

УДК 541.183:544.353.21

Р. Е. Хома^{1,2}, А. А. Эннан¹, Р. М. Длубовский¹, Н. Н. Абрамова¹¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина; e-mail: eskvar@ukr.net²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: rek@onu.edu.ua

ВОЛОКНИСТЫЙ ХЕМОСОРБЕНТ ОКСИДА СЕРЫ (IV) И АММИАКА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ(II) С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

В статических условиях исследована сорбция паров воды комплексными соединениями хлорида никеля(II) и моноэтанолamina с различным мольным соотношением металл : лиганд, нанесенным на волокнистый носитель. В рамках теории полимолекулярной сорбции Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) проанализированы изотермы сорбции, определены величины емкости монослоя и значения теплот сорбции молекул воды в первом слое. В статических и динамических условиях исследована хемосорбция оксида серы (IV) и аммиака полученными хемосорбентами. Установлено, что процесс хемосорбции SO₂ в отличие от NH₃ происходит только при наличии «свободной» воды. Показано, что полученный волокнистый хемосорбент осуществляет комбинированную очистку воздуха от оксида серы (IV) и аммиака и может быть использован для снаряжения средств индивидуальной защиты органов дыхания – облегченных газопылезащитных респираторов.

Ключевые слова: хемосорбция, комплексообразование, никель(II) хлорид, оксид серы (IV), аммиак, изотерма.

К настоящему времени накопилось множество данных, свидетельствующих об увеличении масштабов практического использования комплексных соединений 3d-металлов в различных областях науки и техники, и наблюдается явная тенденция постоянного расширения сфер их применения. В частности, в публикациях последних лет приведены сведения о реализации процесса очистки воздуха от ряда токсичных загрязнителей (SO₂, CO, NO, O₃) с помощью растворов и зернистых катализаторов, содержащих металлокомплексные соединения [1-3].

В настоящей работе исследована принципиальная возможность использования одних из представителей этого класса – комплексов хлорида никеля(II) с моноэтаноламином (МЭА, Am) в качестве реагента для создания импрегнированного волокнистого хемосорбента-амфолита (ИВХС), предназначенного для поглощения кислых и основных газов, в составе средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) – облегченных газопылезащитных респираторов. Такие респираторы находят применение на предприятиях металлургической и коксохимической промышленности, а также могут быть использованы в условиях чрезвычайных ситуаций.

Целью настоящей работы было исследование хемосорбции оксида серы (IV) и аммиака волокнистым материалом-носителем (ВН), импрегнированным комплексными соединениями NiCl₂ с МЭА, при различном мольном соотношении Ni : Am (1/n), и выявление влияния преадсорбированной воды на этот процесс.

Материалы и методы исследования

Для исследований в качестве ВН использовали нетканое иглопробивное полотно для фильтрации на основе лавсанового волокна (арт. 13В230 (550) Н6, ТУ У 00306644.108-2000) толщиной 2,8 мм и поверхностной плотностью 530 г/м². Для приготовления пропитывающих растворов с заданным соотношением Ni : Am вначале растворяли 15 г NiCl₂·6H₂O в 80 мл воды, добавляли при перемешивании необходимое количество МЭА и доводили водой до 100 мл. Полученными растворами пропитывали ВН из расчета 35,7 мл раствора на 10 г носителя до полного впитывания. Образцы высушивали на воздухе при температуре 20–25 °С.

Характеристики полученных образцов ИВХС приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав и устойчивость акваминокомплексов, характеристики ИВХС-А на их основе

№ п/п	Мольное соотношение Ni:Am (n)	Состав акваминокомплекса [4]	IgK _{уст.} [5, 6]	Содержание NiCl ₂ , мг/г носителя	Содержание МЭА, мг/г носителя
1	1:0 (0)	[Ni(H ₂ O) ₆]Cl ₂		291	0
2	1:1 (1,0)	[Ni(Am)(H ₂ O) ₄]Cl ₂	3,32	291	137
3	1:2 (2,0)	[Ni(Am) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	6,10	291	275
4	1:3 (3,0)	[Ni(Am) ₃]Cl ₂	8,10	291	410
5	1:4 (4,0)	[Ni(Am) ₄]Cl ₂	8,50	291	550

Исследования сорбционных характеристик ИВХС проводили в статических и динамических условиях сухими и увлажненными образцами.

В статических условиях сорбцию паров воды, оксида серы (IV) и аммиака изучали в термостатированной при 298±0,2 К вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена-Бакра [7]. Вакуумирование осуществляли до постоянной массы с помощью форвакуумного насоса. Остаточное давление (0,013 Па) контролировали ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ-2М. Давление газа-сорбата регистрировали с помощью U-образного манометра по показаниям катетометра КМ-6. Ошибка измерений не превышала ±2 %. Кондиционирование образцов – увлажнение до соответствующего условиям эксперимента влагосодержания – производили непосредственно в вакуумной установке до достижения состояния сорбционного равновесия при различных значениях относительного давления паров воды (P/P_s).

В динамических условиях исследования проводили с помощью специальной газодинамической установки, описанной в [8]. Концентрацию SO₂ в газовой смеси (ГВС) определяли с помощью электрохимического газоанализатора марки 667ЭХ10 (изготовитель – «Укрналит» г. Киев). Концентрацию NH₃ в ГВС определяли ацидиметрически [9].

В динамических условиях исследования хемосорбции SO₂ и NH₃ проводили в условиях, приближенных к реальной эксплуатации СИЗОД: концентрация SO₂ в ГВС равнялась 150 мг/м³ (15 ПДК), концентрация NH₃ – 300 мг/м³ (15 ПДК), относительная влажность ГВС $\varphi = 90$ % (линейная скорость потока ГВС – 2,0 см/с,

объемная – 0,001 м³/мин). О защитной эффективности ИВХС судили по времени их защитного действия (τ , мин) и динамической активности (ДА). Время защитного действия и ДА фиксировали в момент, когда концентрация SO₂(NH₃) за слоем исследуемого материала составляла 1-3 мг/м³. ДА (мг SO₂(NH₃)/г) определяли по формуле:

$$ДА = \frac{C \cdot V \cdot \tau}{m}, \quad (1)$$

где C – концентрация SO₂(NH₃), мг/м³; V – объемная скорость ГВС, м³/мин; m – масса исследуемого материала, г.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Учитывая важную роль, которую играет преадсорбированная вода в процессах поглощения газов волокнистыми хемосорбентами [8, 10-12], вначале была исследована гидратация образцов ИВХС, полученных путем импрегнирования ВН комплексными соединениями NiCl₂ и МЭА при различном мольном соотношении Ni : Am (табл. 1).

На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров воды.

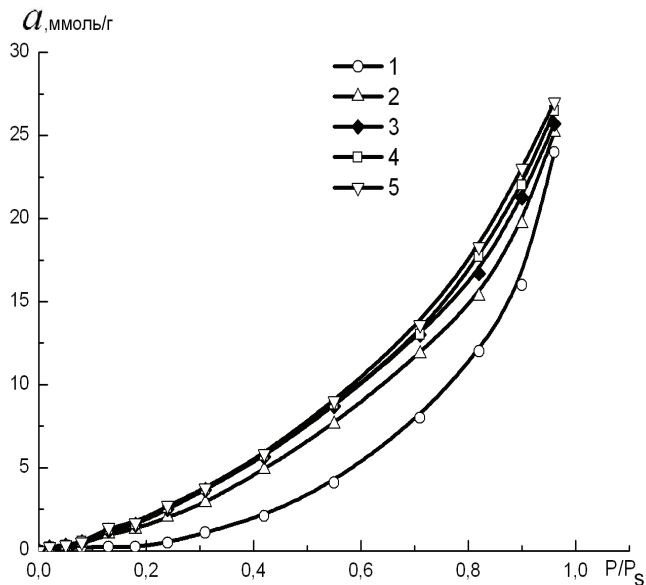


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды образцами ИВХС.
n: 0 – 1; 1,0 – 2; 2,0 – 3; 3,0 – 4; 4,0 – 5.

Полученные изотермы проанализированы с помощью известного уравнения полимолекулярной сорбции БЭТ [15]:

$$a = \left(\frac{a_m \cdot C \cdot P / P_s}{(1 - P / P_s) \cdot [1 + (C - 1) \cdot P / P_s]} \right), \quad (2)$$

где a – величина сорбции, ммоль/г; a_m – емкость монослоя, ммоль/г; P/P_s – относительное давление адсорбата; C – константа, характеризующая энергию взаимодействия сорбата с сорбентом в первом слое сорбированных молекул.

В табл. 2 представлены параметры уравнения БЭТ, а также рассчитанные, как рекомендовано [7, 13], значения теплот сорбции молекул воды (Дж/моль) в первом слое:

$$Q_1 = R \cdot T \cdot \ln C + Q_L, \quad (3)$$

где Q_1 – теплота сорбции в первом слое; Q_L – теплота конденсации воды (135,9 Дж/моль).

Таблица 2

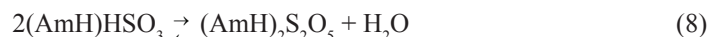
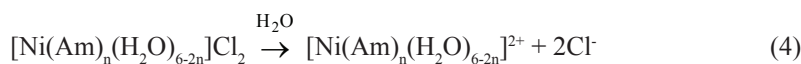
Параметры уравнения БЭТ (2)

Параметр	Мольное соотношение Ni : Am				
	1:0	1:1	1:2	1:3	1:4
a_m	0,23	0,49	0,63	0,80	0,99
C	31,7	17,7	16,7	15,5	15,0
Q_1	8708,77	7246,92	7123,04	6924,82	6850,49
a^*_∞	24,0	25,2	25,7	26,5	27,0

a^*_∞ – предельная величина адсорбции, ммоль/г

Результаты исследования хемосорбции оксида серы (IV) сухими и увлажненными при $P/P_s = 0,05 \pm 0,9$ образцами ИВХС приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, сухие образцы SO_2 практически не поглощают. Значительное увеличение количества сорбированного SO_2 наблюдается после достижения значений $P/P_s = 0,2 \pm 0,3$. Именно в этом диапазоне, как показали исследования гидратации материалов, завершается формирование монослоя молекул воды, образуются менее прочно связанные поверхностные слои, и появляется так называемая «свободная» вода, участвующая в процессе хемосорбции SO_2 [10-12].

При этом, очевидно, происходит разрушение донорно-акцепторной связи в катионном комплексе между ионами никеля и внутрисферным моноэтаноламином (табл. 1) с последующим образованием более устойчивых «ониевых» сульфитов, гидросульфитов и пиросульфитов [14, 15]:



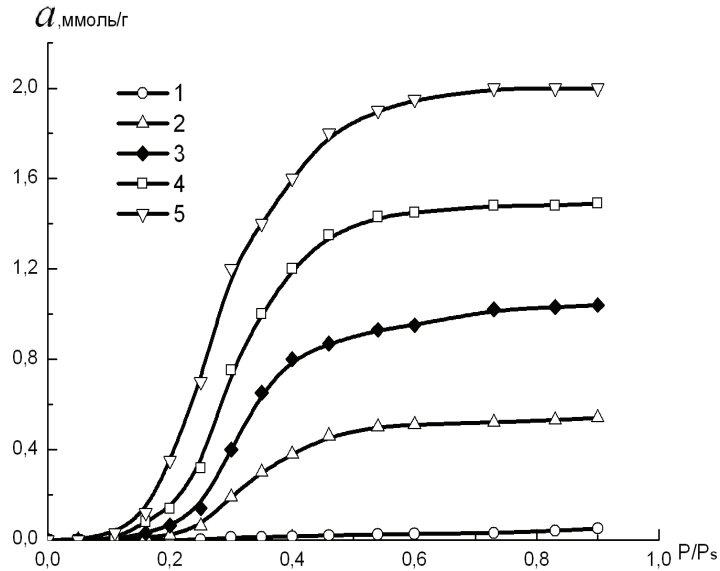


Рис. 2. Зависимость поглотительной способности образцов ИВХС по SO_2 от равновесного парциального давления паров воды ($P_{\text{SO}_2} = 13,3$ кПа).
 n: 0 – 1; 1,0 – 2; 2,0 – 3; 3,0 – 4; 4,0 – 5.

Таким образом, «свободная» вода представляет собой не только реакционную среду, в которой осуществляются массообменные и хемосорбционные процессы, но и является непрременным участником последних, при этом молекулы воды, входящие в структуру монослоя и в состав аквааминокомплексов (во внутреннюю координационную сферу) при $P/P_s < 0,2$, судя по всему, участия в связывании оксида серы (IV) не принимают.

Необходимо отметить что, форма изотерм сорбции SO_2 увлажненными образцами с резким подъемом на начальном участке также свидетельствует о хемосорбционном механизме, когда подавляющее количество сорбата связывается уже при небольшом давлении SO_2 . В качестве примера на рис. 3 приведены изотермы сорбции SO_2 образцами ИВХС, увлажненными при $P/P_s = 0,9$.

Иная картина складывается при хемосорбции аммиака. В табл. 3 приведены результаты исследования сорбции аммиака в статических условиях сухими и увлажненными при разных парциальных давлениях паров воды образцами ИВХС.

Как видно из табл. 3, предварительное увлажнение образцов не приводит к существенному увеличению поглощения аммиака. Очевидно, в этом случае наоборот, происходит вытеснение внутрисферной воды из состава аквааминокомплекса и замена ее на эквивалентное количество молекул аммиака с образованием смешаннолигандного комплекса по следующей схеме:



где 6 – координационное число Ni(II) в амино- и аква комплексах [16].

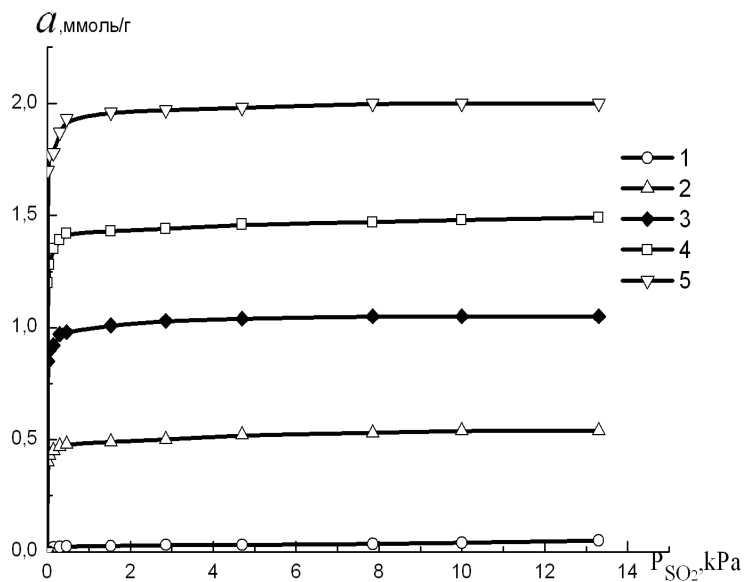


Рис. 3. Изотермы сорбции SO_2 образцами ИВХС при $P/P_s=0,9$.
 n: 0 – 1; 1,0 – 2; 2,0 – 3; 3,0 – 4; 4,0 – 5.

Таблица 3

Влияние относительной влажности на сорбцию аммиака ИВХС

№ п/п	Мольное соотношение Ni:Am	a_n , ммоль/г				
		$P/P_s=0$	$P/P_s=0,22$	$P/P_s=0,4$	$P/P_s=0,65$	$P/P_s=0,9$
1	1:0	5,69	5,8	5,9	6,06	6,1
2	1:1	4,5	4,8	5,0	5,1	5,14
3	1:2	3,66	4,0	4,12	4,23	4,3
4	1:3	2,8	3,2	3,3	3,4	3,44
5	1:4	2,1	2,4	2,5	2,52	2,53

a_n - предельная величина сорбции при $P_{NH_3}=13,3$ кПа

Результаты исследований сорбционных характеристик ИВХС при поглощении аммиака и оксида серы (IV) в динамических условиях приведены в табл. 4.

Таблица 4

Защитные характеристики ИВХС

№ п/п	Молярное соотношение Ni : Am	Суммарное содержание реагентов в ИВХС, мг/г	ДА, мг/г		τ, мин	
			SO ₂	NH ₃	SO ₂	NH ₃
1	1:0	225	0	80	0	160
2	1:1	300	27,0	32,1	110	85
3	1:2	361	59,1	11,3	240	30
4	1:3	412	79,9	3,8	325	10
5	1:4	457	103,2	1,1	420	3

Таким образом, из данных, приведенных в табл. 3, видно, что оптимальными показателями обладают образцы ИВХС, полученные путем пропитки носителя раствором комплексного соединения хлорида никеля(II) с МЭА при соотношении Ni: Am = 1: 1.

Выводы

В процессе хемосорбции оксида серы (IV) волокнистым материалом-носителем, импрегнированным комплексными соединениями NiCl₂ с МЭА, участвует только «свободная» вода, образующаяся после завершения формирования монослоя при $P/P_s > 0,2 \div 0,3$. Молекулы воды, входящие в состав монослоя и в состав акваминокомплекса (внутреннюю координационную сферу), участия в связывании SO₂ не принимают.

Поглощение аммиака осуществляется за счет вытеснения молекул воды из внутренней сферы акваминокомплекса с последующим образованием смешаннолигандного координационного соединения.

Полученный волокнистый хемосорбент – амфолит осуществляет комбинированную очистку воздуха от оксида серы (IV) и аммиака и может быть рекомендован для снаряжения средств индивидуальной защиты органов дыхания – облегченных газопылезащитных респираторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou C., Deng X., Pan Z. Simultaneous removing SO₂ and NO by a new system containing cobalt complex // J. Environ. Sci. – 2006. – Vol. 18, N 3. – P. 576-571.
2. Chen M., Zhou J., Zhang Y., Wang X., Shi Z., Wang X. Fe(III) EDTA and Fe(II) EDTA-NO reduction by a sulfate reducing bacterium in NO and SO₂ scrubbing liquor // World J. Microbiol Biotechnol. – 2015, N 31. – P. 527–534. <http://dx.doi.org/10.1007/s11274-015-1813-6>
3. Ракитская Т.Л., Киоссе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А. Использование природных алумосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 6. – С. 18–23.
4. Сапрыкова З.А., Амиров Р.Р., Горбушина И.Е. Исследование комплексообразования ионов Ni²⁺ с моноэтаноламином методом ЯМР в водных растворах // Журн. неорган. химии. – 1983. – Т. 28, № 8. – С. 2147–2148.
5. Djurdjevic P., Bjerrum J. Metal Ammine Formation in Solution. XXIV. The Copper(II)- and Some Other Metal(II)-Mono- and Diethanolamine Systems. // Acta. Chem. Scand. – 1983. – Vol 37a. – P. 881-890. <http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.37a-0881>

6. Martell A.E., Smith R.M. Critical stability constants. Vol. 6: Second Supplement. New York: Plenum Press, 1989. – P. 173. D <http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.37a-0881>
7. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 350 с.
8. Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.Е. Хемосорбция оксиди сери (IV) волокнистими матеріалами, імпрегнірованными поліетиленполіаміном. 2. Хемосорбция оксиди сери (IV). // Вестник ОНУ. Химия. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356)
9. ГОСТ 12.4.159–90. Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие. Методы определения времени защитного действия фильтрующе-поглощающих коробок по газообразным вредным веществам.
10. Байденко В.И., Эннан А.А., Захаренко Ю.С. Разработка и применение волокнистых хемосорбентов в практике индивидуальной противогазовой защиты // Вестник ОНУ. Химия. – 2003. – Т. 8, № 7–8. – С. 24–38.
11. Эннан А.А., Байденко В.И. Сорбционно фильтрующие волокнистые иониты для индивидуальной противогазовой защиты (Обзор) // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 5. – С. 43-54.
12. Эннан А.А., Байденко В.И. К механизму сорбции тетрафторида кремния анионитами. Сообщ. 1. Роль воды // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 6. – С. 64–68.
13. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
14. Хома Р.Е., Шестака А.А., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. О составе продуктов взаимодействия оксиди сери (IV) с водными растворами этаноламинол // Вісник ОНУ. Химия. – 2011. Т. 16, № 5. – С. 105-113.
15. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. О взаимодействии оксиди сери (IV) с водными растворами этаноламинол // Журн. прикл. химии – 2012. – Т.86, № 11. – С. 1756-1765; Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. On interaction of sulfur(IV) oxide with aqueous solutions of ethanolamines // Russ. J. Appl. Chem. – 2012. – Vol. 85, N 11. – P. 1667-1675. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427212110067>
16. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе.: Пер. с англ. / под ред. Г. Ф. Губской / М.: Издательство, 1961. – 308 с.

Стаття надійшла до редакції 25.01.2016

Р. Є. Хома^{1,2}, А. А. Еннан¹, Р. М. Длубовський¹, Н. Н. Абрамова¹

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН та НАН України, вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна; e-mail: eskvar@ukr.net

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: rek@onu.edu.ua

ВОЛОКНИСТИЙ ХЕМОСОРБЕНТ ОКСИДУ СІРКИ (IV) ТА АМІАКУ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК ХЛОРИДУ НІКЕЛЮ(II) З МОНОЕТАНОЛАМІНОМ

У статичних умовах досліджена сорбція пари води комплексними сполуками хлориду нікелю(II) і моноетаноламіну з різним мольним співвідношенням метал : ліганд, нанесеним на волокнистий носій. В рамках теорії полімолекулярної сорбції Брунауера – Еммета – Теллера (БЕТ) проаналізовані ізоТЕРМИ сорбції, визначені величини ємності моношару і значення теплот сорбції молекул води в першому шарі. У статичних та динамічних умовах досліджена хемосорбція оксиду сірки (IV) і аміаку отриманими хемосорбентами. Встановлено, що процес хемосорбції SO₂ на відміну від аміаку відбувається тільки при наявності «вільної» води. Показано, що отриманий волокнистий хемосорбент здійснює комбіновану очистку повітря від оксиду сірки (IV) і аміаку і може бути використаний для спорядження засобів індивідуального захисту органів дихання – полегшених газопилозахисних респіраторів.

Ключові слова: хемосорбція, комплексотворення, нікель(II) хлорид, оксид сірки (IV), аміак, ізоТЕРМА.

R. E. Khoma^{1,2}, A. A. Ennan¹, R. M. Dlubovskiy¹, N. N. Abramova¹

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine; eksvar@ukr.net

²Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; rek@onu.edu.ua

FIBROUS CHEMISORBENTS-AMPHOLYTE BASED ON THE COMPLEX COMPOUND OF NICKEL(II) CHLORIDE AND MONOETHANOLAMINE

Summary

The water vapor adsorption by complex compounds of nickel(II) chloride and monoethanolamine with different molar ratio metal : ligand, deposited on a fibrous carrier from nonwoven web on the basis of polyester fiber has been investigated under static conditions. Water vapor adsorption isotherms were analyzed in the framework of Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorption theory, monolayer capacitance values and the heats of water molecules adsorption in the first layer were determined. Sulphur dioxide and ammonia chemisorptions under static and dynamic conditions with obtained chemisorbents has been investigated. It was found the process of chemisorption of sulfur dioxide can take place only in the presence of «free» water formed on the fiber surface after formation of the monolayer, when the value of water vapor relative pressure of reaches $P/P_s = 0,25 \div 0,30$. Under these conditions the destruction of the donor-acceptor bond in the cation complex between the nickel ions and monoethanolamine molecules within the domestic sphere of aminocomplexes takes place followed by the formation of more stable «onium» sulphites, hydrosulphites and pyrosulphite. It is found in the case of ammonia chemisorption by above mentioned material prewetting of the sample does not significantly increase ammonia absorption. In this case the displacement of the water molecules from inner- aquaaminocomplexes composition and replacing it with an equivalent amount of ammonia molecules take place to form a mixedligand complex of the composition: $[\text{Ni}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_n(\text{NH}_3)_{6-2n}]\text{Cl}_2$. It is shown that the designed fibrous chemisorbent carries out a combined air purification both on sulfur dioxide and ammonia and may be used for the equipment of personal respiratory protection – lightweight respirators for dust and gases.

Keywords: chemisorption, complexation, nickel(II) chloride, monoethanolamine, sulphur dioxide, ammonia, isotherm.

REFERENCES

1. Zhou C., Deng X., Pan Z. *Simultaneous removing SO₂ and NO by a new system containing cobalt complex* // J. Environ. Sci., 2006, vol.18, no 3, pp. 576-571.
2. Chen M., Zhou J., Zhang Y., Wang X., Shi Z., Wang X. *Fe(III) EDTA and Fe(II) EDTA-NO reduction by a sulfate reducing bacterium in NO and SO₂ scrubbing liquor* World J. Microbiol Biotechnol, 2015, no 31, pp.527–534. <http://dx.doi.org/10.1007/s11274-015-1813-6>
3. Rakitskaya T.L., Kiosse T.A., Volkova V.Y., Ennan A.A. *Ukrainian Natural Silica-Alumina Application for New Metal Complex Catalysts of Air Purification from Gaseous Toxic Substances Development* [Ispol'zovanie prirodnyh aljunosilikatov Ukrainy dlja razrabotki novyh metallokompleksnyh katalizatorov ochistki vozduha ot gazoobraznyh toksichnyh veshhestv] Jenergotehnologii i resursoberezenie, 2009, no 6, pp. 18–23. (in Russian).
4. Saprykova Z.A., Amirov R.R., Gorbushina I.E. *Issledovanie kompleksoobrazovanija ionov Ni²⁺ s monojetanolaminom metodom JaMR v vodnyh rastvorah* Rus. J. Inorg. Chem., 1983, vol. 28, no 8, pp. 2147–2148. (in Russian).
5. Djurdjevic P., Bjerrum J. *Metal Ammine Formation in Solution. XXIV. The Copper(II)-- and Some Other Metal(II)–Mono- and Diethanolamine Systems.* Acta. Chem. Scand., 1983, vol 37a, pp. 881-890. <http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.37a-0881>

6. Martell A.E., Smith R.M. *Critical stability constants. Vol. 6: Second Supplement*. New York, Plenum Press, 1989, pp. 173. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-6764-6>
7. Tarasevich Ju.I., Ovcharenko F.D. *Adsorbcija na glinistyh mineralah*. Kiev, Naukova dumka, 1975, 350 p. (in Russian)
8. Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.Е. *Chemisorption of sulfur dioxide by polyethylene polyamine impregnated fibrous materials. 2. The study of water vapor influence on preadsorption SO₂ chemisorption by fibrous materials* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 3, pp. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356) (in Russian).
9. ГОСТ 12.4.159–90. *Sredstva individual'noj zashhity organov dyhanija fil'trujushhie. Metody opredelenija vremeni zashhitnogo dejstviya fil'trujushhe-pogloshhajushhih korobok po gazoobraznym vrednym veshhestvam*.
10. Baidenko V.I., Ennan A.A., Zacharenko Yu.S. *Development and application of fibrous chemisorbents in mine practice of personal gas protection* [Razrabotka i primenenie voloknistyh hemosorbentov v praktike individual'noj protivogazovoj zashhity] Visn. Odes. nac. univ., Him., 2003, vol. 8, no 7, pp. 24–38. (in Russian)
11. Ennan A.A., Baidenko V.I. *Sorbcionno fil'trujushhie voloknistye ionity dlja individual'noj protivogazovoj zashhity (Obzor)* Jenergotehnologii i resursosberezenie, 2004, no 5, pp. 43-54. (in Russian)
12. Ennan A.A., Baidenko V.I. *K mehanizmu sorbcii tetraftorida kremnija anionitami*. Soobshh. 1. Rol' vody Vopr. him. him. tehnol, 2005, no 6, pp. 64–68. (in Russian)
13. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. London and New York, Academic Press, 1967, 380 p.
14. Khoma R.E., Shestaka A.A., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. *On the structure of interaction products of sulfur dioxide with ethanolamines in aqueous solutions* [O sostave produktov vzaimodejstvija oksida sery (IV) s vodnymi rastvorami jetanolaminov] Visn. Odes. nac. univ., Him., 2011, vol. 16, no 5, pp. 105-113. (in Russian)
15. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. *On interaction of sulfur(IV) oxide with aqueous solutions of ethanolamines* Russ. J. Appl. Chem., 2012, vol. 85, no 11, pp. 1667-1675. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427212110067>
16. Bjerrum J. *Metal ammine formation in aqueous solution: theory of the reversible step reactions*. Copenhagen, Denmark, P. Haase and Son, 1941, 296 p.