11, 14, 25, 91–93} Однако систематические исследования начались только в последнее время, и это связано с появлением гипотезы о влиянии химической природы поверхности адсорбентов на процесс поглощения SO_2 .

Выше было показано, что сорбция SO_2 из бескислородной газовой смеси включает хемосорбцию с образованием на поверхности устойчивого химического соединения. Вклад хемосорбции, не превышающий 45–70% от общего количества поглощенного диоксида серы, определяется кислотно-основными свойствами адсорбентов и температурой адсорбции. Очевидно, присутствие кислорода в газовой фазе должно способствовать хемосорбции и, по всей вероятности, степень превращения SO_2 должна увеличиваться симбатно с повышением концентрации O_2 в газе.

Подробное исследование адсорбции диоксида серы на активных углях в присутствии кислорода было проведено в работах^{26, 29, 51, 84, 94–97, 126}. Рис. 10 иллюстрирует влияние концентрации кислорода, входящего в состав газового

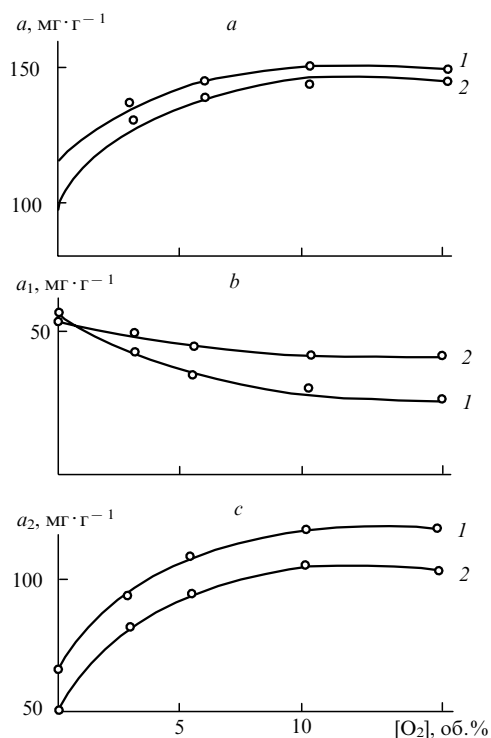


Рис. 10. Влияние концентрации кислорода в газовой смеси на общую адсорбцию диоксида серы активными углями (а) и на его физическую (b) и химическую (с) адсорбцию при 25°C ($[SO_2]_0 = 1$ об.%): 1 — AP-3, 2 — СКТ.

потока, на адсорбционную емкость углей СКТ и AP-3 по SO_2 .^{57,91} Во всех случаях диоксид серы сорбируется в виде как слабо-(физически), так и сильно-(химически) связанных форм, причем доля хемосорбированного SO_2 в значительной мере зависит от концентрации O_2 в газе и от температуры процесса.

Адсорбционная емкость сорбентов возрастает с повышением содержания O_2 в газовой смеси. Адсорбция SO_2 из газа, содержащего 10 об.% O_2 , при 20°C примерно на 30% больше его адсорбции из бескислородной газовой смеси. Дальнейшее повышение содержания O_2 в газовом потоке (свыше 10%) не приводит к увеличению равновесной адсорбционной емкости — практически все кривые выходят на плато. Во всех случаях рост адсорбционной емкости углей обусловлен исключительно хемосорбционными процессами. Как видно из рис. 10, b, количество физически сорбированного диоксида серы имеет тенденцию к снижению по мере роста концентрации O_2 . С повышением температуры адсорбции эта тенденция ослабевает и при 100–150°C величина a_1 практически не зависит от концентрации O_2 .

В то же время количество хемосорбированного SO_2 увеличивается с ростом концентрации кислорода в газовой смеси (рис. 10, c). При высоких температурах зависимость $a_2 = f[O_2]$ является линейной. В области низких температур повышение содержания кислорода в очищаемом газе свыше 10 об.% практически не влияет на адсорбцию SO_2 в сильно-связанной форме.

По мнению авторов работ^{51,96–97,126} такое влияние концентрации кислорода на адсорбцию диоксида серы объясняется активным поглощением кислорода углеродными адсорбентами в диапазоне температур 0–150°C. Вначале происходит физическая адсорбция кислорода, а затем он связывается химическими силами с наиболее активными участками поверхности угля, т.е. переходит в хемосорбированное состояние. В результате на поверхности активных углей образуются оксиды основного характера,^{67,68,98,99} которые, как было показано выше, являются центрами

специфической адсорбции молекул диоксида серы. Таким образом, наличие кислорода в газовой смеси способствует возрастанию общего количества активных центров адсорбции SO_2 , что, естественно, увеличивает адсорбционную емкость активных углей по диоксиду серы.

Для проверки этого предположения была проведена серия экспериментов, в которых изучалось влияние обработки углеродных адсорбентов кислородом на химическое состояние их поверхности.⁵¹ Исходные адсорбенты выдерживали в течение 2 ч в токе азота при 350°C, затем охлаждали до необходимой температуры, продолжая продувку осушенным N_2 . После этого в газовый поток дозированно вводили такое количество кислорода, чтобы его содержание составило 3 или 5 об.%. Последующую обработку адсорбентов кислородсодержащей смесью проводили в течение 2 ч при температуре 20 или 100°C. Таким образом, практически воспроизводились условия предыдущих опытов, в которых диоксид серы в газе отсутствовал.

После адсорбции кислорода химическое состояние поверхности адсорбентов изучали методом нейтрализации.⁶³ Результаты, приведенные в табл. 4, показывают, что исходный уголь марки AP-3 обладает преимущественно основными группами. Активный уголь СКТ содержит, кроме того, значительное количество кислотных группировок, в основном лактоновых и карбоксильных.

Обработка адсорбентов азотом при 350°C с последующей адсорбцией кислорода во всех случаях изменяла химическую природу углеродной поверхности: исчезали поверхностные кислотные группы практически всех типов и возрастало число групп основного характера, которые являются одними из центров адсорбции диоксида серы. Увеличение концентрации основных групп, естественно, повышает адсорбционную емкость углей по SO_2 .

7. Влияние паров воды

Влияние паров воды на процесс поглощения SO_2 углеродными адсорбентами было предметом многих исследований.^{13,20,22,23,26,100} Отмечено значительное повышение адсорбционной емкости активных углей при адсорбции SO_2 из влажных газовых потоков. Взгляды многих исследователей на это явление сводятся к тому, что вода, обладающая большим химическим сродством к хемосорбированному SO_2 , отрывает его от углеродной поверхности и переводит в жидкую фазу. Таким образом, заблокированные активные центры сорбции SO_2 высвобождаются и могут вновь принимать участие в процессе.

По всей видимости, слабым местом изложенной гипотезы является то, что воду рассматривают лишь как «средство отрыва». Кроме того, исследования по влиянию воды на поглощение SO_2 практически всегда проводили в присутствии O_2 , что, естественно, определенным образом воздействовало на сам ход процесса. Поэтому в работе¹⁰¹ была изучена совместная адсорбция диоксида серы и H_2O как в отсутствие кислорода в газовой смеси, так и в его присутствии. Исследования проводили методом термической десорбции на активных углях марок СКТ, AP-3 и полукоксе ПК-2. В другой серии опытов насыщенные адсорбенты отмывали дистиллированной водой и затем титрованием определяли содержание в растворе H_2SO_3 и H_2SO_4 .

а. Влияние паров воды на адсорбцию SO_2 из бескислородной смеси

На рис. 11 показано, как влияют пары воды на адсорбционную емкость активного угля СКТ.¹⁰¹ Соотношение между физической адсорбцией и хемосорбцией при поглощении SO_2 из влажного бескислородного газа определяется не только природой адсорбента и температурой процесса,⁹⁵ но и содержанием паров воды в очищаемом газе. Значительное повы-

Таблица 4. Характеристика окисленных адсорбентов.

Условия окисления		Содержание кислородных групп, мг-экв·г ⁻¹				
температура, °С	концентрация O ₂ , об. %	карбоксильные	лактоновые	фенольные	карбонильные	основные
Углеродный сорбент СКТ						
Исходный образец		0.558	0.594	0.095	0.161	0.653
20	3.0	0.551	0.564	—	0.050	0.927
20	5.0	0.525	0.541	—	0.045	1.253
100	3.0	0.531	0.572	—	0.100	0.896
100	5.0	0.513	0.501	—	0.090	1.269
Углеродный сорбент АР-3						
Исходный образец		—	—	0.125	0.100	0.744
20	3.0	—	—	0.104	—	0.986
20	5.0	—	—	0.080	0.020	1.334
100	3.0	—	—	0.100	0.025	0.951
100	5.0	—	—	0.075	0.030	1.395

шение адсорбционной емкости при увеличении содержания H₂O обусловлено возрастанием количества хемосорбированного диоксида серы (рис. 11, кривая 3), так как физическая адсорбция SO₂ (a₁) имеет тенденцию к уменьшению во всем изученном диапазоне концентраций паров воды (кривая 2). Значит, наличие воды на поверхности углеродных адсорбентов способствует появлению новых центров химической адсорбции SO₂.

Результаты химического анализа водных вытяжек, полученных в результате промывки насыщенных адсорбентов водой, свидетельствуют о присутствии серной и сернистой кислот (рис. 12). Количество диоксида серы, смываемого с адсорбента в виде серной кислоты, незначительно увеличивается с ростом концентрации паров воды в газе. В то же время содержание сернистой кислоты повышается значительно сильнее. Это позволяет сделать вывод, что в присутствии паров воды степень окисления диоксида серы в триоксид не возрастает. По всей видимости, увеличение количества хемосорбированного SO₂, а следовательно, и общее повышение адсорбционной емкости угля вызвано другими химическими причинами, имеющими отношение к наличию воды на поверхности адсорбентов.

В работах^{58, 102, 103} подробно рассмотрен механизм адсорбции паров воды на активных углях. Установлено, что адсорбционная способность угля в отношении паров воды сильно зависит от количества химически связанных атомов кислорода, находящихся на поверхности в составе кислых поверхностных оксидов, которые играют роль первичных

адсорбционных центров для молекул воды. В области небольших равновесных давлений адсорбция в основном обеспечивается образованием водородных связей между молекулами воды и первичными адсорбционными центрами. Адсорбированные молекулы воды представляют собой вторичные адсорбционные центры, которые за счет образования водородных связей могут удерживать другие молекулы. С повышением давления вероятность адсорбции возрастает вследствие увеличения числа вторичных адсорбционных центров, т.е. самих адсорбированных молекул.

Учитывая способность атомов серы образовывать водородные связи,¹²⁷ можно предположить, что и в рассматриваемом нами случае в результате предварительной адсорбции воды на углеродной поверхности появляется второй вид центров адсорбции, а именно адсорбированные молекулы H₂O, которые с помощью водородных связей могут удерживать диоксид серы. Таким образом, при наличии паров воды в газовой фазе на углеродных адсорбентах существует два вида активных центров для молекул SO₂: основные поверхностные группы^{30, 50, 51} и протоны сорбированных молекул воды, способные образовывать водородные связи с диоксидом серы.^{23, 26} Естественно предположить, что с ростом концентрации адсорбированной воды увеличивается и количество центров второго типа, а значит, и общее число центров адсорбции SO₂. В результате адсорбционная емкость углеродных адсорбентов по диоксиду серы при его поглощении из влажного газа увеличивается.

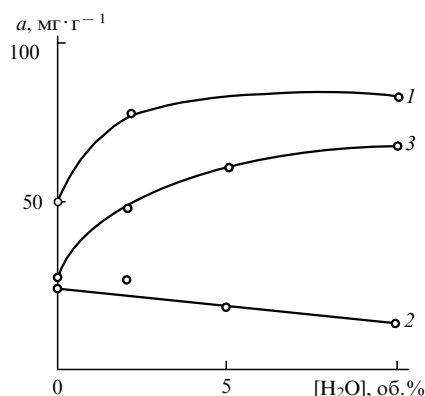


Рис. 11. Зависимость адсорбции диоксида серы из бескислородной смеси на активном угле СКТ от концентрации паров воды в газе при 50°C: 1 — общая адсорбция, 2 — физическая адсорбция, 3 — хемосорбция.

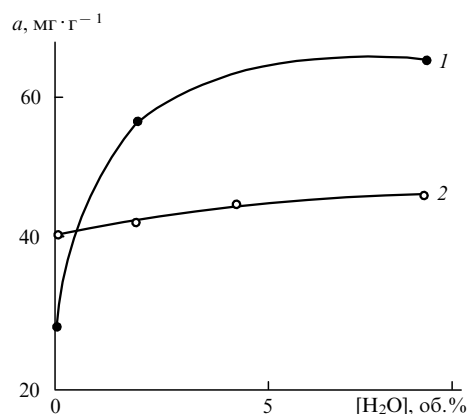


Рис. 12. Влияние концентрации паров воды на состав водной вытяжки угля СКТ, насыщенного диоксидом серы при 50°C: 1 — сернистая кислота, 2 — серная кислота.

Однако не следует забывать о возможности взаимодействия части сорбированных молекул H_2O с хемосорбированным на основных поверхностных центрах диоксидом серы с образованием серной кислоты.¹¹ Молекулы последней, по всей видимости, не образуют прочных связей с активными центрами и благодаря диффузии могут смещаться на другие участки поверхности адсорбента, освобождая активные центры для дальнейшего окисления SO_2 . Незначительное увеличение с ростом концентрации H_2O количества серной кислоты, образующейся в процессе адсорбции (рис. 12, кривая 1), можно объяснить тем, что каждый активный центр первого типа многократно участвует в окислении.

Диоксид серы, связанный водородной связью с адсорбированной водой, не находится в окисленном состоянии и может смываться с поверхности адсорбентов водой в виде сернистой кислоты. Этим объясняется сильное увеличение концентрации H_2SO_3 при возрастании $[\text{H}_2\text{O}]$ (рис. 12, кривая 2). В то же время в условиях термической десорбции SO_2 может быть удален с поверхности только при температурах выше 200°C . Именно поэтому и происходит возрастание величины a_2 с увеличением $[\text{H}_2\text{O}]$ (рис. 11, кривая 3).

В заключение отметим, что влияние температуры на адсорбционную емкость углеродных адсорбентов выражено менее ярко, чем влияние концентрации паров воды. Это можно объяснить частичной компенсацией снижения адсорбционной емкости при повышении температуры увеличением содержания паров воды в газовом потоке.

б. Влияние паров воды на адсорбцию SO_2 из смеси, содержащей кислород

Анализ литературных данных свидетельствует, что адсорбционная емкость углеродных адсорбентов при поглощении SO_2 из газа, содержащего одновременно кислород и пары воды, выше, чем во всех предыдущих случаях. На рис. 13 показано, как влияет концентрация паров воды на адсорбционную емкость активного угля AP-3 и ее составляющие (a_1 и a_2) при температуре 50°C и постоянной концентрации кислорода 5 об. % (см.¹⁰¹). С увеличением содержания паров воды в очищаемом газе емкость адсорбента по SO_2 возрастает во всем диапазоне концентраций H_2O , причем только за счет хемосорбции диоксида серы (a_2). Доля SO_2 , связанного с поверхностью угля физическими силами, постоянно уменьшается.

Согласно результатам химического анализа растворов, образующихся при промывке насыщенных адсорбентов водой, жидкая фаза содержит сернистую и серную кислоты (рис. 14). Доля сернистой кислоты в промывных водах

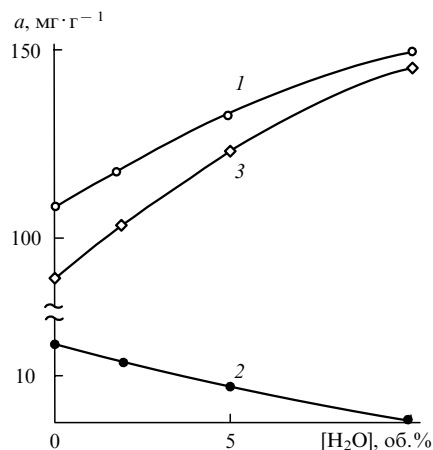


Рис. 13. Зависимость адсорбции диоксида серы из газа, содержащего 5 об. % O_2 , на угле AP-3 от концентрации паров воды при 50°C : 1 — общая адсорбция; 2 — физическая адсорбция; 3 — хемосорбция.

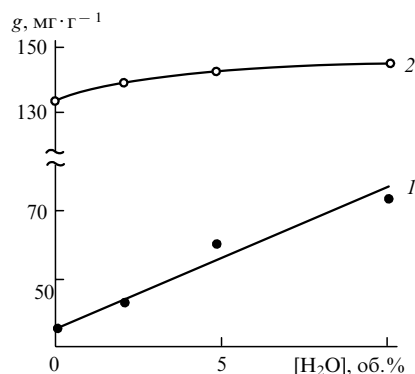


Рис. 14. Влияние концентрации паров воды на состав водной вытяжки угля AP-3, насыщенного при 50°C диоксидом серы из газа, содержащего 5 об. % O_2 : 1 — сернистая кислота; 2 — серная кислота.

составляет от 15 до 45% в зависимости от параметров системы и увеличивается с ростом концентрации паров воды.¹²⁸ В то же время концентрация H_2O в очищаемом газе почти не влияет на содержание серной кислоты. По всей видимости, высокое содержание H_2SO_3 в промывных водах объясняется недостатком кислорода в системе, что препятствует более полному окислению диоксида серы.

Результаты исследования влияния концентрации кислорода на процесс поглощения диоксида серы из влажного газа представлены на рис. 15. Они свидетельствуют, что с увеличением содержания O_2 возрастает и количество окисленного продукта, который смывается с адсорбентов в виде H_2SO_4 . Уже при концентрации кислорода в очищаемом газе 10 об. % достигается практически полное окисление SO_2 : в образующемся растворе представлена только серная кислота.

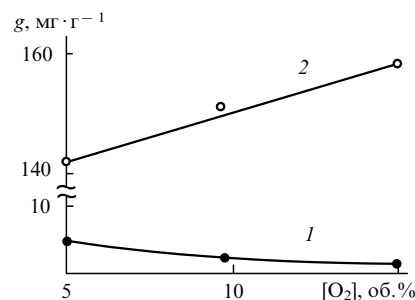


Рис. 15. Влияние концентрации кислорода на состав водной вытяжки угля СКТ, насыщенного при 50°C диоксидом серы из газа, содержащего 10 об. % H_2O : 1 — сернистая кислота; 2 — серная кислота.

Как и во всех предыдущих случаях, рост температуры оказывает отрицательное воздействие на адсорбционную емкость, хотя это и проявляется в гораздо меньшей степени, поскольку химическая составляющая адсорбционного процесса менее подвержена влиянию температуры.

III. Природа активных центров адсорбции SO_2 на углеродных адсорбентах

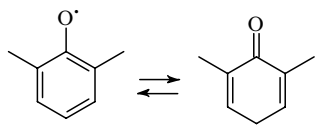
1. Исследование взаимодействия SO_2 с углеродными адсорбентами методом инфракрасной спектроскопии

ИК-спектроскопия является одним из немногих методов физико-химического анализа, которые позволяют качественно оценить природу процессов, протекающих при погло-

щении диоксида серы такими оптически непрозрачными телами как углеродные адсорбенты, выявить возможные реакции между компонентами газовой смеси, а также идентифицировать конечные продукты и места специфической адсорбции молекул SO_2 .

На рис. 16 приведены типичные ИК-спектры отечественных промышленных активных углей СКТ, АР-3, БАУ, а также углеродного адсорбента на основе целлюлозы после их вакуумирования до остаточного давления 10^{-4} мм рт.ст. при температуре 350°C в течение 2 ч (см. 40, 41, 104–107). Практически во всех случаях в спектрах активных углей наблюдаются слабые полосы поглощения (п.п.) 1750 и 1710 см^{-1} , а также полосы средней интенсивности 900 и 725 см^{-1} . Очевидно, п.п. 1750 и 1710 см^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям карбонильных групп.¹⁰⁸

Полосу 1600 см^{-1} приписывают структурам $\text{C}=\text{O}$, длина связи в которых больше, а кратность связи меньше, чем в карбонильных группах, поглощающих в области более высоких частот.¹⁰⁹ Подобные структуры образуются с участием π -электронов конденсированных ароматических систем. По всей видимости, их можно отнести к ион-радикальным структурам $\text{C}=\text{O}$, которые являются промежуточными формами на пути образования прочно связанных с углеродной поверхностью карбонильных групп.^{104, 106, 107, 110}



Полосы поглощения в области 1480 – 1340 см^{-1} характерны для деформационных колебаний COOH -групп.¹¹¹ Вызывает затруднение отнесение п.п. в области 1110 – 1130 см^{-1} . В работах^{112–114} п. п. с частотой около 1120 см^{-1} , наблюдаемую в спектре окисленной сажи и окиси графита, относили к валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{OH}$, а в работе¹¹⁵ подобная полоса (1065 см^{-1}) в спектре окиси графита была отнесена к валентным колебаниям енольной группы $\text{C}-\text{OH}$. Наконец, поглощение в диапазоне 1180 – 1000 см^{-1} свойственно валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{O}$.¹⁰⁸

Охлаждение адсорбентов в токе воздуха после предварительного вакуумирования при 350°C приводит к появлению в ИК-спектрах образцов интенсивных п.п. 1830 – 1800 , 1770 – 1750 , 900 и 725 см^{-1} , а также 1250 – 1230 см^{-1}

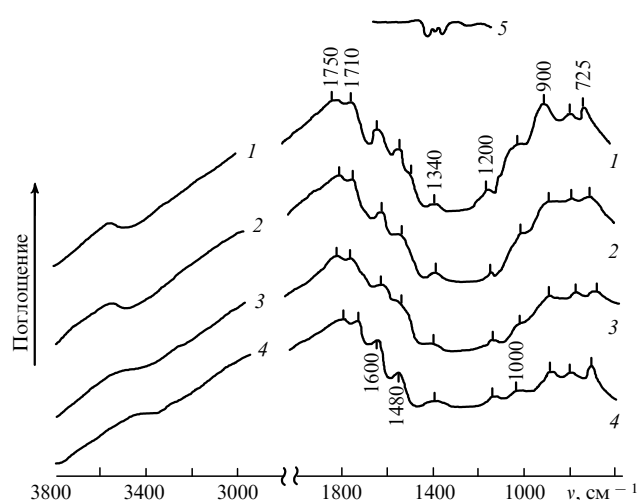


Рис. 16. ИК-спектры активных углей, вакуумированных до остаточного давления 10^{-4} мм рт.ст. при 350°C : 1 – АР-3; 2 – СКТ; 3 – БАУ; 4 – КАД-иодный; 5 – газообразный SO_2 .

(рис. 17, кривая 2). Наличие двоянных линий, 1830 и 1770 см^{-1} , в области деформационных колебаний карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$, а также интенсивных полос 900 и 725 см^{-1} свидетельствует о дегидратации карбоксильных групп и образовании циклических ароматических систем с участием π -электронов.¹⁰⁶

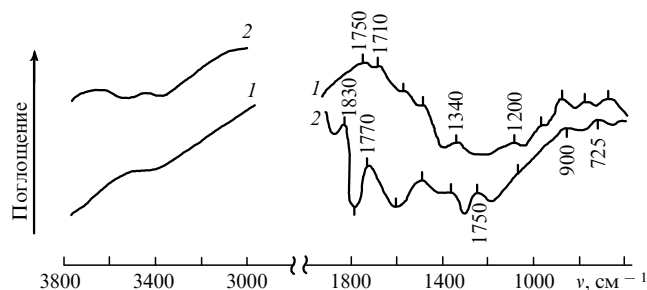
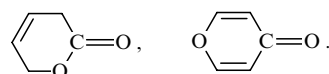


Рис. 17. ИК-спектры активного угля БАУ, вакуумированного до остаточного давления 10^{-4} мм рт.ст. при 350°C (1) и подвергнутого после этой процедуры охлаждению на воздухе до 20°C (2).

Интенсивная п.п. 1250 см^{-1} характерна для колебаний групп $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Это значит, что наиболее вероятной формой поверхностных оксидов основного характера, образующихся при окислении угля в токе воздуха, являются ненасыщенные лактоны, в частности, α - и γ -пироны либо их производные:



Таким образом, ИК-спектрометрический анализ косвенно подтверждает существование на поверхности углеродных адсорбентов, находящихся в анионообменной форме, пириновых структур, предсказанных в работах^{67, 68}.

Анализ ИК-спектров активных углей и полукоксосов, насыщенных диоксидом серы из сложных газовых смесей, позволяет сделать вывод, что адсорбция SO_2 на различных углеродных адсорбентах протекает по единому механизму. Физическая адсорбция диоксида серы, не требующая наличия на поверхности каких-либо активных центров, сопровождается появлением п.п. в сравнительно узкой области 1330 – 1360 см^{-1} и при 1150 см^{-1} (рис. 18).

Другая часть диоксида серы подвергается хемосорбции на определенных активных центрах. Сдвиг полосы 1740 см^{-1} , характерной для валентных колебаний карбонильной группы, после адсорбции SO_2 в низкочастотную область (1700 см^{-1}), а также тот факт, что связь $\text{C}=\text{O}$ остается возмущенной и после удаления физически сорбированного SO_2 , свидетельствуют, что в хемосорбции диоксида серы принимают участие именно карбонильные группы поверхности, выступающие в роли донора электронов.

Нельзя исключить и взаимодействия SO_2 с OH -группами поверхности. Поскольку изменение частоты колебаний OH -групп адсорбентов сохраняется и после удаления с поверхности слабосвязанного диоксида серы, можно полагать, что SO_2 не образует водородных связей с этими группами. Вместе с тем положение п.п. OH -групп и их значительная полуширина указывают на существование водородной связи. Единственным объяснением этого может быть взаимодействие адсорбированного SO_2 с поверхностными гидроксильными группами с образованием бисульфитов. Однако судя по интенсивности линии 1075 см^{-1} в спектре, вклад такого взаимодействия невелик.

После адсорбции диоксида серы в присутствии паров воды в ИК-спектрах практически всех адсорбентов появляется широкая интенсивная полоса 3600 см^{-1} , а также полоса средней интенсивности в диапазоне 1045 – 1073 см^{-1} ,

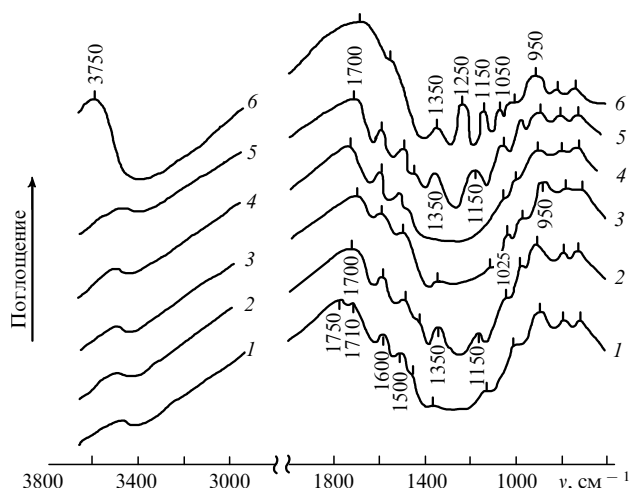
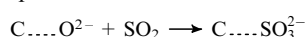


Рис. 18. ИК-спектры активного угля AP-3:

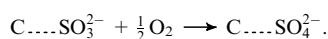
1 — после вакуумирования до 10^{-4} мм рт.ст. при 350°C ; 2 — после насыщения диоксидом серы при 50°C ; 3 — после вакуумирования при 20°C ; 4 — после насыщения диоксидом серы при 100°C ; 5 — после предварительной адсорбции SO_2 при 20°C и последующего насыщения кислородом; 6 — после предварительной адсорбции SO_2 и O_2 при 20°C и последующего насыщения парами воды.

которые относятся соответственно к колебаниям групп OH адсорбированной воды и связи S—O бисульфитов. Естественно предположить, что на поверхности адсорбентов в результате взаимодействия диоксида серы с адсорбированными молекулами воды образуется сернистая кислота.

В молекулярной форме SO_2 может адсорбироваться не только за счет образования физической связи с поверхностью. Возможна и более прочная адсорбция, наблюдаемая, например, на активных углях СКТ и БАУ. В работе ¹¹⁶ была отмечена способность SO_2 образовывать молекулярные комплексы с пиридином, триэтиламиноном и триэтиламиноном, в которых диоксид серы проявляет свойства акцептора электронной пары. Полосы поглощения, соответствующие колебаниям S—O, смещаются в таких комплексах в низкочастотную область по сравнению с п.п. свободной молекулы. В качестве донора электронов при образовании комплекса с адсорбированным SO_2 могут выступать поверхностные ионы O^{2-} . ^{117, 118}



Наличие в газе кислорода приводит к окислению хемосорбированного SO_2 с образованием сульфатных ионов



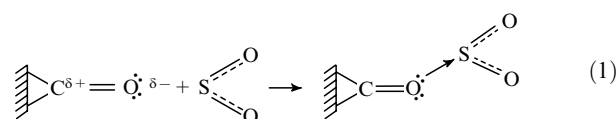
Спектр ионов SO_4^{2-} в значительной мере зависит от наличия в системе паров воды.

Таким образом, исследование ИК-спектров показывает, что сила и характер взаимодействия диоксида серы с поверхностью углеродных адсорбентов определяются как химической природой последних, так и составом газовой смеси. При этом часть SO_2 поглощается за счет дисперсионных (физических) сил в виде молекулярно адсорбированного диоксида серы. Этот процесс, не связанный с присутствием на поверхности тех или иных активных центров, сопровождается появлением п.п. в сравнительно узкой области 1330 – 1360 и 1150 cm^{-1} .

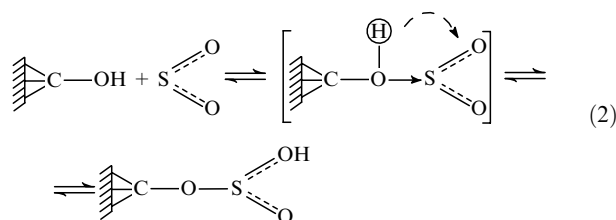
Другая часть диоксида серы связана с поверхностью более прочными (химическими) силами. Этот хемосорбированный SO_2 превращается на поверхности активных углей и полукоксов в соединения серы различной степени окисленности.

2. Химизм адсорбции SO_2 из сухой бескислородной смеси

Выше было показано, что количество диоксида серы, хемосорбированного из сухого газа, прямо пропорционально концентрации на углеродной поверхности основных функциональных групп. Вместе с тем спектральные данные однозначно свидетельствуют о существовании на углях, обладающих основными свойствами, пириновых структур. Поэтому можно предположить, что центрами специфической сорбции молекул SO_2 из сухой бескислородной смеси являются основные кислородные комплексы, а точнее, карбонильные группы пириновых производных. Благодаря наличию неподеленной электронной пары на атоме кислорода, карбонильная группа обладает слабыми основными свойствами и вступает в химическое взаимодействие с диоксидом серы, проявляющим в данном случае свойства льюисовской кислоты:



Незначительное изменение частоты колебаний в OH-группах практически всех активных углей и полукоксов после удаления физически адсорбированного SO_2 свидетельствует об участии в процессе гидроксильных групп поверхности

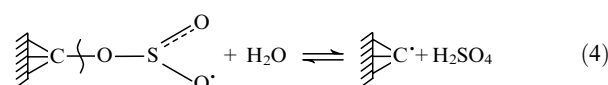


Образование на поверхности углеродных адсорбентов сульфитных соединений подтверждается и наличием п.п. 1070 , 1025 и 950 cm^{-1} в ИК-спектрах всех поглотителей.

Таким образом, сильносвязанную форму SO_2 можно рассматривать как промежуточное сульфитное соединение $\text{C}-\text{OSO}_2$, в котором сера сохраняет степень окисления $4+$. Количество выделяющегося при этом тепла не должно быть большим. Действительно, изостерические теплоты адсорбции составляют 25 – 63 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ в зависимости от вида адсорбента. При низких температурах конечный продукт адсорбционно-каталитического процесса остается на поверхности адсорбента и блокирует активные центры. При достаточно высоких температурах хемосорбированный SO_2 переходит в газовую фазу в виде диоксида серы.



При контакте насыщенного диоксидом серы углеродного адсорбента с водой хемосорбированный SO_2 отрывается от поверхности в виде серной кислоты:



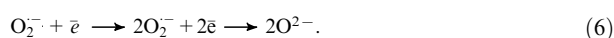
Процесс протекает при комнатной температуре и сопровождается переносом электронов от атома серы к атомам кислорода и восстановлением поверхности адсорбентов с образованием электронных дефектов типа вакансий кислорода.

3. Химизм адсорбции SO₂ из сухой кислородсодержащей смеси

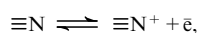
Если при поглощении диоксида серы углеродными адсорбентами в газовой фазе присутствует O₂, то в окислении SO₂ принимает участие не только химически, но и физически адсорбированный кислород. Подробное исследование каталитических свойств углей в реакциях окисления различных веществ привело к заключению, что процесс протекает по радикально-цепному механизму.^{119–123} В соответствии с этим предположением на первой стадии процесса происходит образование ион-радикалов кислорода за счет переноса электронов от гетероатомов по сопряженным связям к физически сорбированному O₂:



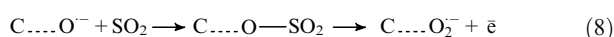
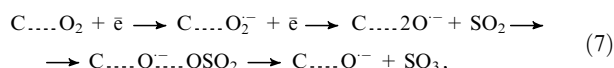
Следующая стадия окисления определяет порядок реакции по кислороду (0.5) и общую скорость процесса:



Источником электронов для образования супероксидов являются структурные атомы азота и CN-группы, которые входят в решетку углеродных адсорбентов, а также металлы переменной валентности (М), введенные в адсорбенты для их активации и модифицирования:^{121, 124, 125}



Именно ион-радикальные структуры кислорода (O^{•-} и O₂^{•-}), существование которых на поверхности активных углей и полукоксов подтверждается наличием интенсивных п.п. 1600 см⁻¹ в ИК-спектрах, инициируют превращение SO₂ в SO₃:



и т. д.

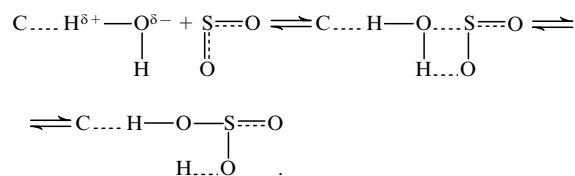
Другая часть SO₂ вступает в реакции (1) и (2) с основными поверхностными оксидами углеродных адсорбентов, а именно с карбонильными группами пироновых структур, а также с гидроксильными группами поверхности, о чем свидетельствует наличие п.п. 1075 и 1025 см⁻¹, присущих сульфитам в ИК-спектрах практически всех активных углей, насыщенных диоксидом серы в присутствии O₂. Кроме того, в спектрах адсорбентов после десорбции слабосвязанного SO₂ наблюдается изменение частоты колебаний в ОН-группах.

Таким образом, центрами адсорбции диоксида серы из сухих кислородсодержащих смесей являются ион-радикалы кислорода O^{•-} и O₂^{•-}, а также карбоксильные и гидроксильные группы пироновых структур.

4. Химизм адсорбции SO₂ из влажной кислородсодержащей смеси

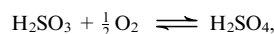
Если газовые потоки содержат пары воды и кислород, то на поверхности углеродных адсорбентов помимо центров, на которых протекают реакции (1), (2) и (7), (8), появляются дополнительные центры адсорбции диоксида серы, представляющие собой протоны предварительно адсорбированных молекул H₂O.^{23, 26} Значительное повышение адсорбционной емкости углей и полукоксов в этих условиях обусловлено образованием водородных связей между SO₂ и предвари-

тельно сорбированными молекулами воды. В результате на поверхности адсорбентов появляется сернистая кислота:



Однако роль паров воды не сводится только к формированию новых активных центров адсорбции диоксида серы. По всей видимости, часть молекул H₂O при адсорбции на углеродной поверхности реагирует с хемосорбированным диоксидом серы (в виде либо SO₃, либо SO₃²⁻), образуя сернистую и серную кислоты. Кислоты не имеют прочной связи с активными центрами и вследствие диффузии смещаются на другие участки поверхности адсорбентов, освобождая активные центры для дальнейшей хемосорбции новых молекул SO₂. Таким образом, каждый активный центр может многократно участвовать в процессе адсорбции.

В присутствии кислорода сернистая кислота окисляется, образуя серную кислоту,



которая и является конечным продуктом адсорбции диоксида серы углеродными адсорбентами. Наличие на поверхности H₂SO₄ подтверждается и ИК-спектроскопическим анализом (в ИК-спектре имеются п. п. 1160 и 1240 см⁻¹).

IV. Заключение

Подводя итоги, можно сказать, что поглощение диоксида серы углеродными адсорбентами из газовых смесей различного состава является адсорбционно-каталитическим процессом, который состоит из нескольких стадий и приводит к образованию соединений серы различной степени окисленности. Поглощение диоксида серы происходит лишь на адсорбентах, находящихся в анионообменной форме; окисленный уголь практически не поглощает SO₂.

Различают два вида связи диоксида серы с углеродной поверхностью — слабую, которая характеризуется теплотой адсорбции < 50 кДж·моль⁻¹ и может быть разорвана при температуре < 150°C, и сильную (теплота адсорбции > 80 кДж·моль⁻¹), разрушающуюся при температурах выше 200°C. Слабая связь обеспечивается силами Ван-дер-Ваальса и соответствует физической адсорбции SO₂. Сильная связь образуется в результате химического взаимодействия диоксида серы с поверхностными соединениями и отвечает хемосорбции SO₂. В последнем случае наиболее вероятными центрами специфической адсорбции диоксида серы являются поверхностные карбонильные и гидроксильные группы пироновых структур и их производных, обладающих основными свойствами, ион-радикалы кислорода (O₂^{•-}, O^{•-}), а также протоны адсорбированных молекул воды.

Степень окисления адсорбированного SO₂ зависит от природы адсорбентов, температуры процесса, а также от наличия O₂ в газовой смеси. Частичное окисление диоксида серы до SO₃ происходит и при сорбции SO₂ из сухого бескислородного газа, оно обеспечивается кислородом, химически связанным с углеродной поверхностью и входящим в состав функциональных поверхностных групп основного характера. Присутствие паров воды в газовой фазе способствует возрастанию адсорбционной емкости благодаря образованию прочной водородной связи между молекулами предварительно адсорбированной воды и SO₂, однако количество окисленного диоксида серы при этом не увеличивается.

Удаление продуктов реакции с поверхности адсорбентов может осуществляться посредством нагревания адсорбентов в токе инертного газа, либо путем промывки водой. Высвобождающиеся активные центры снова могут принимать участие в процессе.

Углеродные адсорбенты, используемые в процессах очистки промышленных и вентиляционных газов от диоксида серы, должны отвечать следующим основным требованиям:

- иметь развитую пористую структуру;
- находиться в анионообменной форме, т.е. обладать основными свойствами;
- содержать значительное количество структурного азота;
- по возможности включать в свой состав катализаторы окисления диоксида серы в триоксид.

Литература

1. А.И.Родионов, В.Н.Клушин, Н.С.Торочешников. *Техника защиты окружающей среды*. Химия, Москва, 1989
2. S.H.Bruce. In *University of Southampton Colloquium on Environmental and Pollution Sensing*. Southampton, 1990. P. 75
3. H.Furkert. *Chem. Ind.*, **22**, 291 (1970)
4. M.H.Kocker. *VGB Kraftwerkstech.*, **53**, 516 (1973)
5. T.Ono. *Sangyo Kogai*, **5**, 326 (1969)
6. F.Johswich. *Brennst-Warme-Kraft*, **14**, 105 (1962)
7. F.J.Ball, S.L.Torrence, F.J.Repik. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **22**, 20 (1972)
8. P.Steiner, H.Juntgen, K.Knoblauch. *Adv. Chem. Ser.*, **139**, 180 (1975)
9. С.А.Ануров, Н.В.Кельцев, В.И.Смола, Н.С.Торочешников. *Успехи химии*, **46**, 32 (1977)
10. Л.И.Лоскутов, М.Н.Хлопотов. *Адсорбция и адсорбенты*, 28 (1982)
11. О.К.Давтян, Е.Н.Овчинникова. *Докл. АН СССР*, **104**, 857 (1955)
12. Е.Н.Овчинникова, О.К.Давтян. *Журн. физ. химии*, **30**, 1735 (1956)
13. О.К. Давтян, Е.Н. Овчинникова. *Журн. физ. химии*, **35**, 713 (1961)
14. О.К.Давтян, Ю.А.Ткач. *Журн. физ. химии*, **35**, 992 (1961)
15. О.К.Давтян, Б.А.Манакин, Э.Г.Мисюк, Ю.Н.Полищук. *Журн. физ. химии*, **35**, 1186 (1961)
16. О.К.Давтян. *Журн. физ. химии*, **35**, 2582 (1961)
17. Ю.А.Ткач, О.К.Давтян. *Журн. физ. химии*, **35**, 2727 (1961)
18. H.Dratwa, H.Juntgen. *Staub-Reinhalt. Luft*, **27**, 30 (1967)
19. H.Dratwa, H.Juntgen, W. Peters. *Chem.- Ing.- Tech.*, **39**, 949 (1967)
20. Г.Н.Бузанова. Дис. канд. техн. наук. ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1973
21. Н.Н.Добровольский, С.И.Суринова. *Химия твердого топлива*, **130** (1977)
22. Г.Н.Бузанова, И.Г.Лесохин, И.П.Мухленов Л.И.Винников. *Хим. пром-сть*, 205 (1972)
23. Л.И.Винников, И.П.Мухленов, И.Г.Лесохин, Г.Н.Бузанова. *Хим. пром-сть*, 125 (1973)
24. С.А.Ануров, Н.В.Кельцев, В.И.Смола, И.С.Торочешников. *Промышленная и санитарная очистка газов*, (4), 11 (1974)
25. С.А.Ануров. Дис. канд. техн. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, Москва, 1974
26. И.П.Мухленов, Г.Н.Бузанова, Л.И.Винников, И.С.Сафонов. *Хим. пром-сть*, 39 (1976)
27. P.Davini, F.Morelli, R.Tartarelli. *Chim. Ind.*, **59**, 11 (1977)
28. P.Davini, F.Morelli, R.Tartarelli. *Chim. Ind.*, **59**, 235 (1977)
29. P.Corsi, P.Davini, F.Morelli, R.Tartarelli. *Chim. Ind.*, **59**, 768 (1977)
30. С.А.Ануров, Т.В.Кутлаева, В.И.Смола. В кн. *Проблемы производства алюминия и электродных материалов*. (Сб. науч. тр.). ВАМИ, Санкт-Петербург, 1992. С. 86
31. С.А.Ануров, Т.В.Кутлаева. В кн. *Химия и химическая технология неорганических веществ*. (Сб. науч. тр.). РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, 1996. С. 126
32. M.Polanyi, K.Welke. *Z. Phys. Chem.*, **132**, 371 (1928)
33. A.Magnus, H.Giebenhein. *Z. Phys. Chem.*, **164**, 209 (1933)
34. R.A.Bude, R.M.Dele. *Z. Phys. Chem.*, **59**, 745 (1955)
35. H.L.McDermont, B.E.Lawton. *Can. J. Chem.*, **37**, 637 (1959)
36. И.Ф.Берман, В.И.Смола. В кн. *Пылеулавливание и очистка газов в цветной металлургии*. (Сб. науч. тр. Гинцветмета). Металлургия, Москва, 1975. С. 147
37. T.Allen, D.Burevski. *Powder Technol.*, **28**, 139 (1977)
38. W.J.Murphy, R.F.Ross, R.W.Glass. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16**, 69 (1977)
39. Н.Н.Добровольский, З.В.Любимова, С.И.Суринова, О.В.Фомкина *Тр. ин-та горючих ископаемых*, **32**, 18 (1977)
40. J.Zawadzki. *Carbon*, **25**, 431 (1987)
41. С.А.Ануров. *Журн. физ. химии*, **69**, 1065 (1995)
42. М.М.Дубинин. *Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей*. Изд-во ВАХЗ, Москва, 1965
43. М.М.Дубинин. *Адсорбция и пористость*. Изд-во ВАХЗ, Москва, 1972
44. K.Yamamoto, K.Kaneko, L.Sekim. *Kogyo Kagaku Zasshi*, **74**, 1582 (1971)
45. М.А.Костомарова, С.И.Суринова. *Химия твердого топлива*, 3 (1976)
46. И.П.Мухленов, Г.Н.Бузанова, Е.А.Кулиш. В кн. *Гетерогенные каталитические процессы во взвешенном и фильтрующем слое*. (Сб. науч. тр.). ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1977. С. 17
47. T.Grzybek, J.Jagiello, E.Polito, E.Wisla. *Arch. Gornistwa*, **26**, 43 (1981)
48. В.И.Смола. Дис. канд. техн. наук. Гинцветмет, Москва, 1972
49. В.И.Смола, С.А.Ануров. *Промышленная и санитарная очистка газов*, (5), 21 (1976)
50. P.Davini. *Carbon*, **28**, 565 (1990)
51. С.А.Ануров. *Журн. физ. химии*, **70**, 132 (1996)
52. Д.А.Колышкин, К.К.Михайлова. *Активные угли*. Химия, Ленинград, 1972
53. *Активные угли (каталог)*. НИИТЭХИМ, Черкассы, 1989
54. В.М.Богданов Дис. канд. техн. наук. МХТИ им Д.И.Менделеева, Москва, 1989
55. P.Davini. *Carbon*, **31**, 47 (1993)
56. E.K.Rideal, W.M.Wright. *J. Chem. Soc.*, 1813 (1926)
57. S.Zylbertal. *Biochem. Z.*, **236**, 131 (1931)
58. М.М.Дубинин. *Успехи химии*, **24**, 513 (1955)
59. М.М.Дубинин. В кн. *Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции*. Изд-во ВАХЗ, Москва, 1957. С. 9
60. *Химические и физические свойства углерода*. (Под ред. Ф.Уокера.). Мир, Москва, 1969
61. C.Ischizaki, I.Marti, *Carbon*, **19**, 409 (1981)
62. E.Papirer, S.Li, J.-B.Donnet. *Carbon*, **25**, 243 (1987)
63. H.P.Boehm, E.Diehl, W. Heck, R. Sappok. *Angew. Chem.*, **76**, 742 (1964)
64. Г.П.Федоров, Ю.Ф.Зарифьянц, В.Ф.Киселев. *Журн. физ. химии*, **37**, 2344 (1963)
65. V.A.Garten, D.E.Weiss, J.B.Willis. *Aust. J. Chem.*, **10**, 295 (1957)
66. V.A.Garten, D.E.Weiss, J.B.Willis. *Aust. J. Chem.*, **8**, 68 (1955)
67. M.Voll, H.P.Boehm. *Carbon*, **8**, 741 (1970)
68. H.P.Boehm, M.Voll. *Carbon*, **8**, 227 (1970)
69. S.Ogawa, S.Yamada, T.Ochi. *Kogai to Taisaku*, **21**, 475 (1985)
70. H.Kitagawa. *Kogai*, **20**, 85 (1985)
71. P.Davini. *Fuel*, **68**, 145 (1989)
72. И.П.Мухленов, Г.Н.Бузанова. В кн. *Экологическая технология и очистка промышленных выбросов*. (Сб. науч. тр.). ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1977. С. 17
73. A.King. *J. Chem. Soc.*, 1489 (1937)
74. J.Siedlewski, J.Zawadzki. *Chem. Stosow.*, **XYII**, 11 (1973)
75. K.Arti. *Bull. Inst. Phys. Chem. Res.*, **13**, 135 (1934)
76. K.Arti. *Bull. Inst. Phys. Chem. Res.*, **13**, 853 (1934)
77. K.Arti. *Bull. Inst. Phys. Chem. Res.*, **13**, 1428 (1934)
78. K.Arti. *Bull. Inst. Phys. Chem. Res.*, **14**, 99 (1935)
79. K.Arti. *Bull. Inst. Phys. Chem. Res.*, **14**, 1210 (1935)
80. K.Arti. *Bull. Inst. Phys. Chem. Res.*, **15**, 254 (1936)
81. S.Kasaoka, E.Sasaoka. *J. Chem. Soc., Jpn. Ind. Chem. Sect.*, **74**, 2213 (1971)
82. В.И.Смола, Н.В.Кельцев, Е.С.Рахлин, С.А.Ануров В кн. *Пылеулавливание и очистка газов в цветной металлургии*. (Сб. науч. тр. Гинцветмета). Металлургия, Москва, 1970. С.152

83. С.А.Ануров, Н.В.Кельцев, В.И.Смола, Н.С.Торочешников. *Хим. пром-сть*, 113 (1974)
84. В.И.Смола, С.А.Ануров, В.А.Зинковский, Л.Г.Гуселетов. *Цв. металлы*, 30 (1974)
85. Н.Н.Добровольский, З.В.Любимова, С.И.Суринова, О.В.Фомкина. *Тр. ин-та горючих ископаемых*, **32**, 18 (1977)
86. T.Allen, D.Burevski. *Powder Technol.*, **18**, 139 (1977)
87. S.Anourov, V.Smola, N.Torotchechnikov. In *Revue Scientifique sur la Chimie Industrielle*. l'Universite d' Annaba, Algerie, 1979. P. 26
88. С.Брунауэр. *Адсорбция газов и паров*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1948
89. I.Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2221 (1916)
90. Н.Фреундlich. *Kapillarchemie*. VDJ Verlag, Berlin, 1930
91. J.Siedlewski. *Int. Chem. Eng.*, **5**, 608 (1965)
92. J.Siedlewski. *Int. Chem. Eng.*, **7**, 35 (1967)
93. H.Dratwa. ThD, Tech. Hochschule, Aachen, Germany, 1966
94. W.O.Stacy, F.J.Vastola, P.L.Walker. *Carbon*, **6**, 917, (1969)
95. В.И.Смола, С.А.Ануров, Н.В.Кельцев. *Промышленная и санитарная очистка газов*, (1), 15 (1975)
96. P.Davini. *Carbon*, **29**, 321 (1991)
97. С.А.Ануров, Т.В.Кутлаева, В.И.Смола В кн. *Проблемы производства алюминия и электродных материалов*. (Сб. научн. тр.). ВАМИ, Санкт-Петербург, 1992. С.91
98. *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов*. (Под ред. Б.Г.Линсена). Мир, Москва, 1970
99. B.R.Puri, B.C.Kaistha, O.P.Mahajan. *J. Indian Chem. Soc.*, **50**, 473 (1973)
100. F.Johswich. *Brennst.-Warme-Kraft*, **17**, 238 (1965)
101. С.А.Ануров. *Журн. физ. химии*, **69**, 1262 (1995)
102. М.М.Дубинин, Е.Д.Заверина. *Докл. АН СССР*, **92**, 111 (1953)
103. М.М.Дубинин, В.В.Серпинский. *Докл. АН СССР*, **99**, 1033 (1954)
104. J.Zawadzki. *Carbon*, **18**, 281 (1980)
105. J.Zawadzki. *Pol. J. Chem.*, **52**, 2157 (1978)
106. J.Zawadzki. *Carbon*, **16**, 491 (1978)
107. J.Zawadzki. *Carbon*, **19**, 19 (1981)
108. Л.Беллами. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1963
109. F.J.Long, K.W.Sykes. *J. Chim. Phys.*, **47**, 361 (1950)
110. C.Ishizaki, I.Marti. *Carbon*, **19**, 409 (1981)
111. J.B.Donnet, F.Hueber, N.Perol, J.Jaeger. *J. Chim. Phys.*, **60**, 426 (1963)
112. А.В.Киселев, Г.А.Козлов, В.И.Лыгин. *Журн. физ. химии*, **39**, 2733 (1965)
113. В.И.Лыгин, Н.В.Ковалева, Н.Н.Кавтарадзе, А.В.Киселев. *Коллоид. журн.*, **22**, 334 (1960)
114. D.Hadzi, A.Novak. *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1614 (1955)
115. A.Van Doorn. ThD, Technische Hogeschool de Delft, Delft, Netherlands, 1957
116. Е.Н.Гурьянова, Е.С.Исаева, Р.Р.Шифрина, С.В.Мощенко, В.А.Черноплекова, В.А. Терентьев. *Журн. общ. химии*, **51**, 1639 (1981)
117. В.И.Лыгин, Р.Э.Тугушев, И.К.Кучкаева. *Журн. физ. химии*, **53**, 2923 (1979)
118. М.А.Бабаева, А.А.Цыганенко, В.Н.Филимонов. *Кинетика и катализ*, **25**, 921 (1984)
119. V.Tereczki, R.Kurth, H.P.Boehm. In *The Preprints Carbon'80, (International Carbon Conference)*. Baden-Baden, 1980. P. 218
120. H.P.Boehm, G.Mair, T.Stohr, A.R.de Rincon, V.Tereczki. *Fuel*, **63**, 1061 (1984)
121. T.Stohr, H.P.Boehm. In *The Preprints Carbon'86 (International Carbon Conference)*. Baden-Baden, 1986. P. 354
122. T.Stohr, H.P.Boehm, R.Schlogl. *Carbon*, **29**, 707 (1991)
123. H.Juntgen. *Erdoel Kohle, Ergars, Petrochem.*, **39**, 546 (1986)
124. А.И.Лоскутов. Дис. канд. хим. наук. ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1968
125. И.А.Кузин, А.И.Лоскутов. *Журн. прикл. химии*, **39**, 100 (1966)
126. С.А.Ануров, Т.В.Кутлаева. В кн. *Химия и химическая технология неорганических веществ*. (Сб. научн. тр.). РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, 1996. С.131
127. М.А.Меньковский, В.Т.Яворский. *Технология серы*. Химия. Москва, 1985
128. С.А.Ануров, Т.В.Кутлаева. В кн. *Химия и химическая технология неорганических веществ*. (Сб. научн. тр.). РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 1996. С.135

THE PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF THE SULFUR DIOXIDE ADSORPTION ON CARBON ADSORBENT

S.A.Anurov

D.I.Mendeleev University of Chemical Technology

9, Miusskaya pl., 125190 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)200-4204

The data on chemical nature of the sulfur dioxide adsorption on carbon adsorbents are generalised and systematised. The influence of the various factors (the nature of carbon matrix, the method of activation, nature of the surface, the temperature, the structure of the gas flow, etc.) on the process of SO₂ absorption by active carbons and semicokes is considered. Possible ways of interaction of sulfur dioxide with a carbon surface are discussed.

Bibliography — 128 references.

Received 10th January 1996