

УДК 541.183:544.353.21

А. А.-А. Эннан¹, Р. Е. Хома^{1,2}, Р. М. Длубовский¹, В. В. Гридяев¹,
Т. В. Михайлова^{1,3}

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

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

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

ВОЛОКНИСТЫЙ ХЕМОСОРБЕНТ ОКСИДА СЕРЫ (IV) НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУЛЬФАТА МЕДИ (II) С ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ

В статических условиях исследована сорбция паров воды комплексными соединениями сульфата меди (II) с полиэтиленполиамином, нанесенным на волокнистый носитель при различном соотношении металл : лиганд. В рамках теории полимолекулярной сорбции Брунауэра–Эммета–Теллера 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) полученными хемосорбентами. Установлено, что процесс хемосорбции SO₂ может происходить только при наличии «свободной» воды, образующейся после завершения формирования монослоя. 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, полиэтиленполиамин, сульфат меди (II), оксид серы (IV), аммиак, изотерма.

В ряду сорбционно-фильтрующих материалов, используемых для санитарной очистки воздуха, особое место занимают волокнистые хемосорбционные материалы, применяемые для изготовления противогазовых элементов, предназначенных для снаряжения газоочистного оборудования, в частности, респираторов – средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) от токсичных газов [1-4].

Наряду с традиционно используемыми для этих целей ионообменными волокнистыми материалами, содержащими в составе макромолекулы сорбционно-активные группы, в практике газоочистки в последнее время все большее применение находят альтернативные сорбционно-фильтрующие материалы нового поколения, производимые из доступного и недорого сырья отечественного производства – импрегнированные волокнистые хемосорбенты (ИВХС), при использовании которых токсичные газы обезвреживаются в результате взаимодействия с нанесенными на поверхность инертного носителя химическими реагентами [5, 6].

В пропиточных составах для изготовления ИВХС кислых газов в качестве таких реагентов используют карбонаты щелочных металлов, N-содержащие органические основания (этанол амины, уротропин, полиэтиленполиамин и др.) [7-9]. Известны также пропиточные составы на основе комплексных соединений 3d-металлов с аминокспиртами, в частности комплекса сульфата меди (II) с моно-

этанолмином (МЕА), использование которого позволяет получать эффективный хемосорбент респираторного назначения для улавливания кислых газов с функцией визуального определения момента «срабатывания» динамической поглотительной емкости благодаря изменению окраски материала [10].

ИВХС на основе комплекса хлорида никеля (II) с МЕА обладает свойствами амфолита, то есть способностью поглощать не только токсичные кислоты, но и основные газы, в частности SO_2 и NH_3 [11].

В настоящей работе исследована принципиальная возможность использования еще одного представителя этого класса соединений – комплекса сульфата меди (II) с полиэтиленполиамином (РЕРА) в качестве реагента для создания ИВХС, предназначенного для поглощения кислых газов в составе СИЗОД.

Целью настоящей работы было исследование хемосорбции оксида серы (IV) ИВХС–Cu–РЕРА, полученного путем импрегнирования волокнистого материала (ВМ) водными растворами комплексных соединений сульфата меди (II) с РЕРА при различном мольном соотношении Cu : N (1/к), и определение характера влияния преадсорбированной воды на этот процесс.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований в качестве ВМ 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/м². Для приготовления пропиточных растворов с заданным соотношением Cu : N в 80 мл воды растворяли 12,5г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, затем при перемешивании добавляли необходимое количество РЕРА (CAS 29320-38-5) и доводили водой до 100 мл.

Полученными растворами пропитывали ВМ из расчета 4,0 мл раствора на 1,0 г носителя до полного впитывания. Образцы высушивали на воздухе при температуре 20–25 °С.

Содержание компонентов в растворе и образцах ИВХС–Cu–РЕРА приведено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание компонентов в растворе и образцах ИВХС–Cu–РЕРА

№ п/п	Мольное соотношение Cu : N (к)	Содержание CuSO_4 в растворе, мг/мл	Содержание РЕРА в растворе, мг/мл	Содержание CuSO_4 на носителе, мг/г	Содержание РЕРА на носителе, мг/г
1	1 : 1 (1)	125,0	21,5	500,0	86,0
2	1 : 2 (2)	125,0	43,0	500,0	172,0
3	1 : 3 (3)	125,0	64,5	500,0	258,0
4	1 : 4 (4)	125,0	85,0	500,0	340,0
5	1 : 5 (5)	125,0	107,5	500,0	430,0
6	1 : 6 (6)	125,0	129,0	500,0	516,0

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

В статических условиях сорбцию паров воды и оксида серы (IV) изучали в термостатированной при $298 \pm 0,2$ К вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена-Бахра [12]. 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 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. Концентрацию NH_3 в ГВС определяли ацидиметрически [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [9], при поглощении кислых газов различными хемосорбентами на основе N-содержащих органических оснований, вода является не только реакционной средой, в которой осуществляются массообменные и хемосорбционные процессы, но и непременным участником последних. В этой связи вначале была исследована гидратация образцов ИВХС-Cu-PEPA, полученных путем импрегнирования ВН водными растворами комплексных соединений Cu (II) с PEPA. На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров воды образцами ИВХС-Cu-PEPA при различном мольном соотношении Cu : N в интервале относительных давлений $0 \div 0,95$.

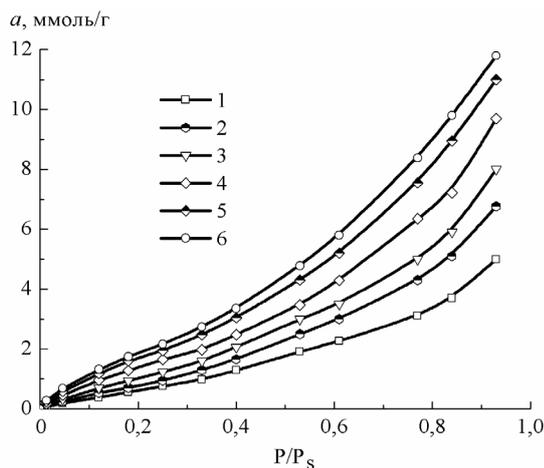


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды образцами ИВХС-Cu-PEPA.
к: 0 – 1; 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5.

Полученные изотермы (рис. 1) проанализированы с помощью известного уравнения полимолекулярной сорбции БЭТ [14]:

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

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 [12, 14], значения теплот сорбции молекул воды (Дж/моль) в первом слое:

$$Q_1 = R \times T \times \ln C + Q_L, \quad (2)$$

где Q_1 – теплота сорбции в первом слое;

Q_L – теплота конденсации воды (135,9 Дж/моль).

Таблица 2

Параметры уравнения БЭТ для ИВХС–Cu–PEPA

№ п/п	Параметр	Мольное соотношение Cu : N					
		1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6
1	a_m	0,84	1,13	1,46	1,73	2,0	2,37
2	C	5,4	5,66	6,24	7,17	7,8	8,03
3	Q_1	4323,0	4422,1	4669,9	5016,7	5227,9	5300,0
4	a_∞^*	5,0	6,77	8,0	9,7	11,0	11,8

a_∞^* – предельная величина адсорбции, ммоль/г

Результаты исследования хемосорбции оксида серы (IV) в статических условиях сухими и увлажненными при $P/P_s = 0,091$ образцами ИВХС–Cu–PEPA приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, сухие образцы SO_2 практически не поглощают. Обращает на себя внимание то, что молекулы воды, входящие в состав монослоя ($P/P_s < 0,3$), не принимают участия в связывании оксида серы (IV). Значительное увеличение количества сорбированного SO_2 наблюдается после достижения значений $P/P_s > 0,5$, когда, как показали исследования гидратации материалов, образуются менее прочно связанные поверхностные слои, и появляется так называемая «свободная» вода, участвующая в процессе хемосорбции SO_2 .

Таблица 3

Влияние величины парциального давления паров воды на сорбцию SO₂ ИВХС–Cu–PEPA

№ п/п	Мольное соотношение Cu : N (k)	P/P _s								
		0	0,07	0,15	0,26	0,39	0,52	0,63	0,77	0,91
		a _n , мг/г								
1	1 : 1 (1)	0,01	0,03	0,1	1,1	2,1	10,0	12,0	12,1	12,3
2	1 : 2 (2)	0,011	0,03	0,12	1,5	4,1	13,8	19,7	22,9	24,8
3	1 : 3 (3)	0,012	0,03	0,14	2,0	6,7	31,8	36,9	40,8	43,4
4	1 : 4 (4)	0,012	0,04	0,14	2,1	9,4	38,9	57,6	60,8	67,3
5	1 : 5 (5)	0,014		0,16		12,7	43,9	65,7	78,8	80,1
6	1 : 6 (6)	0,015		0,18		16,9	49,0	76,8	90,3	91,8

a_n – предельная величина сорбции при P_{SO₂} = 13,3 кПа.

Необходимо отметить, что форма изотерм сорбции SO₂ увлажненными образцами ИВХС–Cu–PEPA с резким подъемом на начальном участке свидетельствует о хемосорбционном механизме связывания, когда основное количество сорбата поглощается уже при небольшом давлении SO₂. В качестве примера на рис. 2 приведены изотермы сорбции SO₂ образцами ИВХС–Cu–PEPA с различным соотношением Cu : N, увлажненными при P/P_s = 0,91.

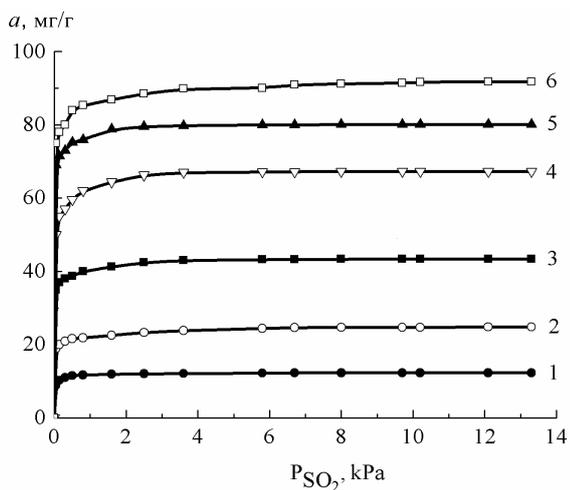


Рис. 2. Изотермы сорбции SO₂ образцами ИВХС–Cu–PEPA при P/P_s = 0,91.
k: 0 – 1; 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5.

Последующее вакуумирование предварительно увлажненных при $P/P_s=0,91$ и отработанных при $P_{SO_2}=13,3$ кПа образцов также показало превалирование хемосорбционного механизма поглощения SO_2 , что видно из незначительной его десорбции (табл. 4). Известно [14], что при хемосорбции оксида серы (IV) водными растворами коммерческого образца РЕРА (CAS 29320-38-5), состоящего на 90 % из гептамина (остальное – пентамин и гексамин), конечными продуктами взаимодействия являются «аммониевые» сульфиты, в которых соотношение S : N составляет 1,0 : 2,0.

Таблица 4

Результаты исследования ИВХС–Cu–РЕРА в статических условиях

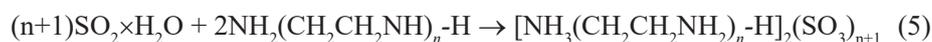
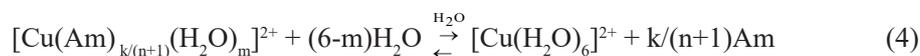
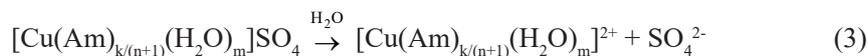
Мольное соотношение Cu : N (к)	Содержание РЕРА, мг/г	$\alpha(SO_2 \cdot H_2O)^*$		$\alpha_r(SO_2 \cdot H_2O)^{**}$	η^{***} , %
		ммоль/г	мг/г	ммоль/г	
1: 1 (1)	54	0,345	28,3	0,628	54,9
1: 2 (2)	103	0,607	49,8	1,198	50,7
1: 3 (3)	147	0,813	66,7	1,708	47,6
1: 4 (4)	186	1,099	90,1	2,163	50,8
1: 5 (5)	222	1,371	112,4	2,581	53,1
1: 6 (6)	256	1,587	130,1	2,977	53,3

* $a(SO_2 \cdot H_2O)$ – величина хемосорбции $SO_2 \cdot H_2O$ ($p/p_s = 0,91$; $p_{SO_2} = 13,3$ кПа)

** $a_r(SO_2 \cdot H_2O)^{**}$ – теоретическая величина хемосорбции $SO_2 \cdot H_2O$, рассчитанная с учетом уравнения реакции (5)

*** η – степень «срабатывания» РЕРА. $\eta = \frac{\alpha(SO_2 \cdot H_2O)}{\alpha_r(SO_2 \cdot H_2O)} \cdot 100\%$

При этом, очевидно, происходит разрушение донорно-акцепторной связи в катионном комплексе между ионами меди (II) и внутрисферным РЕРА с последующим образованием более устойчивых «ониевых» сульфитов, подобно [11]:



Согласно полученным данным (табл. 7), значения величины $a(SO_2 \cdot H_2O)$ увеличиваются с ростом содержания РЕРА в образцах ИВХС–Cu–РЕРА. Связывание аминных атомов азота при хемосорбции оксида серы (IV) происходит только на >50 % от ожидаемого S : N = 1,0 : 2,0. Очевидно, при этом не происходит полного

гидролитического разрушения комплексных соединений Cu(II) с Ам и медь (II) частично препятствует более полному «срабатыванию» атомов N по SO₂.

Исследования хемосорбции SO₂ и NH₃ в динамическом режиме проводили в условиях, приближенных к реальной эксплуатации СИЗОД: концентрация SO₂ в ГВС – 150 мг/м³ (15 ПДК), концентрация NH₃ – 160 мг/м³ (8 ПДК), относительная влажность ГВС φ = 90 % (линейная скорость потока ГВС – 2,0 см/с, объемная – 0,001 м³/мин). О защитной эффективности ИВХС судили по времени их защитного действия (t, 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:

$$ДА = \frac{C \cdot V \cdot \tau}{m}, \quad (3)$$

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

Результаты исследований сорбционных характеристик ИВХС–Cu–PEPA при поглощении SO₂ и NH₃ в динамических условиях приведены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты исследования ИВХС–Cu–PEPA
в динамических условиях

Мольное соотношение Cu : N (k)	τ, мин		ДА, мг/г		Количество поглощенного газа, мг	
	SO ₂	NH ₃	SO ₂	NH ₃	SO ₂	NH ₃
1 : 1 (1)	0	73	0	18,1	0	13,1
1 : 2 (2)	4	58	0,8	13,7	0,6	10,4
1 : 3 (3)	23	43	4,3	9,6	3,5	7,7
1 : 4 (4)	62	22	11,1	4,7	9,3	4,0
1 : 5 (5)	90	7	15,3	1,4	13,5	1,3
1 : 6 (6)	140	0	22,8	0	21,0	0

Судя по приведенным в табл. 5 данным, полученный ИВХС–Cu–PEPA может быть использован для поглощения кислых газов при соотношении Cu : N = 1:5 ÷ 1:6, а аммиака при соотношении 1:1 ÷ 1:2. При соотношении 1:3 ÷ 1:4 ИВХС–Cu–PEPA осуществляет комбинированную очистку воздуха как от оксида серы (IV), так и аммиака. Таким образом, волокнистый хемосорбент на основе комплекса сульфата меди с PEPA может найти применение для снаряжения СИЗОД – облегченных газопылезащитных респираторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 897259 СССР, МКИ В 01 D 39/16. Фильтрующий нетканый материал. / З.А. Роговин, А.А.-А. Эннан, В.С. Кошечев, М.О. Лишевская, В.И. Блиндер, О.А. Ковалев, В.М. Иванникова, Е.А. Запруднова – № 2866412; заявл. 31.10.79; опубл. 18.01.82, Бюл. № 2.
2. А. с. 1135485 СССР, МКИ В 01 I 20/22, В 01 D 53/02. Фильтрующий материал для очистки газов. / А.А.-А. Эннан, Ю.С. Захаренко, М.О. Лишевская, В.И. Байденко, Т.И. Березовская, Д.Н. Целко – № 3577914; заявл. 11.02.83; опубл. 23.01.85, Бюл. № 3.
3. 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» (г. Одесса, 11-13 сентября 2002 г.). – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 10–37.
4. Эннан А.А., Байденко В.И. Сорбционно фильтрующие волокнистые нониты для индивидуальной противоголозной защиты (Обзор) // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 5. – С. 43-54.
5. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С. Импрегнированные сорбционноактивные волокнистые материалы // Тр. 1-ой Межд. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве», 11– 13 сентября 2002 г., г. Одесса. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 422–431.
6. Байденко В.И., Эннан А.А., Захаренко Ю.С. Разработка и применение волокнистых хемосорбентов в практике индивидуальной противоголозной защиты // Вестник ОНУ. Химия. – 2003. – Т. 8, № 7–8. – С. 24–38.
7. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С. Импрегнированные волокнистые хемосорбенты // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 1. – С. 50–56.
8. Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.Е. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2. Хемосорбция оксида серы(IV). // Вестник ОНУ. Химия. – 2014. – Т. 19, № 3.
9. Эннан А.А.-А., Хома Р.Е. Импрегновані волокнисті хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4. – С. 53-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924).
10. Патент України на корисну модель UA 113022, МПК В01D 39/00 *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № u201606335; заявл. 10.06.2016; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.
11. Хома Р.Е., Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) и аммиака на основе комплексных соединений хлорида никеля(II) с моноэтанолламином // Вісник ОНУ. Хімія. – 2016. – Т. 21, № 1. – С. 92–101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515).
12. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
13. ГОСТ 12.4.159–90. Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие. Методы определения времени защитного действия фильтрующее-поглощающих коробок по газообразным вредным веществам.
14. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
15. Хома Р.Е. *Комплексообразование оксида серы (IV) с этилендиамином и его производными в воде*. // Журн. общей химии. – 2015. – Т. 85, № 4. – С. 554-562. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>.

Стаття надійшла до редакції 14.04.2018

А. А.-А. Еннан¹, Р. Є. Хома^{1,2}, Р. М. Длубовський¹, В. В. Гридяєв¹,
Т. В. Михайлова^{1,3}

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

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

ВОЛОКНИСТИЙ ХЕМОСОРБЕНТ ОКСИДУ СІРКИ (IV) НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК СУЛЬФАТУ МІДІ(II) З ПОЛІЕТИЛЕНПОЛІАМІНОМ

У роботі досліджена принципова можливість використання комплексу сульфату міді (II) з поліетиленполіаміном (PEPA) як реагенту для створення імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (ІВХС).

У статичних умовах досліджена сорбція парів води ІВХС–Cu–PEPA, отриманого шляхом імпрегнування волокнистого матеріалу водними розчинами комплексних сполук сульфату міді (II) з PEPA при різному мольному співвідношенні Cu : N (1 / k), визначений характер впливу преадсорбованої води на цей процес. У рамках теорії полімолекулярної сорбції Брунауера-Еммета-Теллера проаналізовані ізотерми сорбції, визначені величини ємності моношару і значення теплот сорбції молекул води в першому шарі.

У статичних і динамічних умовах досліджено поглинання оксиду сірки (IV) отриманими зразками ІВХС–Cu–PEPA. Показано, що процес поглинання SO_2 , що перебігає переважно за хемосорбційним механізмом, відбувається лише при наявності «вільної» води, яка утворюється після завершення формування моношару, з утворенням на поверхні волокон носія «онієвих» сульфатів.

Встановлено, що значення величини статичної хемосорбції $SO_2 \cdot H_2O$ збільшуються з ростом змісту PEPA в зразках ІВХС–Cu–PEPA. Зв'язування аміних атомів азоту при хемосорбції оксиду сірки (IV) відбувається тільки на »50% від очікуваного S: N = 1,0: 2,0, що вірогідно зв'язано з неповним гідролітичним руйнуванням комплексних сполук Cu (II) з Am та мідь (II) частково перешкоджає повнішому «спрацьовуванню» атомів N по SO_2 .

Показано, що отриманий ІВХС–Cu–PEPA може бути використаний для поглинання кислих газів при співвідношенні Cu: N = 1 : 5 ÷ 1 : 6, а аміаку при співвідношенні 1 : 1 ÷ 1 : 2. При співвідношенні 1 : 3 ÷ 1 : 4 ІВХС–Cu–PEPA здійснює комбіновану очистку повітря як від оксиду сірки (IV), так і від аміаку.

ІВХС–Cu–PEPA рекомендується застосовувати для спорядження засобів захисту органів дихання – полегшених газопилозахисних респіраторів.

Ключові слова: хемосорбція, комплексоутворення, поліетиленполіамін, сульфат міді (II), оксид сірки (IV), аміак, ізотерма.

**A. A. Ennan¹, R. E. Khoma^{1,2}, R. M. Dlubovskiy¹, V. V. Gridyaev¹,
T. V. Mikhaylova^{1,3}**

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

³A.V. Bogatsky Physico-chemical Institute of National Academy of Science of Ukraine.
Lustdorfskaya doroga 86, Odessa, 65080, Ukraine.

FIBROUS CHEMISORBENT OF SULFUR DIOXIDE BASED ON THE COMPLEX COMPOUNDS OF COOPER (II) SULPHATE AND POLYETHYLENEPOLYAMINE

The principal possibility of using the copper (II) sulfate complex with polyethylenepolyamine (PEPA) as a reagent for the creation of impregnated fibrous chemisorbents (IFCS) has been investigated.

The sorption of water vapor by IFCS–Cu–PEPA, obtained by impregnating a fibrous material with aqueous solutions of copper (II) sulfate complexes with PEPA at different molar ratio Cu: N (1/k) was determined under static conditions, the nature of the effect of the pre-absorbed water on this process was stated. Sorption isotherms have been analyzed according to Brunauer-Emmett-Teller theory of polymolecular sorption, the monolayer capacity and the heat of sorption of water molecules in the first layer have been determined.

Under static and dynamic conditions the absorption of sulfur dioxide by the obtained IFCS–Cu–PEPA samples was studied. It is shown the SO₂ uptake process, flogoing predominantly through the chemisorption mechanism, occurs only in the presence of «free» water formed after the formation of the monolayer, with the formation of «onium» sulfites on the carrier fibers surface.

It has been established the values of the SO₂·H₂O static chemisorption increase with increasing PEPA content in IFCS–Cu–PEPA samples. The binding of amine nitrogen atoms during the chemisorption of sulfur dioxide occurs only at »50% of the expected S : N = 1,0 : 2,0. It is assumed the complete hydrolytic breakdown of the Cu (II) complex with Am and the copper (II) partially prevents the more complete «triggering» of the N atoms with respect to SO₂.

It was shown the obtained IFCS–Cu–PEPA can be used to absorb acidic gases at the ratio Cu: N = 1 : 5 , 1 : 6, and ammonia at the ratio 1 : 1 , 1 : 2. With a ratio of 1 : 3 , 1 : 4, IFCS–Cu–PEPA performs combined air purification from both sulfur dioxide and ammonia.

IFCS–Cu–PEPA is recommended for use in equipping respiratory protection devices – lightweight gas-dust respirators.

Keywords: chemisorption, complexation, polyethylenepolyamine, cooper(II) sulfate, sulfur dioxide, ammonia, isotherm.

REFERENCES

1. Rogovin Z.A., Ennan A.A.-A., Koscheev V.S., Lishevskaya M.O., Blinder V.I., Kovalyov O.A., Ivannikova V.M., Zaprudnova E.A. *Filtering nonwoven material*. Patent SU, no 897259, zajavl. 31.10.1979, publ. 18.01.1982. (in Russian)
2. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Lishevskaya M.O., Baydenko V.I., Berezovskaya T.I., Tselko D.N. *Filtering material for gas cleaning*. Patent SU, no 1135485, zajavl. 11.02.83, publ. опубл. 23.01.1985. (in Russian)
3. Ennan A.A. *Fiziko-himicheskie osnovy ulavlivanija, nejtralizacii i utilizacii svarochnyh ajerozolej*. Book of 1st International Science-Practical Conference «Protection of Environment, Health, and Safety in Welding» (Odessa, 11-13 September 2002), Odessa, Astroprint, 2002, pp. 10–37. (in Russian)
4. 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)

5. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregnirovannye sorbcionnoaktivnye voloknistye materialy*. Book of 1st International Science-Practical Conference «Protection of Environment, Health, and Safety in Welding» (Odessa, 11-13 September 2002), Odessa, Astroprint, 2002, pp. 422–431. (in Russian)
6. Baidenko V.I., Ennan A.A., Zacharenko Yu.S. *Development and application of fibrous chemisorbents in the practice of personal gas protection*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2003, vol. 8, no 7, pp. 24–38. (in Russian)
7. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregnirovannye voloknistye hemosorbenty*. Jenergotehnologii i resursosberezhenie, 2011, no 1, pp. 50–56. (in Russian)
8. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E. *Chemisorption of sulfur dioxide by polyethylene polyamine impregnated fibrous materials. 2. The study of water vapor influence on preadsorption 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. Ennan A.A.-A., Khoma R.E. *Impregnated fibrous acid gases chemisorbents for respiratory purpose*. Visn. Odes. nac. univ., 2017, vol. 22, no 4, pp. 53-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924) (in Ukrainian)
10. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 113022, publ. 10.01.2017 (in Ukrainian)
11. Khoma R.E., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Fibrous Chemisorbents-Ampholyte Based on the Complex Compound of Nickel(II) Chloride and Monoethanolamine*. Visn. Odes. nac. univ., 2016, vol. 21, no 1, pp. 92–101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515) (in Russian)
12. Keltsev N.V. *Principles of adsorption technique*. Moscow, Chemistry, 1984, 592 p.
13. GOST 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*. (in Russian)
14. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. London and New York, Academic Press, 1967, 380 p.
15. 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>.