

УДК 541.183

О МЕХАНИЗМЕ АДСОРБЦИИ ДВУОКИСИ СЕРЫ НА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ

*С. А. Ануров, Н. В. Кельцев, В. И. Смола,
Н. С. Торчешников*

Систематизированы и проанализированы наиболее важные литературные данные о механизме адсорбции SO_2 , влияние на нее кислорода и водяных паров. Обсуждены возможные типы взаимодействия между компонентами газовой смеси и поверхностью углеродного адсорбента.

Библиография — 112 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	32
II. Общие закономерности сорбции компонентов газовой смеси	33
III. Влияние кислорода	39
IV. Влияние воды	44

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние 10—15 лет во многих научных центрах мира все большее внимание уделяют активным поискам новых адсорбентов. Это объясняется, с одной стороны, доступностью их получения, обусловленной термодинамической и кинетической выгодностью систем адсорбент—адсорбат; с другой стороны, их важным значением и разнообразным применением на практике. Интенсивное развитие этих исследований в значительной мере связано с тем, что они направлены на решение одной из наиболее актуальных проблем современного развития общества — охраны окружающей природной среды, в частности улавливанию окислов серы из газов.

Тенденция к росту выбросов окислов серы проявляется из года в год в связи с расширением производства тяжелых цветных металлов, серной кислоты, увеличением мощности электростанций, работающих на сернистых топливах и т. д. Так, выбросы SO_2 (и прогнозирование их) в воздушный бассейн для США характеризуется следующими данными (млн. т) ¹:

1966 г.	1970 г.	1980 г.	1990 г.	2000 г.
28,6	36,6	61,0	86,5	126,0

Разработка новых способов извлечения двуокиси серы из газов привела к появлению углеродных, кремнийсодержащих адсорбентов, адсорбентов на основе соединений металлов, а также различных ионообменных смол. Многие из этих адсорбентов обладают высокими показателями термостойкости, химической устойчивости, хорошими деформационно-прочностными характеристиками и т. п.

В настоящее время получил большое развитие метод очистки газовых смесей от двуокиси серы различными углеродными адсорбентами. Извлечение SO_2 углеродными адсорбентами привлекает внимание специали-

тов своей относительной простотой, доступностью изготовления адсорбентов в промышленном масштабе, а также широким диапазоном размера поглощающих частиц и марок адсорбентов. Очистка газов от SO_2 углеродными адсорбентами является одним из способов, выдержавших промышленные испытания. Исследования в области применения углеродных адсорбентов в качестве поглотителей SO_2 весьма многочисленны; разнообразны способы и исходное сырье, используемые для их получения. Тем не менее, несмотря на различный характер и тип этих адсорбентов, процесс адсорбции ими двуокиси серы может быть одинаков.

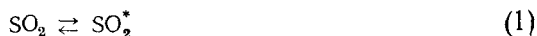
Работы последних лет характеризуются возросшим интересом исследователей к механизму поглощения SO_2 различными углеродными адсорбентами, а также углубленным изучением свойств последних. Количество работ в этом направлении растет с каждым годом. Однако до настоящего времени не было выполнено систематического обзора и анализа опубликованного материала, разбросанного в многочисленных статьях и журналах. В данном обзоре делается попытка восполнить существующий пробел.

Нужно отметить, что предлагаемый обзор не претендует на полный охват материала. Основное внимание уделяется механизму адсорбции SO_2 и влиянию различных факторов на этот процесс.

II. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ КОМПОНЕНТОВ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

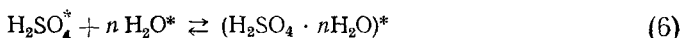
Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные по адсорбции SO_2 из газовых смесей углеродными адсорбентами показывают, что имеется много особенностей сорбционного процесса в зависимости от химического состава очищаемого газа. Однако, несмотря на это, всегда можно выделить большую группу типичных первичных или вторичных реакций, протекающих при прохождении газовой смеси через слой углеродного адсорбента. Следует также отметить, что общие закономерности не исключают наличия отдельных специфических элементарных реакций компонентов газовой смеси.

Первичные процессы адсорбции заключаются главным образом в сорбции компонентов газового потока по основным схемам^{2, 3} типа (1) — (3):



где звездочкой отмечено сорбированное состояние компонента.

Вследствие наличия трех основных типов первичного взаимодействия компонентов газовой смеси с углеродным поглотителем процесс очистки от целевого компонента (двуокиси серы) протекает двумя путями — через первичную реакцию (1) и через вторичные взаимопревращения продуктов сорбции по реакциям^{4, 5} (4) — (6).

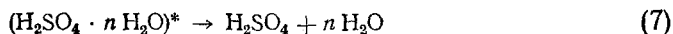


Часто очень трудно определить вклад акта адсорбции в технологическом процессе. Это связано с тем, что современные технические средства позволяют надежно и довольно просто идентифицировать в твердом

теле лишь ионизированные продукты (метод электропроводности, ЭПР, ИК-спектры и др.). Как правило, о роли адсорбируемого продукта в сорбционном процессе приходится судить по косвенным данным. Однако за последнее время появилось много работ, в которых анализируется образование вторичных соединений и роль их в различных сорбционных процессах.

Известно, что адсорбционная способность и каталитические свойства активных углей зависят не только от величины удельной поверхности, но и от характера распределения пор по их эффективным радиусам⁶⁻⁸, а также от химического строения поверхностного слоя^{9, 10}. Исследования Дубинина¹¹⁻¹² показали, что активный уголь является конгломератом нерегулярно соединенных шестигранных призм графита. В процессе получения и активации угля происходит разрыв части ядер и накопление на поверхности остатков ядер, состоящих из одного или двух атомов углерода. Такие атомы имеют неиспользованные валентности и при соприкосновении с кислородом образуют поверхностные окислы. Образование поверхностных окислов обнаружено в работах многих авторов¹³⁻¹⁶. Следует также отметить, что многие исследователи утверждают, что имеется два вида поверхностных окислов — кислотного и щелочного характера¹⁷⁻¹⁹.

Давтян с сотр.^{20, 21} выполнили серию экспериментов, в которых показали, что при контакте с кислородом (и с водой) имеет место образование поверхностных окислов. Авторы считают, что эти окислы не представляют собой отдельной самостоятельной фазы, а непосредственно связаны с кристаллической решеткой вещества адсорбента. Причина образования этих поверхностных соединений заключается в том, что энергия, которая освобождается в результате окисления, недостаточна для отрыва молекулы окисла от поверхности. Реакции (4) — (6) протекают следующим образом. Молекулы двуокиси серы в сорбированном состоянии вступают во взаимодействие с первоначальным поверхностным соединением адсорбент — кислород или адсорбент — гидроксил, в результате образуется поверхностный активный комплекс, имеющий определенную химическую активность. Если энергия системы достаточна для отрыва, то через поверхностный активный комплекс непосредственно образуется конечный продукт процесса (7).

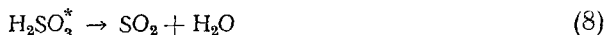


В некоторых работах образование серной кислоты рассматривается как первичная стадия процесса очистки газа, причем предполагается, что образование серной кислоты происходит до сорбции ее углеродным адсорбентом^{22, 23}. По нашему мнению, такой процесс может быть реализован только при очистке хвостовых газов серноокислотного производства, содержащих туман серной кислоты²⁴.

По-видимому, роль поверхностных окислов в сорбции SO_2 углеродными адсорбентами действительно велика^{25, 26}. Однако, как можно видеть из анализа многочисленных работ (не углубляясь в механизм первичного акта поглощения компонентов газовой смеси и вторичных процессов), условное разделение сорбционного процесса извлечения SO_2 из промышленных газов на две группы (реакции (1) — (3) и (4) — (6)), вероятно, правомерно. При этом следует учесть, что в определенных условиях реакция (4) предпочтительнее, чем (6).

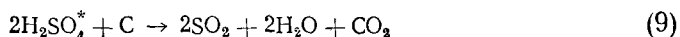
При рассмотрении типичных реакций второй группы (4) — (6) авторы обычно выделяют две температурные области, в каждой из которых протекает характерная реакция^{27, 28}. В области низких температур (до $\sim 200^\circ \text{C}$) наблюдается процесс разложения сернистой кислоты на SO_2

и пары воды по реакции (8):



Эта реакция характерна для процесса очистки газов, не содержащих кислород. Однако в реальных условиях бескислородная газовая смесь почти не встречается.

В области температур выше 200°C (около $350\text{--}450^\circ\text{C}$) наиболее вероятна реакция разложения адсорбируемой серной кислоты



в результате которой углерод адсорбента восстанавливает кислоту до двуокиси серы с образованием углекислого газа.

Реакции (8)—(9) подробно были изучены Дратвой²⁹. Опыты проводились на модельном газе состава:

- I. $\text{SO}_2 + \text{N}_2$
- II. $\text{SO}_2 + \text{N}_2 + \text{O}_2$
- III. $\text{SO}_2 + \text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- IV. $\text{SO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

При этом концентрация азота не изменялась, а концентрация остальных компонентов газовой смеси составила: SO_2 — 5, O_2 — 10 и H_2O — 18 об.%. Адсорбция SO_2 осуществлялась при температуре $110\text{--}120^\circ$, а температура регенерации поддерживалась в пределах $400\text{--}450^\circ$. Результаты этих исследований представлены на рис. 1.

В опытах на модельном газе состава $\text{SO}_2 + \text{N}_2$ (I) имеет место лишь физическая адсорбция SO_2 активным углем. При регенерации отработанного активного угля примесь SO_2 в газе десорбции зарегистрирована во всем интервале температур от 20 до 200°C , причем скорость выделения SO_2 быстро повышается после нагрева адсорбента свыше 100° . Что касается выделения углекислого газа, то CO_2 появляется только в области температур, не характерных для протекания десорбции SO_2 , поглощенной в результате физической адсорбции.

Результаты опытов с модельным газом (II), содержащим кислород, аналогичны выше разобранному. Здесь также повышение температуры при адсорбции незначительно, а десорбция SO_2 в основном протекает в области температур между комнатной и 200° . Наряду с SO_2 образуется значительное количество CO_2 . Из этих данных следует, что при адсорбции SO_2 углеродными адсорбентами из газа, содержащего кислород, образования серной кислоты не происходит.

Для того чтобы исследовать, при каких условиях имеет место интенсивное окисление SO_2 в серную кислоту, был проведен опыт на модельном газе (III), где кроме SO_2 и кислорода присутствуют водяные пары. При этом наблюдается значительное повышение температуры при адсорбции SO_2 . Содержание SO_2 в газе десорбции с повышением температуры регенерации растет; сперва выделение SO_2 наблюдается при температурах выше температуры адсорбции. Параллельно с выделением SO_2 образуется большое количество CO_2 . Эти результаты (значительная теплота фазового перехода при адсорбции SO_2 , смещение температурной кривой десорбции SO_2 и интенсивное образование CO_2) можно объяснить тем, что одновременное присутствие кислорода и паров воды способствует превращению SO_2 в серную кислоту.

Чтобы определить, какая реакция протекает в присутствии паров воды, но в отсутствии кислорода в газах, использовали модельный газ (IV). При этом отчетливо зафиксированы значительное повышение температуры при адсорбции и растянутый характер кривой десорбции SO_2 (см. рис. 1). Следовательно, и в этом случае происходит значительное окисление SO_2 до серной кислоты. По-видимому, окисление SO_2 идет за счет поверхностных окислов. Аналогичные данные получены и в более поздних исследованиях³⁰.

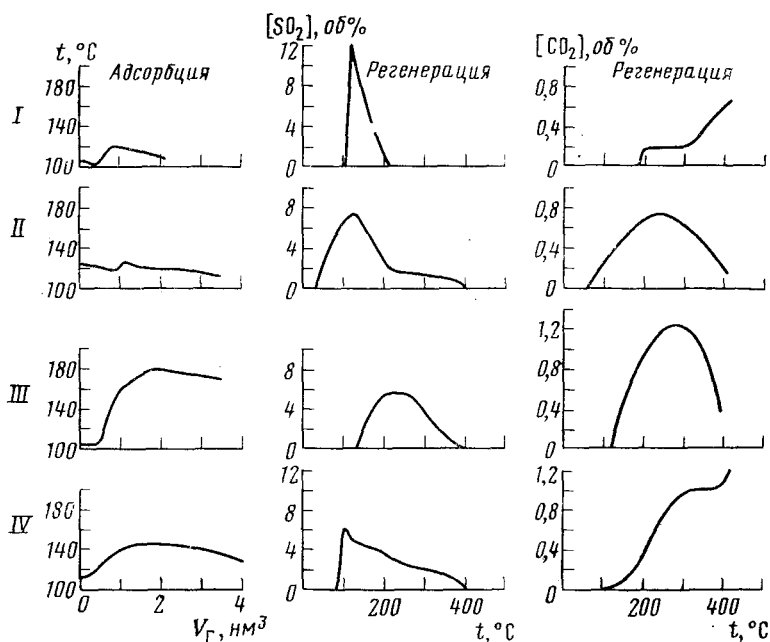


Рис. 1. Влияние состава исходной газовой смеси на адсорбцию дву-окси серы и регенерацию активного угля²⁹. Обозначения: V_r , нм^3 — количество пропущенного через слой адсорбента очищаемого газа; t , $^\circ\text{C}$ — температура регенерации; $[\text{SO}_2]$, $[\text{CO}_2]$, об.% — концентрация компонентов в газе десорбции; I—IV — модельный газ различного состава

Указанная выше классификация реакций, конечно, весьма условна, и в частных случаях возможны отдельные отклонения от предложенной схемы. Так, в работе³¹ указывается, что при адсорбции SO_2 возможна следующая реакция:

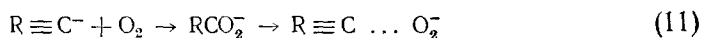


Однако протекание реакции (10) весьма сомнительно.

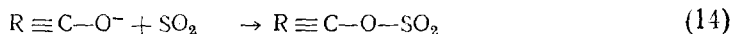
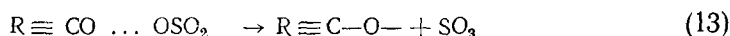
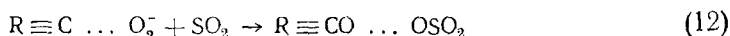
Заметим, что установление точных границ температурных областей протекания адсорбционно-каталитических процессов не только затруднено, но и дискуссионно, если речь идет не о каких-то неконкретных углеродных адсорбентах. Даже для определенного вида активного угля температурные области, где идут те или иные сорбционные процессы, могут смещаться в зависимости от природы и количества различных примесей, «биографии» активных центров и др.

Следует отметить, что по данным работы³² на поверхности углеродных адсорбентов имеются свободные радикалы. При сорбции кислорода

активным углем, содержащим свободные радикалы, появляются электроны последних, локализованные на молекулах кислорода. Эти электронные состояния неустойчивы — быстро хемосорбируют, а затем активируют молекулы кислорода^{33, 34}. В результате такого процесса на поверхности углеродного адсорбента образуется ион-радикал O_2^- ³⁵. Протекание этой стадии можно представить реакцией³⁶



Если на поверхности угля появляются молекулы двуокиси серы, то могут протекать следующие реакции:



Следует отметить, что хотя существование такого механизма сорбции SO_2 подвергается рядом специалистов сомнению, имеющийся экспериментальный материал позволяет, по-видимому, согласиться с такой трактовкой для первичных реакций.

Большое влияние на первичные процессы сорбции SO_2 может оказать форма связи SO_2 с поверхностью углеродного материала. Согласно представлениям ряда исследователей, между SO_2 и углеродной поверхностью обнаруживается две формы связи: связь слабая, которая разрывается при слабом нагревании в потоке инертного газа (a_I) и связь прочная, для разрыва которой, как и в случае поверхностных окислов, требуется повышенная (до 300°) температура (a_{II}). Кроме того, на данные процессы значительное влияние оказывает взаимодействие между поверхностью и SO_2 , поверхностью и парами воды, а также способность атомов серы к образованию водородных связей^{37, 38}.

Рассмотрим протекание сорбционных процессов с теоретической точки зрения, в основу которой примем протекание реакций (1) — (3). Величина адсорбции SO_2 на активном угле удовлетворительно подчиняется уравнению Ленгмюра^{30, 31, 39}

$$a = \frac{a_m P}{P + b}, \quad (15)$$

где a_m — величина адсорбции SO_2 при равновесии; P — парциальное давление SO_2 , b — константа, зависящая от температуры, значение которой можно вычислить по формуле Аррениуса

$$b = b_0 e^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad (16)$$

где E^* — теплота адсорбции.

Если предположить, что $P \ll b$, тогда уравнение (16) будет представлено законом Генри (17), т. е. величина адсорбции SO_2 прямо пропорциональна парциальному давлению последней:

$$a = \frac{a_m}{b} P. \quad (17)$$

На поверхности активного угля протекает окисление SO_2 в SO_3 и образование серной кислоты, скорость образования последней определяется по уравнению (18):

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k_I [SO_2^*] [O^*]^{0.5} [H_2O^*] - k_{II} [H_2SO_4^*], \quad (18)$$

где k_I и k_{II} — константы скорости прямой и обратной реакции. Образовавшаяся на поверхности угля серная кислота заполняет внутренние поры; это позволяет поверхности угля вновь принимать участие в процессе окисления. Таким образом, при адсорбции SO_2 обратной реакцией можно пренебречь²⁹.

Исходя из уравнений (17 и 18) получаем:

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k_I \frac{a_m a_{m_1} \sqrt{a_{m_2}}}{b \cdot b_1 \cdot \sqrt{b_2}} P \cdot P_1 \cdot P_2^{0.5} \quad (19)$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к воде и кислороду.

В процессе сорбции значения a_m , a_{m_1} , a_{m_2} будут постоянными при постоянных значениях парциальных давлений двуокиси серы, паров воды и кислорода; скорость образования серной кислоты в области катализа также будет постоянной величиной. Константа скорости реакции равна

$$k_I = k_{0I} e^{-\frac{E_{акт}}{RT}}, \quad (20)$$

где $E_{акт}$ — энергия активации химической реакции на поверхности угля.

Подставив в уравнение (19) константы скорости адсорбции из (16) получим

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = A e^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad (21)$$

при этом кажущаяся энергия активации E^* общей реакции состоит из энергии активации всего адсорбционного процесса и энергии активации химической реакции

$$E^* = E^* + E_1^* + \frac{1}{2} E_2^* - E_{акт} \quad (22)$$

Для случая, когда $(E^* + E_1^* + \frac{1}{2} E_2^*) > E_{акт}$, экспериментальные данные совпадают с расчетными⁴ (рис. 2). Данные получены для двух раз-

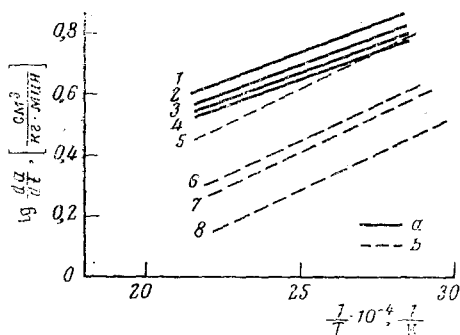


Рис. 2

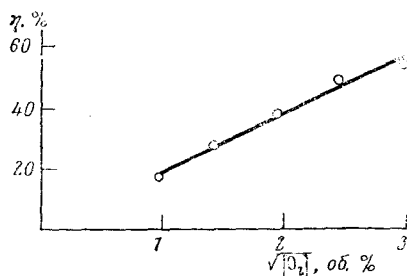


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости адсорбции SO_2 на различных активных углях от температуры в координатах уравнения Аррениуса⁴; a — активный уголь БКЦ, размер частиц, мм: 1 — 0,5—1,0; 2 — 1—2; 3 — 2—3; 4 — 4—5; b — активный уголь БКА (размер частиц 2—3 мм). Время контакта твердой и газовой фаз: кривые 1—4 — 12, 5 — 5,4, 6 — 8,6, 7 — 13,0, 8 — 22,0 сек

Рис. 3. Зависимость степени очистки газов (η , %) от начальной концентрации кислорода в газовой смеси²⁹

личных типов активного угля БКЦ (сплошные линии) и БКА (пунктирные линии). В первом случае при постоянном времени контакта равном 12 сек. изменялся размер частиц адсорбента, во втором — время контакта. Логарифм скорости адсорбции SO_2 ($\text{см}^3/\text{кг} \cdot \text{мин}$) при постоянных значениях концентрации SO_2 , паров воды и кислорода в газовой смеси пропорционален обратной температуре, как это следует из уравнения (21). Кажущаяся энергия активации составляет: для угля БКЦ — 22, для угля БКА — 14,6 ккал/моль. В первом приближении значение E^* сравнимо с теплотой адсорбции.

В работе⁴⁰ приводятся данные по измерению теплоты адсорбции SO_2 на крупнопористом угле «Ауссиг» при очень низких концентрациях двуокиси серы. Авторами установлено, что минимальное значение теплоты адсорбции близко к теплоте конденсации SO_2 (6,32 ккал/моль), а максимальное составляет 8,5 ккал/моль. Теплота адсорбции SO_2 на мелкопористом активном угле достигает величины 10 ккал/моль⁴¹. Однако значения теплоты адсорбции SO_2 на углеродных поглотителях — коксах, полукоксах и других — ниже, чем для активных углей, и составляют 6,5—8,0 ккал/моль⁴².

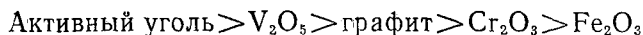
Следует отметить, что теплота поглощения SO_2 активным углем из газовой смеси, содержащей кислород и водяные пары, значительно больше, она достигает величины 14—16 ккал/моль⁴³.

III. ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА

Реальные технологические и вентиляционные газы, как правило, содержат в своем составе кислород^{44, 45}. Как показали исследования, в этом случае на поверхности углеродных адсорбентов происходит окисление двуокиси серы в трехокись. В присутствии влаги трехокись серы образует серную кислоту; эти процессы отражаются в реакциях (4) — (6).

Таким образом, наличие кислорода и влаги должно влиять на механизм процесса, а следовательно, и на его равновесную и кинетическую характеристики. Влияние кислорода на сорбционный процесс было обнаружено в самых первых опытах при исследовании очистки газов от SO_2 активным углем. Однако систематические исследования в этом направлении были предприняты только в последнее время.

В 1956 г. Давтян с сотр.⁴⁶ исследовали воздействие кислорода газовой фазы при адсорбции SO_2 на поверхностях различной химической природы (адсорбция из смеси SO_2 и O_2 в отношении 2:1). По своей каталитической активности при низких температурах изученные адсорбенты располагаются в следующем порядке:



Как следует из уравнения (19), скорость окисления SO_2 в серную кислоту пропорциональна корню квадратному из парциального давления кислорода. В промышленных условиях при добавке в газовую смесь кислорода повышается величина адсорбции SO_2 ⁴⁷ и степень очистки газов²⁹ (см. рис. 3). По-видимому, здесь также имеет место окисление SO_2 до серной кислоты.

При очень малых (5%) и при очень больших (95%) парциальных давлениях кислорода получается меньшее количество серной кислоты, чем в том случае, когда парциальные давления кислорода и двуокиси серы равны друг другу (50%) при данном времени окисления²¹. Однако авторы отмечают, что количество окисленного продукта через определенный промежуток времени может достигнуть предельной величины при любом парциальном давлении кислорода. Образование предельного количества окисленного продукта на угле происходит медленно, что

объясняется, очевидно, влиянием фактора диффузии в микропорах. При этом происходит окисление лишь части адсорбированной двуокиси серы. На основании этого авторы делают вывод, что в каталитическом процессе окисления SO_2 принимают участие «окислы», слабо связанные с поверхностью угля и находящиеся в равновесии с кислородом в газовой фазе, эти «окислы» легко удаляются откачкой под вакуумом в течение 1 часа при 20°C ⁴⁸. Эти каталитически активные «окислы» представляют собой хемосорбированный кислород с малой энергией активации, занимающий около 10% всей поверхности угля^{49, 50}. Кроме этих слабо связанных с поверхностью активного угля «окислов», все отдельные виды поверхностных окислов угля, по мнению авторов²¹, не принимают участия в каталитическом процессе окисления двуокиси серы.

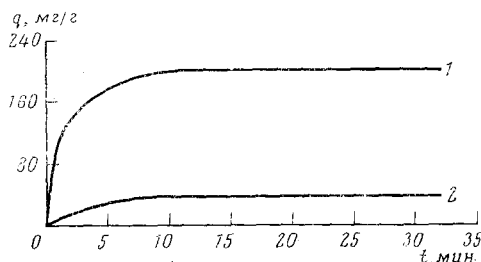


Рис. 4. Кинетические кривые привеса серной кислоты на активном угле (1) и буроугольном полукоксовом (2) при адсорбции SO_2 из газовой смеси^{5, 46}. Температура 20°C

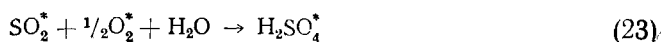
Подобная точка зрения развивается и в работах^{51, 52} при обсуждении адсорбции SO_2 активным углем из смеси азот — кислород — двуокись серы. Правда, в данном случае концентрация SO_2 не превышала 4 об.%. Выход окисленного продукта, т. е. трехокиси серы, составляет 50% от адсорбированной SO_2 ; динамическая емкость угля оказалась равной 250 мг/г.

Сорбция SO_2 из сухого газа на активном угле СКТ при температуре 26° представляет собой совокупность двух процессов: физической (77%) и химической (23%) адсорбции⁵³. При повышении температуры до 150° количество SO_2 , хемосорбированной из сухого газа, практически не меняется. Это вновь подтверждает гипотезу о наличии ограниченного и постоянного количества активных центров на поверхности угля.

Нужно отметить, что степень окисления SO_2 на углеродных адсорбентах с низкой поверхностной активностью (полукоксы, коксы и др.) незначительна⁵. Для полукоксов, полученных из бурого угля при температуре пиролиза (650°), степень окисления SO_2 для температур 25, 75, 100 и 150° равна соответственно 10—12, 5—6, 3—4 и 2—3 вес.% от общего количества адсорбируемой SO_2 . Причем величина адсорбции SO_2 (равновесная концентрация ее в газовой смеси равна 3 об.%) для указанных температур составляет соответственно 148, 52, 48 и 26 мг/г.

Следует отметить, что, несмотря на разную поверхностную активность активного угля и полукоксов, скорость кислотообразования в обоих случаях возрастает в первые 10 мин, а затем стабилизируется^{5, 46} (см. рис. 4). По-видимому, это объясняется одинаковым механизмом взаимодействия SO_2 с углеродной поверхностью.

В работах^{23, 29} утверждается, что окисление SO_2 на углеродной поверхности, например, активированных коксах, возможно только в присутствии паров воды. При этом протекает реакция



Такой точки зрения придерживаются и авторы работ^{54, 55}, в которых также изучалась адсорбция SO_2 на углеродных адсорбентах с низкой поверхностной активностью. Степень окисления SO_2 на полукоссе при температуре адсорбции 100° для влажной газовой смеси, содержащей 2,5; 10 и 15 об. % паров воды составляет соответственно 4—5, 5—6, 7—8 и 10—11 %⁵. Во всех случаях степень окисления для влажного газа выше, чем для сухого.

По мнению некоторых авторов^{54—59}, окисление SO_2 на углеродной поверхности идет в температурном интервале $20—120^\circ$, при нагревании же насыщенного адсорбента в потоке инертного газа при температуре выше 220° происходит восстановление серной кислоты за счет углерода адсорбента по реакции (9) с регенерацией SO_2 и обновлением углеродной поверхности. Однако эти доводы были опровергнуты последующими исследованиями адсорбции SO_2 в диапазоне температур $50—300^\circ$ ⁶⁰. Регенерация отработанного угля осуществлялась при температуре до 950° . Авторами отмечено протекание сорбции SO_2 вплоть до температуры 300° , причем физическая адсорбция SO_2 для температур 250 и 300° не наблюдалась (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Изменение величины адсорбции SO_2 при различной температуре⁶⁰ (температура регенерации угля 950°C)

Температура, адсорбции, $^\circ\text{C}$	Величина сорбции SO_2 , мг/г		
	общая	хемосорбция	физическая адсорбция
150	12,4	10,4	2,0
150	11,1	8,3	2,3
150	11,8	8,2	3,6
150	10,8	8,2	2,6
150*	9,3	7,2	2,1
150**	3,6	2,9	1,0
300	10,8	10,8	нет
250	10,5	10,5	нет
100	17,8	9,9	7,9
50	41,3	9,3	32,0

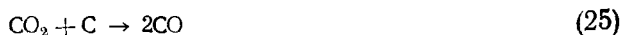
* Температура регенерации 650° .

** Температура регенерации 500° .

Отметим, что количество хемосорбированной SO_2 для температуры в пределах $50—300^\circ$ изменяется незначительно. При регенерации угля в диапазоне температур $650—950^\circ$ были обнаружены на холодных поверхностях колонки частички элементарной серы. Отсюда авторы делают вывод, что в случае адсорбции SO_2 при температуре $50—300^\circ$ хемосорбированная двуокись серы на стадии регенерации превращается в элементарную серу.

Химический анализ регенерированного угля показал, что в адсорбенте содержится еще значительное количество серы (0,68—2,03% *вес*). На основании этого можно заключить, что восстановление первоначальной адсорбционной емкости угля нельзя отнести за счет освобождения его от серы. В этом случае происходит поверхностная миграция серы с начальных центров адсорбции и образование новых центров как результат выделения CO и CO_2 (что наблюдалось при регенерации угля).

Уменьшение содержания SO_2 в газе десорбции при регенерации угля можно объяснить протеканием следующих реакций ⁶¹:



Появление CO в качестве продукта при $250\text{--}300^\circ$ (и, естественно, до 700° , так как выше этой температуры протекает спекание адсорбента) нельзя приписать лишь этим реакциям, так как скорость реакции (25) при этих условиях незначительна ⁶². Скорее можно предположить, что имеет место кислородно-обменная реакция между SO_2 и углем, аналогичная хорошо известной реакции между CO_2 и углем ⁶³. В этом случае образуется промежуточный кислородный комплекс, который может или десорбироваться в виде CO или превращаться в более стабильное кислородное соединение ^{13, 64, 65}.

При 300° единственное найденное кислородное соединение — это CO ; CO_2 обнаруживалась совместно с CO только при $600\text{--}650^\circ$. В противоположность этому, когда вступают во взаимодействие углерод с кислородом, отношение CO к CO_2 возрастает с ростом температуры ^{2, 66}.

Известно, что при горении углерода образуются CO и CO_2 в качестве промежуточных соединений из кислородных комплексов карбонильной и лактонной структур соответственно ^{67, 68}. С помощью ИК-спектра поглощения показано ^{69, 70}, что эти структуры возникают в том случае, если углерод взаимодействует с кислородом при комнатной температуре. В процессе нагревания в вакууме до более высокой температуры образуется большое количество CO_2 , и концентрация комплексов лактонной структуры уменьшается быстрее, чем карбонильной. Обнаружено ^{69, 70}, что в процессе регенерации угля после адсорбции SO_2 сначала при 150° появилась CO ; следов CO_2 не было вплоть до температуры 500° . Содержание серы в угле с ростом числа циклов адсорбции — десорбции возрастало. Поэтому авторы предположили, что присутствие серы на поверхности угля влияет либо на относительную доступность периферийных участков, которые могут образовывать карбонильную или лактонную структуру, либо на относительную термическую устойчивость этих комплексов после их образования.

Кроме того, CO_2 может выделяться и в случае протекания реакции ⁶¹



Авторами ⁶⁰ была изучена эта реакция при температурах 550 , 500 и 350° . Газовая смесь, содержащая $0,5$ об. % SO_2 , 2 об. % CO , в потоке гелия, проходила через слой адсорбента; результаты опытов представлены в табл. 2.

Сравнение результатов, полученных для двух указанных систем (SO_2 — активный уголь и $\text{SO}_2\text{—CO}$ — активный уголь), показывает, что

ТАБЛИЦА 2

Материальный баланс в системах $\text{SO}_2\text{—C}$ (1) и $\text{SO}_2\text{—CO—C}$ (2) *

Температура, $^\circ\text{C}$	$c_1 \cdot 10^3$, моль/мин		Продолжительность опыта, мин	$c_2 \cdot 10^3$, моль/мин			
	SO_2	CO		SO_2	CO	CO_2	COS
650	4,5	нет	420	сл.	1,0	8,8	сл.
600	4,5	нет	130	сл.	0,5	1,8	сл.
550	4,5	17,0	15	0,4	8,9	8,6	0,2
550	4,5	17,0	195	0,4	8,2	7,7	0,4
500	4,5	17,0	240	сл.	6,6	10,6	1,2
350	4,5	17,0	330	сл.	4,6	9,6	3,4

* c_1 и c_2 концентрации SO_2 , CO , CO_2 и COS в системах (1) и (2) соответственно.

присутствие СО значительно изменило механизм получения элементарной серы. Из табл. 2 следует, что для системы $\text{SO}_2\text{—CO—C}$ характерно отсутствие потерь углерода из активного угля. Для системы $\text{SO}_2\text{—C}$ при 600° более чем 50% кислорода, связанного с SO_2 , все еще задерживалось в слое активного угля. Однако для системы $\text{SO}_2\text{—CO—C}$ при 550° кислород по существу не задерживался. Очевидно, присутствие СО полностью прекращало образование кислородного комплекса на поверхности активного угля.

При температуре 550° отношение СО к SO_2 составило ~ 2 , что подтверждает протекание реакции (26). Однако, когда температура была понижена до 350° , отношение СО к SO_2 возросло до 2,8; при этом 75% от общей серы было обнаружено в виде сероокиси углерода. Таким образом, при этих условиях моноокись углерода реагировала с серокислородным поверхностным комплексом.

Несмотря на кажущуюся простоту изложенного механизма превращения SO_2 на углеродной поверхности при адсорбции и десорбции, имеются данные, заставляющие подвергнуть сомнению его правомочность. Существуют различные мнения по поводу деталей этого процесса. Одни авторы обнаруживают

окисление SO_2 при адсорбции на сухом адсорбенте из сухого газа^{33, 46}, другие же считают окисление возможным лишь при наличии воды^{2, 16}. По мнению одних авторов²², все адсорбционные центры каталитически активны в реакциях, по мнению других²³ — лишь часть.

Кроме того, имеются экспериментальные данные, которые этим механизмом вообще объяснить невозможно. Речь идет о количестве углекислого газа, появляющегося при десорбции SO_2 по реакции (9). По данным⁴, это количество составляет 80—120% от стехиометрического по реакции (9). Увеличение количества CO_2 можно объяснить десорбцией части поверхностных углеродных окислов. Уменьшение же количества CO_2 по сравнению со стехиометрическим следует приписать только тому фактору, что не вся хемосорбированная SO_2 окисляется до SO_3 при температуре более 220° , когда по изложенному механизму идет образование SO_2 из SO_3 по реакции (9): на самом деле частично идет обычная десорбция прочно связанной двуокиси серы.

Присутствие кислорода в газе вызывает не только изменение характера процесса, но и приводит к снижению общей скорости адсорбции. Это наглядно прослеживается на рис. 5 из сопоставления кинетических кривых, характеризующих скорость адсорбции SO_2 гранулами угля СКТ-2 при исходной концентрации 1 об.%, температуре 20°C и разном содержании кислорода в инертном газе (азоте)³⁰.

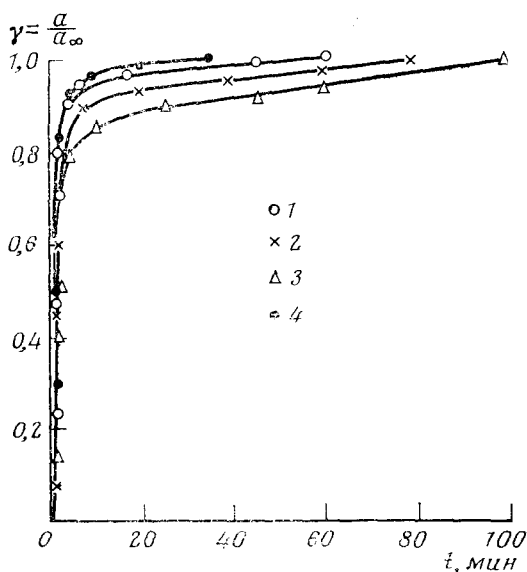


Рис. 5. Влияние содержания кислорода на кинетику адсорбции SO_2 активным углем СКТ-2³⁰. Исходная концентрация SO_2 1 об.%, температура 20° . Содержание кислорода в газовой смеси, об. %: 1 — 3; 2 — 5; 3 — 15; 4 — без кислорода

IV. ВЛИЯНИЕ ВОДЫ

Влияние воды на сорбционные свойства активных углей может проявляться как в газовой фазе, так и непосредственно в самом адсорбенте. Поглощение паров воды активным углем или десорбция воды из него не только сопровождают процессы сорбции других паров и газов, но, как правило, являются важнейшим фактором, определяющим кинетику (а следовательно, и динамику адсорбции). В ряде работ⁷³⁻⁷⁶ показано, что равновесная емкость активного угля по двуокиси серы зависит в большей мере от содержания влаги в системе.

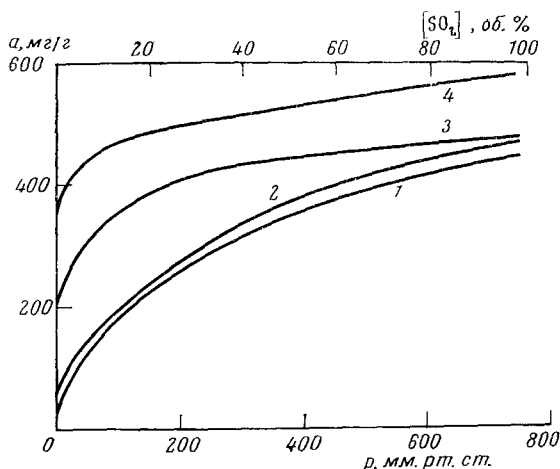


Рис. 6. Изотермы адсорбции SO_2 при комнатной температуре на активном угле различной влажности⁴⁸; влажность угля, мг H_2O на 1 г: 1 — 0; 2 — 1,98; 3 — 13; 4 — 19,6

Влага, находящаяся в зерне активного угля, является промежуточной диффузионной средой, в которой происходит перенос летучего компонента между газовой фазой и твердым веществом активного угля. Следовательно, система газ — активный уголь в присутствии влаги является трехфазной; равновесные составы фаз и кинетика межфазового обмена определяются содержанием и природой воды в активном угле.

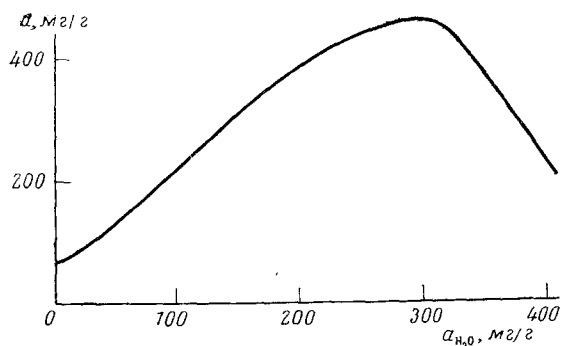
Впервые влияние степени влажности активного угля на сорбцию SO_2 было отмечено в 1917 г. при исследовании сорбционных свойств древесного угля⁷⁷. При этом оказалось, что общая величина сорбции SO_2 в случае влажного угля значительно повышается по сравнению с сухим. Несколько позднее аналогичный эффект наблюдался и для активных углей, полученных из различного исходного материала, например, кокосового ореха, сахара и др.⁷⁸. В 50—60-х годах за рубежом было выдано несколько патентов на способ получения серной кислоты с использованием влажного угля⁷⁹⁻⁸⁸. В настоящее время на этом принципе основаны такие широко известные методы очистки промышленных газов от двуокиси серы, как методы Лурги⁸⁹⁻⁹², Хитачи^{93, 94} и Вествако^{95, 96}.

Всесторонне исследовано влияние на адсорбцию SO_2 предварительно увлажненного угля. Установлено, что влага оказывает существенное влияние на характер и форму изотермы (рис. 6), особенно при низких парциальных давлениях двуокиси серы в газовой смеси⁴⁸. Величина адсорбции SO_2 с увеличением влажности угля резко возрастает. Кроме того, оказалось, что количество полученной серной кислоты сначала почти линейно возрастает с ростом влажности угля, и только при влажности 300 мг/г достигает максимума, после которого наступает резкое снижение (см. рис. 7)⁴⁸. Ниспадающая часть кривой соответствует заполнению микропор адсорбента водой. Аналогичные эффекты наблю-

дались и на других активных углях при различной исходной концентрации SO_2 ⁴⁹.

В работе³⁷ было выдвинуто предположение о наличии двух видов взаимодействий между молекулами SO_2 и углеродным адсорбентом. Первое обуславливается слабой связью между ними, которая может быть разорвана при нагревании адсорбента в токе инертного газа до температуры 100° . Данное взаимодействие вносит вклад a_I в общую величину адсорбции. Второе взаимодействие характеризуется сильной связью, не разрывающейся вплоть до 200° . Оно составляет величину a_{II} от общей величины поглощенной SO_2 . Данное предположение было подтверждено и при изучении адсорбции SO_2 на активном угле в случае влажного

Рис. 7. Зависимость величины сорбции SO_2 на активном угле от количества предварительно адсорбированной влаги⁴⁸, температура 20°



газа (рис. 8)⁹⁷. С увеличением концентрации паров воды в газе величина a_I уменьшается, а значение a_{II} проходит через максимум. Диаметрально противоположное влияние паров воды на величины a_I и a_{II} говорит о наличии на поверхности угля адсорбционных центров двух типов с различной природой поверхностных взаимодействий в процессе адсорбции двуокиси серы и паров воды.

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы. Известно, что первичными активными центрами при адсорбции воды на углеродных адсорбентах являются кислородные комплексы, образующиеся на ней в результате активации угля. При отсутствии таких комплексов адсорбция воды на угле практически не протекает^{11-16, 98}. Известно также, что кислородные комплексы на поверхности угля служат центрами адсорбции и для двуокиси серы^{19-23, 46, 48-53, 99}. При этом адсорбция SO_2 на активных кислородных комплексах носит в основном характер физической адсорбции^{40, 43, 100, 101}.

Молекулы воды, адсорбированные на кислородных центрах на поверхности угля, при давлениях паров H_2O , близких к 0,5 давления насыщения, ассоциируют друг с другом за счет водородной связи, за счет чего поверхность угля покрывается островками конденсированной фазы. При этом в адсорбируемой молекуле воды атомы водорода, способные к образованию водородной связи, являются новыми адсорбционными центрами, и на них идет адсорбция следующих порций воды. В результате число центров адсорбции в указанной области давлений паров H_2O резко возрастает⁹⁷. Именно таким механизмом объясняется характерная вогнутая форма изотермы адсорбции паров воды на углеродных адсорбентах с резким подъемом в области давлений больших 0,5 давления насыщения^{98, 102}.

Сера является одним из элементов, способных к ассоциации посредством водородной связи¹⁰³⁻¹⁰⁵. Таким образом, присоединение SO_2 к по-

верхности угля может происходить через водород адсорбированной воды. Поскольку и молекула воды, и молекула двуокиси серы являются сильными диполями, прочность образованной связи должна быть выше, чем в случае адсорбции SO_2 на силикагеле за счет водородных связей поверхностных гидроксильных групп^{106–109}.

Таким образом, адсорбционными центрами первого типа при адсорбции SO_2 углем из влажного воздуха являются кислородные комплексы на поверхности углеродного адсорбента. Адсорбционными центрами второго типа при адсорбции SO_2 из влажного газа являются протоны молекул адсорбированной воды (водородная связь). Рассмотренный механизм в последнее время нашел подтверждение^{97, 110, 111}.

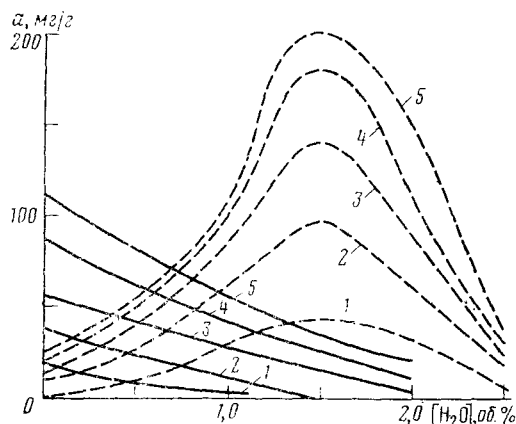


Рис. 8

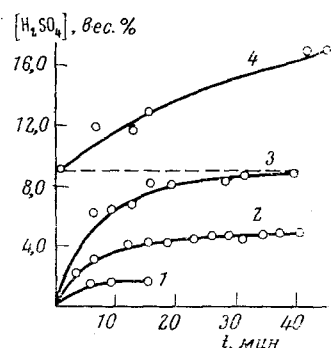


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость величины сорбции SO_2 a_I (сплошные линии) и a_{II} (пунктирные кривые) на угле СКТ-2 от концентрации паров воды при различном содержании двуокиси серы⁹⁷. Температура 25°C , концентрация SO_2 , об. %: 1—0,2; 2—0,5; 3—0,8; 4—1,2; 5—1,6

Рис. 9. Зависимость концентрации образующейся серной кислоты от продолжительности регенерации на сухом угле (1), увлажненном после одного цикла (2), после двух циклов (3) и после четырех циклов (4)¹¹². Уголь СКТ-2, температура $30\text{--}38^\circ$

Для промышленной практики при получении серной кислоты важно достичь полного окисления SO_2 на углеродных адсорбентах. Так, в работе⁵⁵ указывается, что для достижения требуемой степени окисления SO_2 в SO_3 время контакта газа с углем должно равняться 10–20 сек, если при этом температура слоя адсорбента поддерживается в пределах $65\text{--}80^\circ$; при температуре ниже 60° реакция сильно замедляется. Концентрация получаемой серной кислоты при прямотоке очищаемого газа и воды через слой адсорбента не превышает 20 %.

В недавно опубликованной работе¹¹², проведенной в полупромышленном масштабе для очистки хвостовых газов сернокислотного производства, изучалось влияние продолжительности регенерации активного угля СКТ-2 и количества промывной жидкости на концентрацию образующейся серной кислоты (рис. 9). В этих опытах перед каждым циклом адсорбции — десорбции активный уголь смачивали получаемым в результате адсорбции SO_2 раствором серной кислоты (кроме первого цикла, где смачивание производилось водой). Максимальная концентрация серной кислоты составила 17 % (содержание SO_2 в газовой смеси 0,2 об. %, температура $30\text{--}40^\circ$).

Имеются сведения, что при адсорбции SO_2 можно достичь 40%-ной концентрации кислоты²⁰. Однако в этом случае газовая смесь должна содержать 20 об.% SO_2 и 80 об.% O_2 .

Таким образом, как видно из приведенных данных, поглощение двуокиси серы углеродными адсорбентами является сложным физико-химическим процессом, скорость которого и абсолютная величина адсорбции SO_2 зависят не только от состава газовой смеси, величины удельной поверхности поглотителя, но также и от его каталитической активности по отношению к реакции окисления SO_2 в SO_3 . Последняя в свою очередь определяется специфическими свойствами адсорбента, например, покрытия поверхности поглотителя поверхностными окислами, присутствия соответствующих катализаторов и других факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Winton, Chem. Week, 1971, № 6, 25.
2. H. Dratwa, H. Iüntgen, Staub-Reinhalt. der Luft, 27, 30 (1967).
3. Г. Н. Бузанова, Канд. дисс., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1973.
4. H. Dratwa, H. Iüntgen, W. Peters, Chem.—Ing.—Techn., 39, 949 (1967).
5. В. И. Смола, Канд. дисс., Гос. научно-исслед. ин-т цветных металлов, М., 1972.
6. Г. К. Боресков, В сб. Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе, «Наука», Новосибирск, 1970, стр. 5.
7. Т. Вандер Плас, В сб. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, «Мир», М., 1973, стр. 436.
8. J. Siedlewski, Roczn. Chem., 38, 1151 (1964).
9. Y. Kodratoff, C. Noccache, B. Imelik, J. Chem. Phys., 65, 572 (1968).
10. А. Кроуэлл, В сб. Межфазовая граница газ—твердое тело, «Мир», М., 1970, стр. 150.
11. М. М. Дубинин, Успехи химии, 24, 513 (1955).
12. М. М. Дубинин, В сб. Поверхностные соединения и их роль в явлениях адсорбции, Изд-во МГУ, 1957, стр. 9.
13. N. Shilov, H. Schatunowskaja, K. Tschmutov, Z. Physik. Chem., A149, 211 (1930).
14. J. H. Wilson, T. R. Bolam, J. Colloid. Sci., 5, 550 (1950).
15. D. D. Singh, J. Nath, L. R. Sharma, Ind. Eng. Chem., 50, 1071 (1958).
16. К. Танабе, Твердые кислоты и основания, «Мир», М., 1973.
17. H. Gehler, Z. Phys. Chem., 203, 125 (1954).
18. R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963).
19. Л. И. Винников, Канд. дисс., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1969.
20. Е. Н. Овчинникова, О. К. Давтян, Ж. физ. химии, 30, 1735 (1956).
21. О. К. Давтян, Ю. А. Ткач, Там же, 35, 992 (1961).
22. G. Spengler, Staub-Reinhalt. der Luft, 23, 171 (1963).
23. H. Iüntgen, Chem.—Ing.—Techn., 38, 345 (1966).
24. А. Г. Амелин, Производство серной кислоты, «Химия», М., 1971.
25. H. Iüntgen, K. Knoblauch, F. Maier, Gas. Wasserfach—Gas Erdgas, 1972, № 3, 127.
26. W. Strauss, Proc. 2nd Int. Clean Air Congr., N. Y., L., 1971, p. 937.
27. Ю. А. Ткач, Канд. дисс., Одесский госуниверситет, 1964.
28. R. W. Conghlin, Ind. Engng Chem. Proc. Des. Dev., 8, 12 (1969).
29. H. Dratwa, Die Abscheidung von Schwefeloxiden aus Feuerungsabgasen durch Adsorptionskokse, Aachen, 1966.
30. С. А. Ануров, Канд. дисс., Московск. химико-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, 1974.
31. G. Spengler, Die Schwefeloxide in Rauchgasen und in der Atmosphäre, Düsseldorf, 1965.
32. Н. Н. Семенов, Свободные радикалы, Госхимиздат, М., 1963.
33. J. Siedlewski, W. Michlinski, Przem. Chem., 42, 209 (1963).
34. A. V. Slack, Sulfur Dioxide removal from waste gases, London, 1971.
35. M. Bender, Chem., Rev., 60, 53 (1960).
36. J. Siedlewski, Przem. Chem., 43, 203 (1964).
37. Л. И. Винников, И. П. Мухленов, Г. И. Лесохин. В сб. Массообменные процессы химической технологии, вып. 4, «Химия», Л., 1969, стр. 118.
38. J. Siedlewski, J. Zawadzki, Roczn. chem., 43, 1695 (1969).
39. E. L. Leder, Koll. Z., 61, 323 (1932).
40. M. Polany, K. Welke, Z. Phys. Chem., 132, 371 (1932).
41. K. T. Semran, J. Air Pollut. Contr. Assos., 1971, № 4, 185.
42. И. Ф. Берман, В. И. Смола, В сб. Пылеулавливание и очистка газов в цветной металлургии, № 36, «Металлургия», М., 1974.

43. R. A. Beebe, R. M. Dell, J. Phys. Chem., 59, 746 (1959).
44. Б. С. Белосельский, В. Н. Покровский. Сернистые мазуты в энергетике, «Энергия», М., 1969.
45. Н. Г. Вилесов, А. А. Костюковская, Очистка выбросных газов, «Техника», Киев, 1971.
46. О. К. Давтян, Е. Н. Овчинникова, ДАН СССР, 104, 857 (1955).
47. С. А. Ануров, Н. В. Кельцев, В. И. Смола, Н. С. Торочешников, В сб. Промышленная и санитарная очистка газов, ЦИНТИхимнефтемаш, М., № 4, 1974, стр. 11.
48. О. К. Давтян, Е. Н. Овчинникова, Ж. физ. химии, 35, 713 (1961).
49. О. К. Давтян, См.¹², стр. 359.
50. О. К. Давтян, Б. А. Манакин, Э. Г. Миспок, Ю. Н. Полищук, Ж. физ. химии, 35, 1136 (1961).
51. J. Siedlewski, Intern. Chem. Eng., 5, 608 (1965).
52. J. Siedlewski, S. Trawinski, Там же, 7, 35 (1967).
53. Г. Н. Бузанова, И. Г. Лесохин, И. П. Мухленов, Л. И. Винников, Хим. пром-сть, 1972, № 3, 45.
54. F. Johswich, Brennst.—Wärme—Kraft, 14, 105 (1962).
55. F. Johswich, Там же, 17, 238 (1965).
56. H. Steiner, Beitrag. zur Kenntnis des Mechanismus der trochenen Entschwefel von Abgasen durch aktiven Halbkoks, Zurich, 1972.
57. K. M. Zentgraf, Mitt. Vereinig. Grosskesselbes., 49, 9 (1969).
58. H. Dratwa, Wasser, Luft und Betz., 13, 171 (1969).
59. W. Seidl, Brennst.—Wärme—Kraft, 22, 174 (1970).
60. W. O. Stagy, F. J. Vastola, P. L. Wolker, Carbon, 6, 917 (1969).
61. А. В. Авдеева, Газовая сера, Госхимиздат, 1950.
62. H. Dratwa, Techn. Überwach., 8, 153 (1967).
63. Г. С. Забурдяев, В сб. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, вып. 82, М., 1971, стр. 123.
64. M. Shelef, P. L. Walker, Carbon, 5, 97 (1967).
65. X. П. Бозм, В кн. Катализ. Стереохимия органических реакций, «Мир», М., 1968, стр. 186.
66. N. R. Laine, J. Phys. Chem., 67, 2030 (1967).
67. P. L. Walker, F. J. Vastola, P. J. Hart, Fundamentals, of Gas-Surface Interactions, N. Y., 1967.
68. Д. Н. Стражеско, И. А. Тарковская, В сб. Адсорбция и адсорбенты, вып. 1, «Наукова думка», Киев, 1972, стр. 7.
69. R. N. Smith, D. A. Young, R. A. Smith, Trans. Faraday Soc., 62, 2280 (1966).
70. И. А. Кузин, В сб. Адсорбция и адсорбенты, вып. 2, «Наукова думка», Киев, 1974, стр. 10.
71. Г. К. Боресков, Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, 1954.
72. И. П. Мухленов, Е. Н. Добкина, В. И. Дерюжкина, В. Е. Сороко, Технология катализаторов, «Химия», Л., 1974.
73. R. J. Eazouk, M. A. ElGobeily, J. Phys. Coll. Chem., 54, 1087 (1950).
74. В. Кноп, В. Теске, Техника обеспечения чистоты воздуха, «Медицина», М., 1970.
75. F. H. Franke, R. J. Jäger, M. Meraikib, Chem.—Ing.—Techn., 43, 1017 (1971).
76. D. Elenkov, A. Assenov, G. Grozev, Wasser, Luft und Betr., 15, 363 (1971).
77. А. Г. Дорошевский, Г. С. Павлов, ЖРФХО, ч. хим., 49, 169 (1917).
78. A. Lottermoser, C.-X. Tu, Koll. Beih., 46, 425 (1937).
79. Пат. США 2992065 (1961); С. А., 55, 26390 (1961).
80. Пат. ФРГ 1171404 (1964); С. А., 61, 3961 (1964).
81. Пат. ФРГ 1191793 (1965); С. А., 63, 6712 (1965).
82. Франц. пат. 1369945 (1964); С. А., 63, 3925 (1965).
83. Пат. Великобритании 994070 (1965); С. А., 63, 3926 (1965).
84. Японск. пат. 22351 (1973); С. А., 79, 69904 (1973).
85. Японск. пат. 22355 (1973); С. А., 79, 69900 (1973).
86. Японск. пат. 23671 (1973); С. А., 79, 69923 (1973).
87. Японск. пат. 32772 (1973); С. А., 79, 45300 (1973).
88. Японск. пат. 32776 (1973); С. А., 79, 45298 (1973).
89. K. Gastorowski, Mitt. Vereinig. Grosskes selbes., 43, 83 (1963).
90. C. Scheidel, Dechema-Monographien, 52, 229 (1964).
91. W. Brocke, Staub-Reinhalt, der Luft, 28, 101 (1968).
92. P. Pincouschi, Actuab. Chim., 1974, № 1527, 39.
93. T. Ono, Sangyo Kogai, 5, № 6, 326 (1969).
94. T. Zensuke, Proc. 2nd Int. Clean Air Congr., N. Y., L., 1971, p. 940.
95. G. N. Brown, S. L. Torrence, A. J. Repik, J. L. Stryker, F. J. Ball, Chem. Eng. Progr., 1972, № 8, 55.
96. F. J. Ball, G. N. Brown, J. E. Davis, A. J. Repik, S. L. Torrence, Hydrocarbon Processing, 1972, № 10, 125.

97. Л. И. Винников, И. П. Мухленов, И. Г. Лесохин, Г. Н. Бузанова, Хим. пром-сть, 1973, № 2, 45.
98. М. М. Дубинин, В. В. Серпинский, ДАН СССР, 99, 1033 (1954)⁴.
99. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, В. И. Лыгина, Изв. АН СССР, ОХН, 8, 1395 (1961).
100. H. McDermot, B. E. Lawton, Canad. J. Chem., 37, 637 (1959).
101. T. S. McKnight, P. Mason, Svensk papperstidn, 1958, № 12, 383.
102. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 6, 957.
103. И. Д. Соколов, Успехи физ. наук, 57, 205 (1955).
104. D. J. Miller, T. K. Wilwiorowski, Sulfur research trends, Wash., 1972, p. 73.
105. Б. В. Некрасов, Общая химия, изд. 3-е, «Химия», М., 1972.
106. M. Folman, D. J. C. Jates, Proc. Roy. Soc., A246, 51 (1958).
107. Ю. Н. Бродский, Хим. пром-сть, 1959, № 12, 155.
108. W. J. Jones, R. A. Ross, J. Chem. Soc., (A), 1967, 1021.
109. Ш. О. Минасян, Н. В. Кельцев, Н. С. Торочешников, Ю. И. Шумяцкий, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, вып. 60, М., 1969, стр. 120.
110. M. Hartman, R. W. Conglin, Chem. Engng Sci., 27, 867 (1972).
111. J. Siedlewski, J. Zawadzki, Chem. Stosowana, 17, 11 (1973).
112. С. А. Ануров, Н. В. Кельцев, В. И. Смола, Н. С. Торочешников, Хим. пром-сть, 1974, № 6, 45.

Государственный научно-исслед. ин-т цветных металлов
Московский химико-технологический институт им.
Д. И. Менделеева