

## Редукция на серен диоксид до сярна върху природен клиноптилолит

Славейко Цветков

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София

**РЕЗЮМЕ.** Изследвана е адсорбционната и каталитична активност на природен клиноптилолит от Североизточните Родопи на България по отношение на серен диоксид от отпадни газове.

Показано е, че модифицираната форма на клиноптилолита притежава най-добра сорбционна активност по SO<sub>2</sub> и около 70 - 75 % добив на елементарна сярна след редукция на десорбирания газ с метан.

### STUDY OF NATURAL CLINOPTILOLITE IN SULFUROUS DIOXIDE REDUCTION TO ELEMENTARY SULFUR

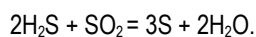
**ABSTRACT.** An effective adsorbent - catalyst for sulfurous dioxide adsorption from waste gas mixtures has been investigated from the natural clinoptilolite of North-Eastern Rhodopes, Bulgaria.

It is shown that the modified form of clinoptilolite possessed maximum sorption capacity to SO<sub>2</sub> and 70 - 75 % yield of elementary sulfur after desorbing and reducing of SO<sub>2</sub> by methane.

Едни от най-често срещаните замърсители на атмосферата са SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO и въглеродороди. От тях, макар и не най-токсичен, но безспорно с най-голямо присъствие, е серният диоксид. По данни на световно направени измервания и прогнози се наблюдава тенденция към нарастване масата на изхвърлените в атмосферата количества SO<sub>2</sub>. За държавите с типично представителство в замърсяване на въздуха това прогресиращо количество на изхвърления диоксид по години е както следва, в млн.т.: САЩ – 1980г. – 60.9; 1990г. – 86.4; 2000г. – 125.8; 2010г. – 197.3. През 1980 г. количеството на това вещество (млн.т.) за Япония е 4.5, за Англия – 7.0, за ГФР – 4.5. Световните данни показват тенденция към увеличаване съдържанието на SO<sub>2</sub> в атмосферата, ако не се вземат своевременно предпазни мерки.

От известните хемосорбционни (мокри и сухи), адсорбционни (на въглеродни и алумосиликатни адсорбенти) и каталитични (на синтетични и природни катализатори) методи за улавяне на SO<sub>2</sub> най-голямо внимание в последно време се отделя на каталитичния вариант поради редица технически и технологични предимства.

Съществуват много възможности за каталитично превръщане на серен диоксид в сярна. В Канада такъв процес е осъществен върху мед, нанесена на повърхността на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с редуктор CO и в присъствие на водни пари (Thomas et al., 1978). Според някои автори (Burnett et al., 1975) синтетичните зеолити от типа Y притежават висока каталитична активност относно реакцията на Клаус - Ченс:



Изследвайки действието на синтетичния клиноптилолит NaY в тази реакция, други автори (Deo et al., 1971) показват, че ролята на зеолита се свежда до задържане на двата компонента SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S върху повърхността и концентрирането им до количества достатъчни за тяхното взаимодействие. Според тях предварителната адсорбция и концентрация допълнително улесняват химичния процес.

За пряката каталитична редукция на серния диоксид до сярна върху природни зеолити съществуват определен брой публикации, отнасящи се главно до отделни етапи на процеса.

Настоящата работа предлага проучванията за почистване на отпадни газове от SO<sub>2</sub> чрез пряката му редукция до сярна с помощта на природни и модифицирани клиноптилолитови туфи. Методът включва два етапа – селективно адсорбционно концентриране на SO<sub>2</sub> и последващата му десорбция и редукция с метан. Разработен е модел на газова смес, подобна на изхвърляните димни газове от ТЕЦ, съдържаща CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и водни пари. Като адсорбенти и катализатори са изпитани образци от Североизточните Родопи на България и от областта Дзегви на Грузия. От българските природни клиноптилолитови минерали са получени и изследвани някои модифицирани форми. Те са получени по стандартна методика (Цветков, 1981) с използване на 2N разтвори на HCl, NH<sub>4</sub>Cl и KCl. Химичният състав на пробите е представен в Таблица 1.

По предварителни данни най-добри адсорбционни показатели по SO<sub>2</sub> от модифицираните форми притежават H-форма и NH<sub>4</sub> – форма. Чрез експериментални данни е показано, че след термично активиране последната преминава в H-форма с определена структура и повърхност.

Таблица 1

Химичен състав на изследваните проби

Образец %	Зеолит		Модифицирани форми		
	РБ	Грузия	Н-	NH <sub>4</sub>	К-
SiO <sub>2</sub>	66.40	60.70	66.50	66.43	66.44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.35	12.01	10.55	11.60	12.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.20	0.93	0.82	0.78	0.80
CaO	2.10	4.01	1.26	1.85	1.78
MgO	0.46	0.20	0.38	0.38	0.40
Na <sub>2</sub> O	1.86	1.08	0.62	0.86	0.55
K <sub>2</sub> O	4.10	3.80	1.88	1.90	6.18
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.17	8.43	10.50	10.00	9.46

Сравнителните резултати за адсорбционния капацитет на опитните образци, показани в Таблица 2, са получени по динамичния метод с отчитане влиянието на размера на частиците, температурата, повърхността на адсорбента, дебита на газа и др.

През предварително активирания при 340 – 350 °С клиноптилолитов слой се пропуска изсушения въздушен поток, носещ SO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>. След насищане на адсорбента, което се установява по тегловния метод с помощта на специално конструирана колонка, показана на Фиг. 2, газовъздушната смес се изключва, температурата на адсорбера се повишава до 350 °С и десорбцията на SO<sub>2</sub> се осъществява с азото-метанова смес.

Таблица 2

Динамична активност на природни и модифицирани зеолити

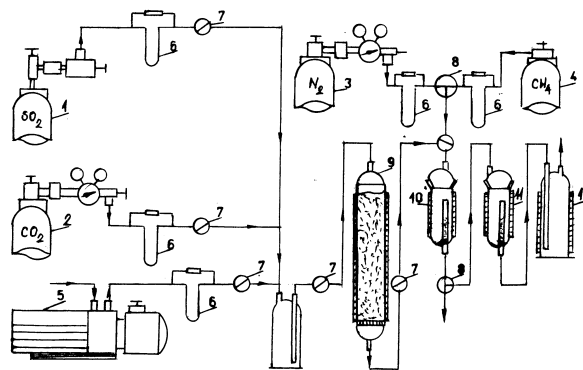
Брой цикли	Динамична активност по SO <sub>2</sub> , g/g				
	Зеолит РБ	Н-форма	NH <sub>4</sub> -форма	К-форма	Зеолит Грузия
0	0.101	0.126	0.123	0.099	0.052
2	0.128	0.125	0.128	0.081	0.068
4	0.098	0.103	0.118	0.070	0.047
6	0.086	0.096	0.102	0.069	0.042
8	0.075	0.085	0.092	0.064	0.038
10	0.064	0.072	0.075	0.054	0.032
12	0.050	0.060	0.067	0.028	0.019
16	0.030	0.048	0.051	0.017	0.003
20	0.003	0.006	0.007	0.002	0.001

Подлежащият на очистване газ съдържащ 3% CO<sub>2</sub>, 2% SO<sub>2</sub> и 18-20 mg/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, предварително се изсушава до 0.10 - 0.12 mg/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, като се пропуска през колонка със силикагел. Според Фейлс и Харис (Fails et al., 1960) зеолитите селективно извличат серния диоксид от негови сухи смеси с въглеродния диоксид. Дори при молно съотношение SO<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 1:1 адсорбцията на сярната компонента достига до 90%. По този начин обогатеният с CO<sub>2</sub> газов поток след зеолита може да бъде използван като суровина в химичната индустрия.

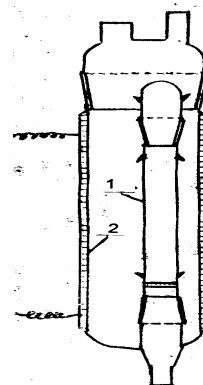
Експериментите са проведени на лабораторна инсталация, чиято схема е показана на Фиг. 1.

Съдържанието на метана в сместа трябва да бъде не по-ниско от съотношението 1:1 спрямо количеството на

адсорбирания SO<sub>2</sub>, за да се обезпечи 50% му излишък спрямо стехиометрично необходимото количество.

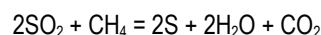


Фиг. 1. Инсталация за изучаване адсорбцията и редукцията на серен диоксид до сярата: 1, 2, 3, 4 – бутилки съответно с SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>; 5 – въздушна помпа; 6 – реометри; 7 – спирателни кранове; 8 – трипътен кран; 9 – сушителна колона; 10 – адсорбер; 11 – реактор; 12 – утаител на сярата.



Фиг. 2. Схема на колонката за изучаване на равновесна адсорбция по тегловен метод: 1 – адсорбционна колонка; 2 – термостатиран корпус.

Полученият десорбиран газ се подава в реактор, където при температура 750 - 760 °С върху катализатора протича конверсията по уравнението:



В ролята на катализатор на редукцията е използвана само пробата на зеолита с най-висок адсорбционен капацитет, а именно NH<sub>4</sub> – формата.

Газът, излизащ от реактора с катализатора и съдържащ CO<sub>2</sub>, S и H<sub>2</sub>O, се охлажда до 200 - 250 °С, при което сярата кондензира. След temperиране до стайна температура тя се обира и претегля. При средна адсорбционна активност 0.07 g SO<sub>2</sub> / g зеолит (за около 10 цикъла адсорбция-десорбция) подаваният газ за редукция носи около 0.7 g SO<sub>2</sub>. Теоретично от това количество серен диоксид трябва да се получи 0.35 g сярата. Получената сярата при експерименталните изследвания в нашия случай е 0.25 – 0.28 g, което показва 70 – 75% степен на превръщане.

Получените резултати дават основание да се направят следните изводи:

1. От използваните природни и модифицирани клиноптилолитови проби Н- форма и NH<sub>4</sub> – форма

притежават най-висок адсорбционен капацитет по SO<sub>2</sub> и каталитична редуция на серния диоксид до сяр

2. Чистотата на крайния продукт и добрата степен на превръщане на SO<sub>2</sub> в S, както и възможността за нейното повишаване при следващите технологични пресмятания, определят предлагания метод като икономически целесъобразен.

3. Възможността за използване на газа след адсорбция на SO<sub>2</sub> като суровина, носеща CO<sub>2</sub>, както и връщането на газовия поток след реактора за редуция в цикъла адсорбция – конверсия, определят метода като вариант на безотпадна технология.

4. Решаването на тази задача в промишлен мащаб осигурява директно получаване на продукт с висока чистота без последици за околната среда.

## Литература

- Burnett R. W., W.T. Turnbull. 1975. *Brit.Chem.Eng.* v.11, № 4.  
Deo A. V., I. G. Dalla Lana, H. W. Habgood. 1971. *J. Catal.*, v. 21, p. 270,  
Fails J. C., W. D. Harris. 1960. *Oil and Gas J*, v. 50, № 28.  
Thomas T. L., E. L. Clark. 1978. *SO<sub>x</sub> scrubbing: cleaning the air – Environmental Science and Technology*, v. 12, № 1.  
Цветков С. Х. 1981. Дисс.