

УДК 541.183:544.353.21

А. А. Эннан<sup>1</sup>, Р. Е. Хома<sup>1,2</sup>, Р. М. Длубовский<sup>1</sup>, Ю. С. Захаренко<sup>1</sup>,  
Н. Н. Абрамова<sup>1</sup>, Т. В. Михайлова<sup>1,3</sup>, Д. А. Барбалат<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина; e-mail: eskvar@ukr.net

<sup>2</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина; email: rek@onu.edu.ua

<sup>3</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ХЕМОСОРБЦИЮ ОКСИДА СЕРЫ(IV) ВОЛОКНИСТЫМ МАТЕРИАЛОМ, ИМПРЕГНИРОВАННЫМ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ

В статических условиях с использованием вакуумной сорбционной установки с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена-Бакра исследована гидрофильность волокнистых хемосорбентов кислых газов на основе полиэфирных синтетических волокон, импрегнированных полиэтиленполиамином и содержащих в качестве модификаторов-промоторов ряд добавок, таких как глицин, йодид калия, хлорид натрия, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, карбонат натрия и карбонат калия. Показано, что введение указанных добавок приводит к резкому повышению гидрофильности образцов, что создает предпосылки для последующей более эффективной хемосорбции оксида серы (IV). В рамках теории полимолекулярной сорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) проанализированы изотермы сорбции паров, воды, определены величины емкости монослоя и значения теплот сорбции молекул воды в первом слое. В статических и динамических условиях исследована хемосорбция оксида серы (IV) сухими и увлажненными образцами хемосорбентов. Установлено, что процесс хемосорбции SO<sub>2</sub> может происходить только при наличии «свободной» воды, образующейся после завершения формирования монослоя. Показано, что введение гидрофилизующих добавок приводит к существенному увеличению поглотительной способности по оксиду серы (IV) как в статических, так и в динамических условиях. Данные материалы могут найти применение в качестве газопоглощающих элементов для снаряжения средств индивидуальной защиты органов дыхания – облегченных газопылезащитных респираторов.

**Ключевые слова:** волокнистые материалы, промоторы, изотерма, пары воды, полиэтиленполиамин, оксид серы (IV)

В качестве хемосорбентов кислых или/и основных газов и паров традиционно используют ионообменные волокнистые материалы (ИВМ), в частности, для изготовления противогазовых элементов (ПГЭ) легких респираторов применялись ИВМ (аниониты или катиониты) на основе синтетических волокон производства России и Белоруссии [1, 2].

Следствием разрушения кооперативных связей при развале СССР и относительно высокой цены импортируемых ИВМ было не только торможение производства в Украине легких противогазовых и газопылезащитных респираторов – это стало также стимулом для разработки нового поколения материалов респираторного назначения – импрегнированных волокнистых хемосорбентов (ИВХС) [3, 4].

Сотрудниками Физико-химического института защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины (г. Одесса) разработаны импортозамещающие ИВХС, поглощение вредного газа которыми, в отличие от ИВМ, происходит за счет взаимодействия с реагентом, нанесенным на поверхность волокнистого носителя (**ВН**) – нетканого иглопробивного материала на основе природных (целлюлозы) и синтетических (полиамидных, полиакрилонитрильных, полиэфирных, полипропиленовых и т.д.) волокон с необходимыми соответствующими физико-механическими свойствами. Импрегнирующими реагентами, в зависимости от природы газообразных загрязнителей, выступают водные растворы различных веществ, обеспечивающих химическое связывание в результате реакций нейтрализации, окисления-восстановления и комплексообразования.

ИВХС кислых газов первоначально были получены путем импрегнирования ВН водными растворами карбоната натрия [4] либо гексаметилентетрамина (НМТА) [5]. Впоследствии для увеличения полноты «срабатывания» материала за счет достижения равномерного распределения реагентов по поверхности волокон в водные растворы Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и НМТА дополнительно вводились модифицирующие добавки – одно- и многоатомные спирты и др. [6, 7].

В дальнейшем в качестве импрегнирующего реагента был предложен полиэтиленполиамин (**PEPA**) – азотсодержащее соединение с большой молекулярной массой, в составе макромолекулы которого имеются первичные и вторичные аминогруппы (NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)<sub>n</sub>H, где n=5-7), находящийся на поверхности носителя в жидком состоянии (в отличие от Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и НМТА) и устойчивый к кислотно-катализируемому гидролизу [8].

Известно [9], что для интенсификации протекания ряда химических процессов в газоочистке и гетерогенном катализе используются вещества-промоторы, добавляемые в реакционную среду либо на поверхность твердой фазы.

Так, например, сорбент для поглощения сероводорода и метилмеркаптана на основе активированного угля промотируется аммиаком, подаваемым в поток очищаемых газов, что увеличивает поглотительную способность угля [10]. Добавление незначительного количества моноэтаноламина (0,035-0,075 мас. %) от массы исходного активированного угля, импрегнированного йодидом калия, приводит к существенному увеличению его поглотительной способности при поглощении сероводорода [11].

Каталитическая активность оксида ванадия (V) при проведении реакции окисления оксида серы (IV) повышается при добавлении небольших количеств сульфатов щелочных металлов [11]. Для улучшения кинетических и защитных свойств хемосорбентов кислых газов (CO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>) в качестве добавок используют аминокислоты [12-14], карбонат калия [15], галогениды щелочных металлов [16] и др.

Необходимо отметить, что улучшение эксплуатационных характеристик поглотителей и катализаторов при добавлении промотора значительно превосходит тот эффект, который можно было бы получить в результате независимого действия самого промотора, при этом сам промотор может вообще не обладать поглотительной или каталитической активностью [9, 17, 18]. В случае промоторов, нанесенных на поверхность твердой фазы, различают структурообразующие и активирующие промоторы. Структурообразующие промоторы, как правило, пред-

ставляют собой инертные вещества, присутствующие в адсорбенте (катализаторе) в виде мелких частиц, препятствующих агрегации частиц активной фазы, что предотвращает уменьшение активной поверхности во время работы катализатора. Активирующие промоторы могут создавать дополнительные активные центры, воздействовать на электронную структуру активной фазы.

Целью данной работы являлось выяснение принципиальной возможности увеличения поглотительной способности ИВХС кислых газов на основе азотсодержащих органических оснований путем введения в пропиточные растворы ряда добавок.

В настоящей работе представлены результаты исследования сорбции паров воды и оксида серы (IV) нетканым материалом на основе полиэфирных синтетических волокон, импрегнированных водными растворами РЕРА (в качестве модельных хемосорбентов) и содержащих ряд добавок (в качестве промоторомодификаторов), таких как хлорид натрия, йодид калия, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (**EDTA**), глицин (**Gly**), карбонаты натрия и калия.

#### **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 4 мм и поверхностной плотностью 550 г/м<sup>2</sup>. В сравнительных условиях исследовались: образцы ВН, содержащие РЕРА без добавок; образцы, содержащие РЕРА и вышеуказанные добавки; а также образцы, содержащие добавки и не содержащие РЕРА.

С учетом данных, полученных нами ранее [19, 20], пропиточные растворы готовили таким образом, чтобы молярное соотношение компонентов РЕРА (в пересчете на аминный N); NaCl и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (в перерасчете на Na); KCl и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (в пересчете K) составляло N : Na (K) = 2,0 : 1,0.

Для приготовления пропиточных растворов с заданным содержанием реагентов в 80 мл дистиллированной воды растворяли необходимое количество реагентов, перемешивали до полного растворения и доводили водой до 100 мл. Полученными растворами пропитывали ВМ из расчета 4,3 мл раствора на 1,0 г носителя до полного впитывания. Образцы высушивали на воздухе при температуре 20–25 °С. Характеристики полученных образцов ИВХС и составы пропиточных растворов приведены в табл. 1.

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

В статических условиях сорбцию паров воды и оксида серы (IV) изучали в термостатированной при 298±0,2 К вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена-Бакра [14]. 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

Таблица 1

**Составы пропиточных растворов и характеристики ИВХС  
на их основе**

Table 1

**Compositions of impregnating solutions and characteristics of IFCS  
based on them**

№	Компоненты в растворе для пропитывания	Содержание компонентов		
		в пропитывающем растворе		в ИВХС
		г/100 мл	моль/л (в пересчете на элемент)	мг/г носителя
1	PEPA	1,07	0,250 (азот)	65
5	NaCl	0,73	0,125 (натрий)	44
2	KI	2,07	0,125 (калий)	125
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,66	0,125 (натрий)	40
4	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,66	0,125 (калий)	52
6	EDTA	2,10	0,125 (натрий)	127
7	Gly	0,93	0,125 (азот)	56
8	PEPA	1,07	0,250 (азот)	65
	NaCl	0,73	0,125 (натрий)	44
9	PEPA	1,07	0,250 (азот)	65
	KI	2,07	0,125 (калий)	125
10	PEPA	1,07	0,250 (азот)	65
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,66	0,125 (натрий)	40
11	PEPA	1,07	0,250 (азот)	65
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,66	0,125 (калий)	52
12	PEPA	1,07	0,250 (азот)	65
	EDTA	2,10	0,125 (натрий)	127
13	PEPA	1,07	0,250 (азот)	65
	Gly	0,93	0,125 (азот)	56

состояния сорбционного равновесия при заданном значении относительного давления паров воды  $P/P_s$ . В динамических условиях исследования проводили с помощью специальной газодинамической установки, описанной в [8]. Концентрацию  $SO_2$  в газо-воздушной смеси (ГВС) определяли с помощью электрохимического газоанализатора марки 667ЭХ10.

Исследования хемосорбции  $SO_2$  в динамическом режиме проводили в условиях, приближенных к реальной эксплуатации СИЗОД: концентрация  $SO_2$  в ГВС – 150 мг/м<sup>3</sup> (15 ПДК) относительная влажность ГВС  $\varphi = 90\%$  (линейная скорость потока ГВС – 2,0 см/с, объемная – 0,001 м<sup>3</sup>/мин). О защитной эффективности ИВХС судили по времени их защитного действия ( $\tau_{з.д.}$ , мин) Время защитного действия фиксировали в момент, когда концентрация  $SO_2$  за слоем исследуемого материала составляла 1-3 мг/м<sup>3</sup>. ДА (ммоль  $SO_2$ /г) определяли по формуле:

$$ДА = \frac{C \cdot V \cdot \tau_{з.д.}}{m \cdot M_{SO_2}}, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация  $SO_2$ , мг/м<sup>3</sup>;  $V$  – объемная скорость ГВС, м<sup>3</sup>/мин;  $m$  – масса исследуемого материала, г;  $M_{SO_2}$  – молярная масса оксида серы (IV), г/моль.

Микроскопические исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе Tescan Mira 3 LMU (Tescan, Чехия). Исследования микроморфологии полученных ИВХС проводили путем сканирования их поверхности для воздушно-сухих образцов, нанесенных на графитовый скотч в режиме вторичных электронов (SEI). КР спектр регистрировали на спектрометре DXR Raman Microscope «Thermo Scientific». Отнесение колебаний проведено с использованием данных [21, 22].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы сорбции паров воды при 293К образцами ВН, содержащими РЕРА без добавок, образцами, содержащими РЕРА и вышеуказанные добавки, а также образцами, содержащими добавки и не содержащими РЕРА, приведены на рис. 1/

Приведенные изотермы относятся ко II типу по классификации С. Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга Е., Э. Теллера [23]. Этот тип изотерм характерен для адсорбции газов и паров непористыми твердыми телами, при этом слабое взаимодействие адсорбент-адсорбат обуславливает небольшую величину адсорбции при низких значениях относительных давлений паров воды.

Как видно из рис. 1, введение модифицирующих добавок приводит к существенному увеличению гидратации ВМ (особенно при  $P/P_s > 0,8$ ), что, как известно, имеет определяющее значение при хемосорбции кислых газов ИВХС на основе азотсодержащих органических оснований в составе облегченных газопылезащитных респираторов [8].

Изотермы достаточно хорошо описываются с помощью известного двухпараметрического уравнения адсорбционной теории Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [24]:

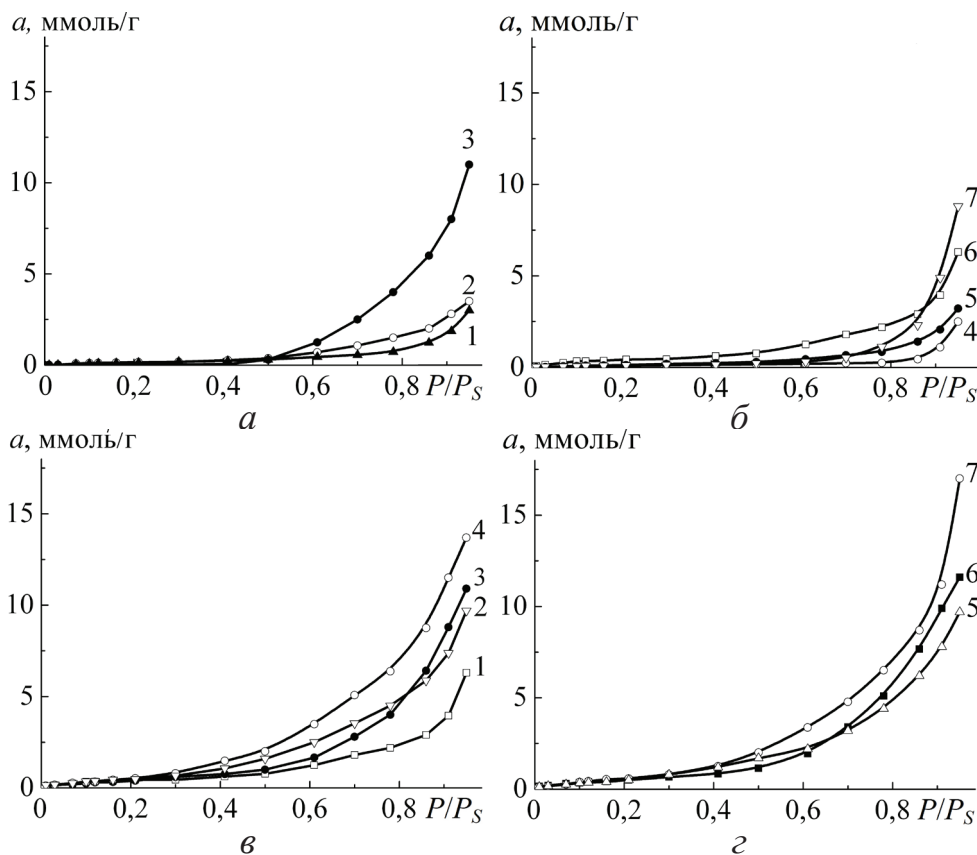


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды образцами ИВХС-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1а), ИВХС-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2а), ИВХС-NaCl (3а), ИВХС-Gly (4б), ИВХС-EDTA (5б), ИВХС-KI (6б), ИВХС-РЕРА (7б; 1б), ИВХС-РЕРА-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2б), ИВХС-РЕРА-EDTA (3б), ИВХС-РЕРА-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4б), ИВХС-РЕРА-Gly (5б), ИВХС-РЕРА-KI (6б), ИВХС-РЕРА-NaCl (7б).

Fig. 1. Water vapor sorption isotherms by samples IFCS-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1a), IFCS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2a), IFCS-NaCl (3a), IFCS-Gly (4b), IFCS-EDTA (5b), IFCS-KI (6b), IFCS-PEPA (7b; 1b), IFCS-PEPA-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2b), IFCS-PEPA-EDTA (3b), IFCS-PEPA-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4b), IFCS-PEPA-Gly (5b), IFCS-PEPA-KI (6b), IFCS-PEPA-NaCl (7b).

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

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

Для образцов, содержащих добавки, в табл. 2 представлены параметры уравнения БЭТ, а также рассчитанные, как рекомендовано [24, 25], 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).

Исследования хемосорбции оксида серы (IV) в статических условиях показали, что сухие образцы ВМ практически не поглощают  $SO_2$ . Значительное увеличение количества сорбированного  $SO_2$  наблюдается после достижения значений  $P/P_s > 0,5$ , когда образуются менее прочно связанные поверхностные гидратные слои и появляется так называемая «свободная» вода, участвующая в процессе хемосорбции [8].

Таблица 2

Параметры уравнения БЭТ (2) для ИВХС

Table 2

BET equation (2) parameters for IFCS

	Образец						
	ИВХС-РЕРА	ИВХС-РЕРА-КІ	ИВХС-РЕРА- $K_2CO_3$	ИВХС-РЕРА- $Na_2CO_3$	ИВХС-РЕРА- $NaCl$	ИВХС-РЕРА-EDTA	ИВХС-РЕРА-Gly
$a_m$	0,37	0,53	0,47	0,39	0,63	0,40	0,49
C	20,7	15,6	15,9	20,3	11,9	18,1	14,7
$Q_1$	7517	6835	6884	7468	6177	7200	6689
$a_\infty^*$	6,3	11,6	11,7	9,98	17,0	10,5	10,1

\* $a_\infty$  – предельная величина сорбции при  $P/P_s = 0,95$

На рис. 2 приведены изотермы сорбции  $SO_2$  при 293 К вышеуказанными образцами ИВХС увлажненными при  $P/P_s = 0,9$ . Форма изотерм (рис. 2) с резким подъемом на начальном участке свидетельствует о хемосорбционном механизме связывания, когда основное количество сорбата поглощается уже при небольшом давлении  $SO_2$ .

Как известно [26], модификация поверхности волокнистых носителей приводит к резкому увеличению гидрофильности волокон (в том числе лавсановых) вследствие преимущественного вклада в процесс гидратации ионогенных групп РЕРА и нивелирования влияния физико-химических свойств материала носителя. Учитывая данные табл. 3, можно предположить, что при влажности  $P/P_s = 0,90$  модификаторы, нанесенные на поверхность волокнистых носителей, находятся не в свободном виде, а в виде гидратов: ИВХС-РЕРА· $1,5nH_2O$  ( $n = 1 \div 6$ ), ИВХС- $0,5(KI \cdot 1,3H_2O)$ , ИВХС- $0,25(Na_2CO_3 \cdot 3,2H_2O)$ , ИВХС- $0,25(K_2CO_3 \cdot 4,0H_2O)$ , ИВХС- $0,5(NaCl \cdot 7,4H_2O)$ , ИВХС- $0,5(EDTA \cdot 3,9H_2O)$ , ИВХС- $0,5(Gly \cdot 0,5H_2O)$ .

Анализируя данные табл. 3 с учетом опубликованных ранее данных по взаимодействию оксида серы (IV) с водными растворами РЕРА [27], можно отметить следующее. ИВХС-РЕРА· $1,5nH_2O$  поглощает оксид серы (IV) ( $p_{SO_2} = 13,3$  кПа; влажность  $P/P_s = 0,90$ ) с образованием на поверхности волокон аммониевых гидросульфитов:

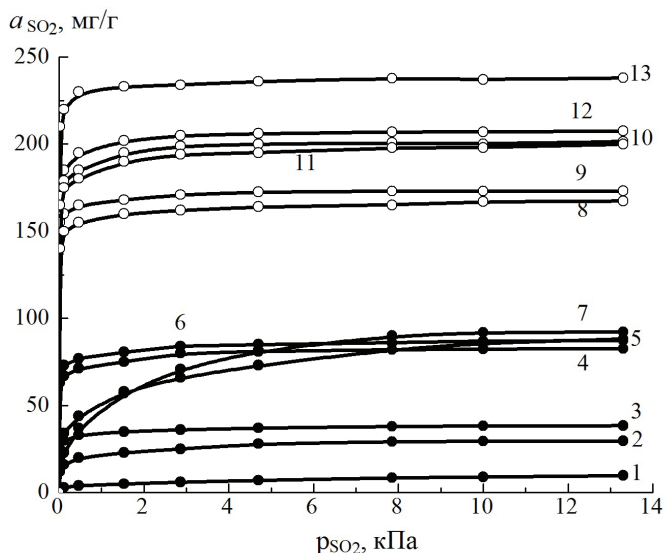
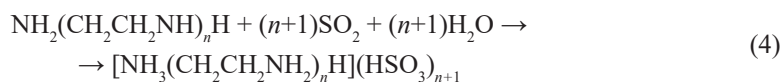
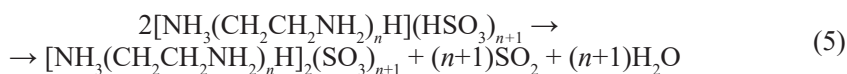


Рис. 2. Изотермы сорбции SO<sub>2</sub> образцами ИВХС-Gly (1), ИВХС-EDTA (2), ИВХС-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3), ИВХС-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4), ИВХС-KI (5), ИВХС-PEPA (6), ИВХС-NaCl (7), ИВХС-PEPA-Gly (8), ИВХС-PEPA-EDTA (9), ИВХС-PEPA-NaCl (10), ИВХС-PEPA-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (11), ИВХС-PEPA-KI (12), ИВХС-PEPA-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (13) при P/P<sub>s</sub>=0,90.

Fig. 2. SO<sub>2</sub> sorption isotherms by samples IFCS-Gly (1), IFCS-EDTA (2), IFCS-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3), IFCS-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4), IFCS-KI (5), IFCS-PEPA (6), IFCS-NaCl (7), IFCS-PEPA-Gly (8), IFCS-PEPA-EDTA (9), IFCS-PEPA-NaCl (10), IFCS-PEPA-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (11), IFCS-PEPA-KI (12), IFCS-PEPA-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (13) at P/P<sub>s</sub>=0,90.

Степень срабатывания PEPA по реакции (4) составляет 88,5 %. После вакуумирования указанного «сработанного» образца часть SO<sub>2</sub> в результате гидролиза десорбируется:



с образованием на поверхности аммониевых сульфитов (S : N = 0,444).

В случае с ИВХС-0,25(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·3,2H<sub>2</sub>O) в аналогичных условиях на поверхности волокон образуется гидросульфит натрия (S : Na = 1,0 : 1,0, степень срабатывания составляет ~100 %), который при вакуумировании теряет часть SO<sub>2</sub>. При этом S : Na = 0,676; 52,1 % серы и 35,2 % натрия находятся в виде гидросульфита, а остальное их количество – в виде сульфита.

Оксид серы (IV) при взаимодействии с ИВХС-0,25(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·4,0H<sub>2</sub>O) на поверхности волокон образует соединение с соотношением S : K = 2,0 : 1,0, что, очевидно, соответствует гидропиросульфиту калия (KHS<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). В подобных усло-



Таблица 3

Результаты исследования ИВХС в статических\* и динамических условиях

Table 3

Investigation results of IFCS under static\* and dynamic conditions

Образец	ИВХС-РЕРА	ИВХС-NaCl	ИВХС-Кl	ИВХС-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ИВХС-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ИВХС-EDTA	ИВХС-Gly	ИВХС-NaCl	ИВХС-Кl	ИВХС-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ИВХС-РЕРА-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ИВХС-РЕРА-EDTA	ИВХС-РЕРА-Gly
$a_{0,90}(H_2O)$ , ммоль/г	2,280	5,54	1,010	1,200	1,480	1,471	0,400	6,800	8,250	5,510	8,610	6,616	3,000
$a_2(SO_2)$ , ммоль/г	1,360	1,447	1,375	0,822	1,519	0,463	0,152	3,141	3,242	3,667	4,236	2,708	2,614
$a_{необр}(SO_2)$ , ммоль/г	0,675	0,015	0,059	0,510	0,483	0,079	0,067	0,823	0,798	1,770	1,760	0,742	0,771
$\tau_{p,0.2}$ , МИН	60	0	0	60	65	0	0	135	110	150	206	98	90

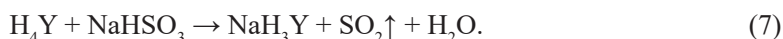
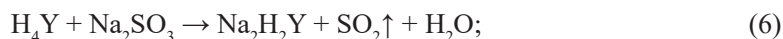
\*  $a_{0,90}(H_2O)$  – величина сорбции  $H_2O$  в статических условиях ( $P/P_s = 0,90$ );  $a_{\square}(SO_2)$  – величина суммарной сорбции  $SO_2$  ( $P/P_s = 0,90$ ;  $p_{SO_2} = 13,3$  кПа);  $a_{необр}(SO_2)$  – величина “необратимой” хемосорбции  $SO_2$  ( $P/P_s = 0,90$ )

\*  $a_{0,90}(H_2O) - H_2O$  sorption rate under static conditions ( $P/P_s = 0,90$ );  $a_{\square}(SO_2) - SO_2$  summary sorption rate ( $P/P_s = 0,90$ ;  $p_{SO_2} = 13,3$  kPa);  $a_{необр}(SO_2) - SO_2$  “irreversible” chemisorption rate ( $P/P_s = 0,90$ )

виях (при избытке SO<sub>2</sub>; p<sub>SO<sub>2</sub></sub> = 100 кПа) гидрокарбонат трибутилоктилфосфония также образует гидропиросульфитную соль [28]. Для доказательства вышесказанного была проделана следующая процедура. В термостатируемую ячейку (50 мл) помещали навеску карбоната калия (0,5 г) и обрабатывали подобно ИВХС-0,25K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (T = 298 К). Вакуумировали до постоянной массы, увлажняли (P/P<sub>s</sub> = 0,90). Полученный раствор насыщали газообразным оксидом серы (IV) при p<sub>SO<sub>2</sub></sub> = 13,3 кПа и выдерживали в течение суток при 298 К в герметически закрытой ячейке. Полученный кристаллический продукт (I) белого цвета идентифицировали с помощью КР-спектроскопии непосредственно в ячейке без вскрытия. КР I [ν, см<sup>-1</sup>]: 1175 сл. [ν(S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ≡ ν(SO<sub>3</sub>)]; 1084 сл. [ν(S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ≡ ν<sub>s</sub>(SO<sub>2</sub>)]; 1056 с. [ν(S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); 966 сл. [ν(S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); 649 ср. [ν(S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ≡ δ(O-S-O)]; 553 сл. [ν(S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ≡ δ(SO<sub>3</sub>)]; 512 сл. [ν(S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ≡ δ(O-S-O)]; 473 сл.; 462 сл. [ν(S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); 429 ср. [ν(S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ≡ δ(S-S), δ(O-S-S)]; 314 сл. [ν(S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); 240 о.с.; 213 сл.. КР спектр соединения I на 92 % совпадает с табулированным спектром K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и хорошо согласуется со спектром гидропиросульфита трибутилоктилфосфония [28]. В указанном спектре отсутствуют полосы поглощения, которые можно было бы отнести к колебаниям SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O [21, 22], оксоанионов серы HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [29], что подтверждает сказанное выше об образовании гидропиросульфита калия.

В результате гидролиза KHS<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 68,2 % оксид серы (IV) десорбируется до соотношения S : K = 0,636 с образованием на поверхности гидросульфита и сульфита калия.

Насыщение ИВХС-0,5(EDTA·3,9H<sub>2</sub>O) оксидом серы (IV) происходит до соотношения S : Na = 0,613, при этом на поверхности волокон образуется смесь сульфита и гидросульфита натрия, а также свободная кислота (H<sub>4</sub>Y). Несмотря на то, что сернистая (SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O; pK<sub>a</sub>: 2,01, 7,15) и этилендиаминтетрауксусная (pK<sub>a</sub>: 2,0, 2,7, 6,2, 10,3 [30]) кислоты приблизительно одинаковой силы, при вакуумировании системы протекают необратимые процессы:



При этом освобождается 82,87 % SO<sub>2</sub>. Так как pK<sub>2</sub>(H<sub>4</sub>Y) > pK<sub>1</sub>(SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O), то оставшаяся часть NaHSO<sub>3</sub> не взаимодействует с NaH<sub>3</sub>Y, что согласуется с результатами эксперимента (табл. 3).

Насыщение ИВХС-0,5(Gly·0,5H<sub>2</sub>O) оксидом серы (IV) происходит до стехиометрического соотношения S : Gly = 0,203, которое при вакуумировании снижается до 0,090. Это, очевидно, связано с образованием на поверхности лавсановых волокон молекулярных комплексов состава SO<sub>2</sub>·4,9Gly·kH<sub>2</sub>O и SO<sub>2</sub>·11,1Gly·mH<sub>2</sub>O за счет Н-связывания и S←O=C координации, подобно [31].

Насыщение образцов ИВХС-0,5(KI·1,3H<sub>2</sub>O) и ИВХС-0,5(NaCl·7,4H<sub>2</sub>O) оксидом серы (IV) происходит до стехиометрических соотношений S : K = 1,826 (SO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1,36 : 1,00) и S : Na = 1,922 (SO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1,00 : 3,81), соответственно. При этом вакуумированием удается десорбировать 92,12 и 98,07 % SO<sub>2</sub>, что соответствует гидролитическому разложению 1,75SO<sub>2</sub>·KI·1,3H<sub>2</sub>O и 1,90SO<sub>2</sub>·NaCl·7,4H<sub>2</sub>O. «Необратимое» связывание оксида серы (IV) в виде SO<sub>2</sub>·13KI·1,3H<sub>2</sub>O и

$\text{SO}_2 \cdot 52\text{NaCl} \cdot 7,4\text{H}_2\text{O}$ , очевидно, обусловлено образованием ион-молекулярных комплексов  $\text{O}_2\text{S} \cdots \Gamma$  и  $\text{O}_2\text{S} \cdots \text{Cl}\Gamma$  [32, 33] за счет  $\text{S} \leftarrow \Gamma$  и  $\text{S} \leftarrow \text{Cl}$  координации.

Обращает на себя внимание тот факт, что количество поглощенного оксида серы (IV) образцами ИВХС, содержащими промоторы (рис. 2), значительно превышает сумму парциальных вкладов составляющих компонентов (кроме ИВХС-РЕРА-EDTA).

Внесение добавок в состав ИВХС-РЕРА приводит к синергическому увеличению количеств обратимо (удаляемого вакуумированием) сорбированного оксида серы (IV) образцами ИВХС, изменяемому симбатно со степенью их гидратации (рис. 3) в ряду:

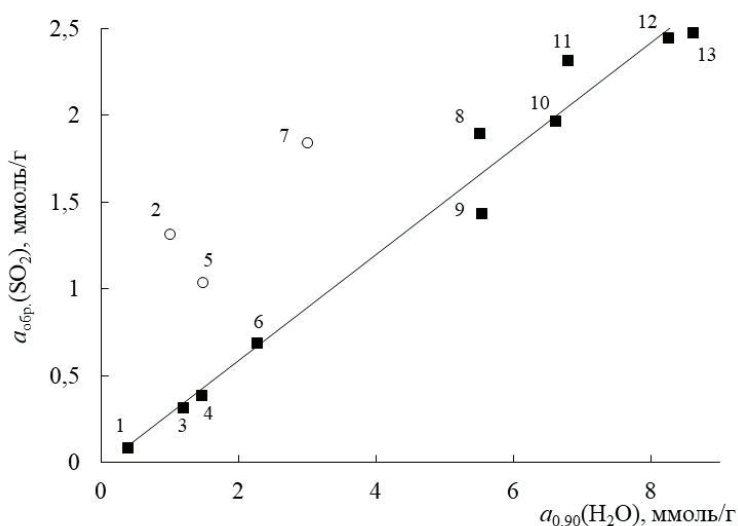
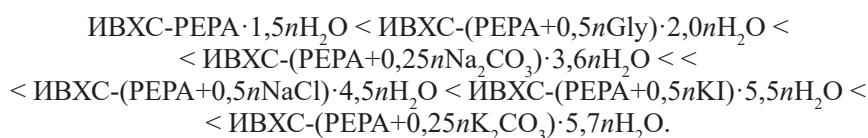


Рис. 3. Влияние гидратации образцов ИВХС на «обратимую» сорбцию  $\text{SO}_2$ .

$$P/P_s = 0,90; p_{\text{SO}_2} = 13,3 \text{ кПа.}$$

Образцы ИВХС: 1 – ИВХС-Gly; 2 – ИВХС-KI; 3 – ИВХС- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  
 4 – ИВХС-EDTA; 5 – ИВХС- $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; 6 – ИВХС-РЕРА; 7 – ИВХС-РЕРА-Gly;  
 8 – ИВХС-РЕРА- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 9 – ИВХС-NaCl; 10 – ИВХС-РЕРА-EDTA;  
 11 – ИВХС-РЕРА-NaCl; 12 – ИВХС-РЕРА-KI; 13 – ИВХС-РЕРА- $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Fig. 3. The  $\text{SO}_2$  «reversible» sorption dependence on the hydration of the IFCS samples at  $P/P_s = 0,90$ ;  $p_{\text{SO}_2} = 13,3 \text{ kPa}$ . IFCS samples: 1 – IFCS-Gly; 2 – IFCS-KI; 3 – IFCS- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  
 4 – IFCS-EDTA; 5 – IFCS- $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; 6 – IFCS-PEPA; 7 – IFCS-PEPA-Gly;  
 8 – IFCS-PEPA- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 9 – IFCS-NaCl; 10 – IFCS-PEPA-EDTA;  
 11 – IFCS-PEPA-NaCl; 12 – IFCS-PEPA-KI; 13 – IFCS-PEPA- $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Указанная зависимость описывается уравнением:

$$a_{\text{обр.}}(\text{SO}_2) = -0,0295 + 0,3062 \cdot a_{0,90}(\text{H}_2\text{O}), \quad (8)$$

кроме ИВХС-0,5(KI·1,3H<sub>2</sub>O), ИВХС-0,25(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·4,0H<sub>2</sub>O) и ИВХС-(РЕРА+0,5nGly)·2,0nH<sub>2</sub>O, что обусловлено следующим.

Электронномикроскопический анализ показал, что иодид калия из водного раствора осаждается на поверхности лавсановых волокон в виде единичных поликристаллических фрагментов неправильной формы; поверхность зерен имеет четкие границы; размер зерен находится в пределах 2–25 нм. Это обуславливает относительно низкое значение  $a_{0,90}(\text{H}_2\text{O})$  (табл. 3) полученного образца ИВХС-КИ. При этом повышенное значение «обратимой» сорбции SO<sub>2</sub> (~1,3 ммоль/г) на поверхности ИВХС-0,5(KI·1,3H<sub>2</sub>O), очевидно, обусловлено образованием ион-молекулярных комплексов (O<sub>2</sub>S)<sub>n</sub>·Γ<sup>-</sup> (n = 1÷4) [32, 33].

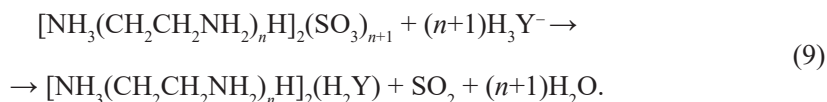
В случае ИВХС-0,25(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·4,0H<sub>2</sub>O) повышенное значение  $a_{\text{обр.}}(\text{SO}_2)$  вызвано, вероятно, образованием на поверхности волокон гидропиросульфитной соли, в отличие от других исследованных образцов ИВХС.

Согласно данным электронной микроскопии, РЕРА совместно с Gly на поверхности лавсановых волокон формирует тонкую пленку с некоторыми неоднородностями, что, вероятно, происходит за счет образования системы межмолекулярных водородных связей типа N-H···O=C. При взаимодействии ИВХС-(РЕРА+0,5nGly)·2,0nH<sub>2</sub>O.

Добавление Gly в состав ИВХС-РЕРА приводит к существенному увеличению значений  $a_{\text{обр.}}(\text{SO}_2)$  и  $a_{\text{необр.}}(\text{SO}_2)$  (в 1,6 и 2,1 раз от ожидаемых аддитивных величин) и лишь к незначительному  $a_{\text{необр.}}(\text{SO}_2)$ . Очевидно, Gly за счет разупорядочения системы водородных связей типа S-O···H-N в полиаммониевых сульфатах РЕРА способствует их превращению в гидросульфиты (пиросульфиты). Кроме того, возможно образование описанных выше межмолекулярных комплексов.

В остальных случаях внесение добавок (кроме EDTA) в состав ИВХС-РЕРА также способствует увеличению указанных выше величин за счет более глубокого гидролитического превращения SO<sub>2</sub>, с увеличением доли гидросульфитов (пиросульфитов).

Добавление EDTA в состав ИВХС-РЕРА приводит к незначительному понижению значения  $a_{\text{обр.}}(\text{SO}_2)$  (на 2 %) по сравнению с аддитивной величиной. Это обусловлено протеканием конкурирующей реакции:



Результаты исследования хемосорбции SO<sub>2</sub> в динамическом режиме приведены в табл. 3. Добавление в пропиточные растворы на основе РЕРА вышеуказанных промоторов приводит к существенному увеличению показателей защитных характеристик ИВХС (табл. 3), причем эти значения не являются аддитивной величиной.

Согласно полученным данным (табл. 3), защитные характеристики ( $\tau_{3,0}$  и ДА) исследованных образцов ИВХС коррелируют с величинами «необратимой» сорбции  $\text{SO}_2$ . Для того, чтобы в условиях эксплуатации СИЗОД образец ИВХС поглощал оксид серы (IV) из ГВС, необходимым является  $a_{\text{необр}}(\text{SO}_2) < 0,80$ .

Таким образом, усиление гидратации ИВХС-РЕРА за счет внесения в его состав неорганических ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) и органических ( $\text{EDTA}$ ,  $\text{Gly}$ ) добавок сопровождается увеличением статической (в т.ч. «обратимой» и «необратимой») и динамической поглотительной емкости относительно  $\text{SO}_2$ , причем в большинстве случаев наблюдается синергический эффект. Полученные результаты планируется использовать при разработке теоретических основ создания функциональных сорбционно-фильтрующих материалов респираторного назначения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эннан А.А. *Физико-химические основы улавливания, нейтрализации и утилизации сварочных аэрозолей*. Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. производстве». – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 10–37.
2. Эннан А.А., Байденко В.И. Сорбционно фильтрующие волокнистые нониты для индивидуальной противогазовой защиты (Обзор) // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 5. – С. 43-54.
3. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С., Гальбрайт Л.С., Лишевская М.О., Захаренко В.Н. Импрегнированные сорбционноактивные волокнистые материалы. // Тр. 1-ой Межд. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве». Одесса: Астропринт, 2002. С. 422-431.
4. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С. Импрегнированные волокнистые хемосорбенты // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 1. – С. 50–56.
5. Патент 1825459 СССР, МКИ В01J 10/00; В01D 53/02. Состав для пропитки фильтрующего материала. / Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Лишевская М.О., Байденко В.И., Березовская Т.И., Карпинчик В.А. – № 4896924/26; заявл. 29.12.90, Бюл. № 24.
6. Патент України на корисну модель UA 43409, МПК В 01D 39/00. Склад для просочування фільтрующего матеріалу. Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Четов М.О. – № u200903898; заявл. 21.04.09, опубл. 10.08.2009, Бюл.15.
7. Патент України на корисну модель UA 79641, МПК В01D 39/00, 39/16. Склад для просочування фільтрующего матеріалу / Эннан А.А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.Н. – № u201313011; заявл. 15.11.12; опубл. 25.04.13, Бюл. № 8.
8. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2. Изучение влияния преадсорбции паров воды на хемосорбцию  $\text{SO}_2$  волокнистыми материалами. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 20-30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356)
9. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
10. Turk A., Sakalis E., Lessuck J., Karamitsos H., Rago O. Ammonia injection enhances capacity of activated carbon for hydrogen sulfide and methyl mercaptan // J. Env. Sci. Techn. – 1989. – Vol. 23, N 10. – P. 1242-1245. <https://doi.org/10.1021/es00068a008>
11. Патент RU2452561, МПК В01J 20/16, В01J 20/04, В01J 20/30, В01D 53/02. Сорбент для очистки атмосферного воздуха / Алыков Н.М., Евсина Е.М., Лобанов С.В., Алыкова А.Е., Лобанова М.Ш., Евсин А.М. – № 2010128819/05; заявл. 12.07.2010, опубл. 10.06.2012, Бюл. № 16.
12. Hu G., Nicholas N.J., Smith K.H., Mumford K.A., Kentish S.E., Stevens G.W. Carbon dioxide absorption into promoted potassium carbonate solutions: A review. // Int. J. Greenh. Gas Con. – 2016. – Vol. 53. – P. 28–40. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.07.020>
13. Benamor A., Al-Marri M.J., Khraishah M., Nasser M.S., Tontiwachwuthikul P. Reaction kinetics of carbon dioxide in aqueous blends of N-methyldiethanolamine and glycine using the stopped flow technique. // J. Natural Gas Sci. Eng. – 2016. – Vol. 33. – P. 186–195. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.04.063
14. Патент України на корисну модель UA 113021, МПК В01D 39/00. Склад для просочування фільтрующего матеріалу. Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201606322; заявл. 10.06.2016, опубл. 10.01.2017, Бюл.1.

15. Mesbah M., Momeni M., Soroush E., Shahsavari S., Galledari S.A. Theoretical Study of CO<sub>2</sub> Separation from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Gaseous Mixture Using 2-Methylpiperazine – Promoted Potassium Carbonate through Hollow Fiber Membrane Contactor. // J. Env. Chem. Eng. – 2018. – Vol. 7, N 1. – AN 102781. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.026>
16. Jeong S.M., Kim S.D. Enhancement of the SO<sub>2</sub> Sorption Capacity of CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sorbent by an Alkali-Salt Promoter. // Ind. Eng. Chem. Res. – 1997. – Vol. 36, N 12. – P. 5425–5431. DOI: 10.1021/ie970206h
17. Семтерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. – М.: Мир, 1984. – 520 с.
18. Киселев А.В. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. – М.: Изд-во МГУ, 1973. – 447 с.
19. Патент України на корисну модель UA 143600, МПК B01D 39/00, Склад для просочування волокнистого матеріалу / Еннан А.А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201912043; заявл. 19.12.2019; опубл. 10.08.2020, Бюл. № 15.
20. Патент України на корисну UA 143601. МПК B01D 39/00 Склад для просочування волокнистого матеріалу / Еннан А.А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201912044; заявл. 19.12.2019; опубл. 10.08.2020, Бюл. № 15.
21. Davis A.R., Chatterjee R.M. A vibrational-spectroscopic study of the SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system. // J. Solution Chem. – 1975. – Vol. 4, N 5. – P. 399–412. <https://doi.org/10.1007/BF00645573>
22. Schmidt C., Seward T.M. Raman spectroscopic quantification of sulfur species in aqueous fluids: Ratios of relative molar scattering factors of Raman bands of H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, SO<sub>2</sub>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>3</sub><sup>-</sup> and H<sub>2</sub>O at ambient conditions and information on changes with pressure and temperature. // Chem. Geol. – 2017. – Vol. 467. – P. 64–75. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.022>
23. Брунауэр С., Коупленд Л., Кантро Д. Теории Ленгмюра и Брунауэра, Эмметта и Теллера. В кн.: Межфазная граница газ-твердое тело / Под ред. Э. Флада. – М.: Мир, 1970. – С. 77-97.
24. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
25. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхности раздела фаз. – М.: Мир, 1984. – 269 с.
26. Еннан А.А., Хома Р.Є., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами импрегнированными полиэтиленполиамином. 1. О гидрофильности волокнистых материалов, импрегнированных полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 2. – С. 18-26. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38956](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956)
27. Хома Р.Є. Комплексообразование оксида серы (IV) с этилендиамином и его производными в воде. // Журн. общей химии. – 2015. – Т. 85, № 4. – С. 554-562. <https://doi.org/10.1134/S1070363215040052>
28. Yasaka Y., Watanabe K., Kimura Y. SO<sub>2</sub> capture by ionic liquid and spectroscopic speciation of sulfur(IV) therein. // RSC Advs. – 2017. – Vol. 7, N 11. – P. 6538–6547. <https://doi.org/10.1039/c6ra25528k>
29. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. – 536 с.
30. Dawson R.M.C., Elliott D.C., Elliott W.H., Jones K.M. Data for Biochemical Research, 3<sup>rd</sup> ed., New York: Oxford University Press, 1986. – P. 404. [https://doi.org/10.1016/0307-4412\(87\)90110-5](https://doi.org/10.1016/0307-4412(87)90110-5)
31. Хома Р.Є. Кислотно-основна взаємодія існують сульфур з водними розчинами амідів: Афтореф. ис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. – Одеса, 2005. – 21 с.
32. Zimmermann K., Pasel C., Luckas M., Herbell J.-D. Solubility of sulphur dioxide in aqueous electrolyte solutions at higher ionic strengths – Chloride and bromide containing systems. // Fluid Phase Equilib. – 2009. – Vol. 279, N 2. – P. 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.02.003>
33. Dankert F., Feyh A., von Hänisch C. Chalcogen bonding of SO<sub>2</sub> and s-block metal iodides near room temperature: A remarkable structural diversity. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2020. – P. 2744-2756. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000299>

Стаття надійшла до редакції 05.10.2020

**А. А.-А. Эннан<sup>1</sup>, Р. Е. Хома<sup>1,2</sup>, Р. М. Длубовський<sup>1</sup>, Ю. С. Захаренко<sup>1</sup>,  
Н. М. Абрамова<sup>1</sup>, Т. В. Михайлова<sup>1,3</sup>, Д. О. Барбалат<sup>2</sup>**

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

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

<sup>3</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, Одеська область, 65080, Україна

## **ВПЛИВ МОДИФІКУЮЧИХ ДОБАВОК НА ХЕМОСОРБЦІЮ ОКСИДУ СІРКИ(IV) ВОЛОКНИСТИМ МАТЕРІАЛОМ, ІМПРЕГНОВАНИМ ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМІНОМ**

У роботі досліджена принципова можливість збільшення поглинальної здатності ІВХС кислих газів на основі азотовмісних органічних основ шляхом введення в просочувальні розчини ряду добавок таких як хлорид натрію, йодид калію, динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (EDTA), гліцин, карбонати натрію і калію.

У статичних умовах з використанням вакуумної сорбційної установки з кварцовими пружинними вагами Мак-Бена-Бакра досліджена гідрофільність волокнистих хемосорбентів кислих газів на основі поліестерних синтетичних волокон, імпрегнованих поліетиленполіаміном, що містять в якості модифікаторов-промоторів ряд добавок, таких як йодид калію, хлорид натрію, карбонати натрію і калію, гліцин а також динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти. Показано, що введення зазначених добавок спричинює різке підвищення гідрофільності зразків, що створює передумови для подальшої ефективнішої хемосорбції оксиду сірки (IV). В рамках теорії полімолекулярної сорбції Брунауера-Еммета-Теллера проаналізовані ізотерми сорбції пари води, визначені величини ємності моношару і значення теплот сорбції молекул води в першому шарі. У статичних і динамічних умовах досліджена хемосорбція оксиду сірки (IV) сухими і зволженими зразками хемосорбентів. Встановлено, що процес хемосорбції SO<sub>2</sub> може відбуватися тільки при наявності «вільної» води, що утворюється після завершення формування моношару. Показано, що введення гідрофілізованих добавок спричинює істотне збільшення поглинальної здатності щодо оксиду сірки (IV) як у статичних, так і в динамічних умовах. Отримані результати планується використовувати при розробці теоретичних основ створення функціональних сорбційно-фільтруючих матеріалів респіраторного призначення.

**Ключові слова:** волокнисті матеріали, промотори, ізотерма, пари води, поліетиленполіамін, оксид сірки (IV).

**A. A.-A. Ennan<sup>1</sup>, R. E. Khoma<sup>1,2</sup>, R. M. Dlubovskiy<sup>1</sup>, Y. S. Zakharenko<sup>1</sup>,  
N. N. Abramova<sup>1</sup>, T. V. Mikhaylova<sup>1,3</sup>, D. O. Barbat<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,  
Odessa, 65082, Ukraine; rek@onu.edu.ua

<sup>3</sup>A.V. Bogatsky Physico-chemical Institute of National Academy of Science of Ukraine.  
Lustdorskaya doroga 86, Odessa, 65080, Ukraine.

## **EFFECT OF MODIFYING ADDITIVES ON CHEMOSORPTION OF SULFUR (IV) OXIDE BY FIBROUS MATERIAL IMPREGNATED WITH POLYETHYLENEPOLYAMINE**

The principal possibility of increasing of the absorption capacity of impregnated fibrous chemisorbents (IFCS) acid gases based on nitrogen-containing organic bases by introducing into impregnating solutions of some additives such as sodium chloride, potassium iodide, ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (EDTA), glycine, sodium and potassium carbonates was investigated.

Under static conditions using a vacuum sorption unit with McBen-Bakr quartz spring scales the hydrophilicity of fibrous chemisorbents of acid gases based on polyester synthetic fibers impregnated with polyethylenepolyamine containing as modifiers of potassium, such as potassium modifiers, such as promoters sodium and potassium carbonates, glycine and the disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid was studied. It is shown that the introduction of these additives leads to a sharp increase in the hydrophilicity of the samples, which creates the preconditions for further more efficient chemisorption of sulfur(IV) oxide. Within the framework of the Brunauer-Emmett-Teller theory of polymolecular sorption, water vapor sorption isotherms are analyzed, the values of the monolayer capacity and the values of the sorption heat of water molecules in the first layer are determined. Under static and dynamic conditions, chemisorption of sulfur oxide (IV) by dry and moistened samples of chemisorbents was studied. It is established that the process of SO<sub>2</sub> chemisorption can occur only in the presence of «free» water formed after the formation of the monolayer. It is shown that the introduction of hydrophilized additives leads to a significant increase in the absorption capacity of sulfur(IV) oxide in both static and dynamic conditions. The obtained results are planned to use in the development of theoretical bases for the creation of functional sorption-filtering materials for respiratory purposes.

**Key words:** fibrous materials, promoters, isotherm, water vapor, polyethylenepolyamine, sulfur(IV) oxide.

## **REFERENCES**

1. Ennan A.A. *Fiziko-himicheskie osnovy ulavlivaniya, nejtralizacii i utilizacii svarochnyh ajerozolej*. Book of 1<sup>st</sup> International Science-Practical Conference «Protection of Environment, Health, and Safety in Welding» (Odessa, 11-13 September 2002), Astroprint, Odessa, 2002, pp. 10–37. (in Russian)
2. Ennan A.A., Baidenko V.I. *Sorbcionno fil'trujushhie voloknistye ionity dlja individual'noj protivogazovoj zashhity (Obzor)*. *Jenergotehnologii i resursoberezenie*, 2004, no 5, pp. 43-54. (in Russian)
3. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregnirovannye sorbicionnoaktivnye voloknistye materialy*. Book of 1<sup>st</sup> International Science-Practical Conference «Protection of Environment, Health, and Safety in Welding» (Odessa, 11-13 September 2002), Astroprint, Odessa, 2002, pp. 422–431. (in Russian)
4. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregnirovannye voloknistye hemosorbenty*. *Jenergotehnologii i resursoberezenie*, 2011, no 1, pp. 50–56. (in Russian)



5. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Lishevskaja M.O., Bajdenko V.I., Berezovskaja T.I., Karpinchik V.A. *Composition for Impregnating of Filter Material*. Patent SU, no 1825459 (in Russian)
6. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Chechetov M.O. *Composition for Impregnation of Filtering Material*. Patent UA, no 43409, publ. 10.08.2009. (in Ukrainian)
7. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Material*. Patent UA, no 79641, publ. 25.04.2013. (in Ukrainian)
8. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E. *Chemisorption of Sulfur Dioxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 2. The Study of Water Vapor Influence on Preadsorption of  $SO_2$  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. Krylov O.V. *Heterogeneous catalysis*. Akademkniga, Moscow, 2004, 679 p. (in Russian)
10. Turk A., Sakalis E., Lessuck J., Karamitsos H., Rago O. *Ammonia injection enhances capacity of activated carbon for hydrogen sulfide and methyl mercaptan*. J. Env. Sci. Techn., 1989, vol. 23, no 10, pp. 1242-1245. <https://doi.org/10.1021/es00068a008>
11. Alykov N.M., Evsina E.M., Lobanov S.V., Alykova A.E., Lobanova M.S., Evsin A.M. *Sorbent for atmospheric air cleaning*. Patent RU, no 2452561, publ. 10.06.2012. (in Russian)
12. Hu G., Nicholas N.J., Smith K.H., Mumford K.A., Kentish S.E., Stevens G.W. *Carbon dioxide absorption into promoted potassium carbonate solutions: A review*. Int. J. Greenh. Gas Con., 2016, vol. 53, pp. 28–40. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.07.020>
13. Benamor A., Al-Marri M.J., Khraishah M., Nasser M.S., Tontiwachwuthikul P. *Reaction kinetics of carbon dioxide in aqueous blends of N-methyldiethanolamine and glycine using the stopped flow technique*. J. Natural Gas Sci. Eng., 2016, vol. 33, pp. 186–195. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.04.063
14. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Material*. Patent UA, no 113021, publ. 10.01.2017. (in Ukrainian)
15. Mesbah M., Momeni M., Soroush E., Shahsavari S., Galledari S.A. *Theoretical Study of  $CO_2$  Separation from  $CO_2/CH_4$  Gaseous Mixture Using 2-Methylpiperazine – Promoted Potassium Carbonate through Hollow Fiber Membrane Contactor*. J. Env. Chem. Eng., 2018, vol. 7, no 1, AN 102781. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.026>
16. Jeong S.M., Kim S.D. *Enhancement of the  $SO_2$  Sorption Capacity of  $CuO/\gamma-Al_2O_3$  Sorbent by an Alkali-Salt Promoter*. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, vol. 36, no 12, pp. 5425–5431. <https://doi.org/10.1021/ie970206h>
17. Setterfield Ch. *Practical Course of Heterogeneous Catalysis*. Mir, Moscow, 1984, 520 pp. (in Russian)
18. Kiselev A.V. *Experimental Methods in Adsorption and Molecular Chromatography*, Moscow State University Press, Moscow, 1973, 447 p. (in Russian)
19. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Fibrous Material*. Patent UA, no 143600, publ. 10.08.2020. (in Ukrainian)
20. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Fibrous Material*. Patent UA, no 143601, publ. 10.08.2020. (in Ukrainian)
21. Davis A.R., Chatterjee R.M. *A vibrational-spectroscopic study of the  $SO_2-H_2O$  system*. J. Solution Chem., 1975, vol. 4, no 5, pp. 399–412. <https://doi.org/10.1007/BF00645573>
22. Schmidt C., Seward T.M. *Raman spectroscopic quantification of sulfur species in aqueous fluids: Ratios of relative molar scattering factors of Raman bands of  $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $SO_2$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_3^-$  and  $H_2O$  at ambient conditions and information on changes with pressure and temperature*. Chem. Geol., 2017, vol. 467, pp. 64–75. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.022>
23. Brunauer S., Copeland L., Kantro D. *Theories of Langmuir and Brunauer, Emmett and Teller*. In: *Interfacial boundary of a gas-solid*. Ed. E. Flood. Mir, Moscow, 1970, pp. 77-97. (in Russian)
24. Greg S., Singh K. *Adsorption, specific surface, porosity*. Mir, Moscow, 1984, 306 p. (in Russian)
25. Jaykok M., Parfit J. *Chemistry of interfaces*. Mir, Moscow, 1984, 279 p. (in Russian)
26. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Chemisorption of Sulfur (IV) Oxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 1. Hydrophilic Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 2, pp. 18–26. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38956](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38956) (in Russian)
27. Khoma R.E. *Complex Formation of Sulfur(IV) Oxide with Ethylenediamine and Its Derivatives in Water*. Russ. J. Gen. Chem., 2015, vol. 85, no 4, pp. 802-809. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>
28. Yasaka Y., Watanabe K., Kimura Y.  *$SO_2$  capture by ionic liquid and spectroscopic speciation of sulfur(IV) therein*. RSC Adv., 2017, vol. 7, no 11, pp. 6538–6547. <https://doi.org/10.1039/c6ra25528k>

29. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley-Interscience, New York, 1986, 484 p.
30. Dawson R.M.C., Elliott D.C., Elliott W.H., Jones K.M. i, 3rd ed., Oxford University Press, New York, 1986, pp. 404. [https://doi.org/10.1016/0307-4412\(87\)90110-5](https://doi.org/10.1016/0307-4412(87)90110-5)
31. Khoma R.E. Acid-base interaction of sulfur dioxide with amides aqueous solutions. Cand. chem. sci. diss. thesis, Odessa, 2005, 21 p.
32. Zimmermann K., Pasel C., Luckas M., Herbell J.-D. *Solubility of sulphur dioxide in aqueous electrolyte solutions at higher ionic strengths – Chloride and bromide containing systems*. Fluid Phase Equilib., 2009, vol. 279, no 2, pp. 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.02.003>
33. Dankert F., Feyh A., von Hänisch C. *Chalcogen bonding of SO<sub>2</sub> and s-block metal iodides near room temperature: A remarkable structural diversity*. Eur. J. Inorg. Chem., 2020, pp. 2744-2756. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000299>