

## КИНЕТИКА АБСОРБЦИИ ДИОКСИДОВ УГЛЕРОДА И СЕРЫ ВО ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

© 2022 г. М. С. Иванова<sup>а, \*</sup>, М. В. Вишнецкая<sup>б</sup>, К. О. Томский<sup>а</sup>, С. М. Зайнулин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГАОУ ВО Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета  
имени М.К. Аммосова, Тихонова, 5, корп. 1, Мирный, 678170 Россия

<sup>б</sup>ФГАОУ ВО РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский просп., 65, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: [ims.06@mail.ru](mailto:ims.06@mail.ru)

Поступила в редакцию 01.03.2022 г.

После доработки 15.03.2022 г.

Принята к публикации 15.03.2022 г.

Установлено, что в водных суспензиях фторида кальция при комнатной температуре и атмосферном давлении протекают реакции окисления диоксидов серы и превращения диоксида углерода. Определены оптимальные скорости подачи газов и концентрация суспензии фторида кальция для их максимального поглощения. Показано, что суспензию  $\text{CaF}_2$  можно многократно использовать после ее регенерации кислородом воздуха.

**Ключевые слова:** диоксид углерода, молекулярный кислород, диоксид серы, фторид кальция, флюорит, суспензии фторида кальция

**DOI:** 10.31857/S0453881122040049

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее актуальных проблем современной промышленности является утилизация парниковых газов, таких как диоксиды углерода и серы. Наибольший интерес из известных сегодня способов их утилизации представляют каталитические способы поглощения с возможностью дальнейшего использования продуктов реакции.

Ранее было показано [1], что растворы фторида натрия и суспензии фторидов кальция различных концентраций в результате поглощения ими кислорода и перевода его в активное состояние способны абсорбировать диоксид серы. Отработанные растворы и суспензии полностью повторно активировались при пропускании через них кислорода воздуха.

Квантово-химические расчеты [2–8] механизмов реакций диоксидов серы и углерода во фторсодержащих средах показывают, что активными интермедиатами могут быть гидропероксидные радикалы  $\text{HO}_2^\cdot$ .

Образовавшийся гидропероксидный радикал взаимодействует с диоксидом серы или углерода. Эти реакции приводят к появлению кислородсодержащих соединений или к увеличению числа атомов кислорода в исходной молекуле, например,  $\text{SO}_2$  превращается в  $\text{SO}_3$ .

Исследованные ранее [6–8] фторсодержащие соединения растворимы в воде. Дальнейшее вы-

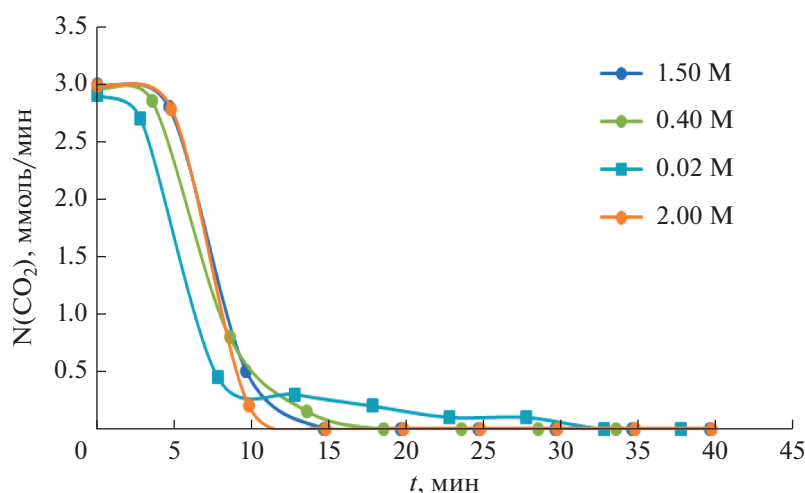
деление образовавшихся продуктов реакции является достаточно сложной задачей. При этом использование суспензий фторидов кальция в качестве окислителя является наиболее выгодным с точки зрения отделения продуктов реакции.

В настоящей работе изучена кинетика абсорбции диоксидов серы и углерода в суспензиях фторида кальция при разных концентрациях  $\text{CaF}_2$  и различных скоростях подачи газа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции диоксида углерода и диоксида серы в суспензиях фторида кальция вели при температуре  $25^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении. Эксперименты выполняли с разными концентрациями солей (от 0.02 до 2 М) при различных скоростях подачи диоксида углерода. Используемые для реакций растворы подкисляли разбавленной  $\text{HCl}$  до значений  $\text{pH}$  1.90–2.00.

Установка для проведения эксперимента по окислению диоксидов углерода и серы состояла из системы для получения  $\text{SO}_2$  и баллона с  $\text{CO}_2$ , барботера с раствором исследуемой соли и ловушки с раствором бихромата калия в концентрациях  $10^{-4}$  моль/л для определения количества диоксида серы, не окисленного в реакторе, и 0.4 моль/л  $\text{NaOH}$  для определения непоглощенного  $\text{CO}_2$ .



**Рис. 1.** Зависимости скорости поглощения CO<sub>2</sub> водными суспензиями CaF<sub>2</sub> от времени при различных концентрациях CaF<sub>2</sub>.

Диоксид углерода пропускали через суспензии фторида кальция со скоростями от 30 до 118 мл/мин. Для поддержания равномерности распределения фторида кальция в суспензии применяли магнитную мешалку.

Непрореагировавший SO<sub>2</sub> фиксировали на выходе из системы по изменению окраски водного раствора бихромата калия. Измерения концентрации K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> проводили на анализаторе Эксперт-001 (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия) с помощью халькогенидного стеклянного хромселективного электрода типа ХС-Сг-001 и хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1М3.1. Содержание сульфат-иона находили методом потенциометрического титрования на анализаторе Эксперт-001 с помощью ионоселективного электрода ЭЛИТ-081 (ООО «Нико Аналит», Россия) путем осаждения сульфата бария. Для этого из барботера отбирали 5–20 мл раствора, величину pH доводили до 4 и нагревали при 50°C в течение 20–40 мин. Нагревание было необходимо для разрушения пероксокомплексов сульфат-иона, которые препятствуют осаждению BaSO<sub>4</sub>. Пероксосоединения образуются при взаимодействии активного кислорода с диоксидом серы, что было установлено методом ИК-спектроскопии [9, 10]. Анализ содержимого барботера показал полное отсутствие S(IV) в растворе и присутствие S(VI), количество которой почти полностью совпадало с количеством поглощенного SO<sub>2</sub>, т.е. поглощенный SO<sub>2</sub> количественно превращался в сульфат-ион.

Непрореагировавший CO<sub>2</sub> на выходе из системы поглощали в съемных ловушках с 0.4 М раствором NaOH, pH которого непрерывно контролировали с помощью стеклянного электрода. Количество гидрокарбоната и карбоната натрия, образующихся при взаимодействии CO<sub>2</sub> с раство-

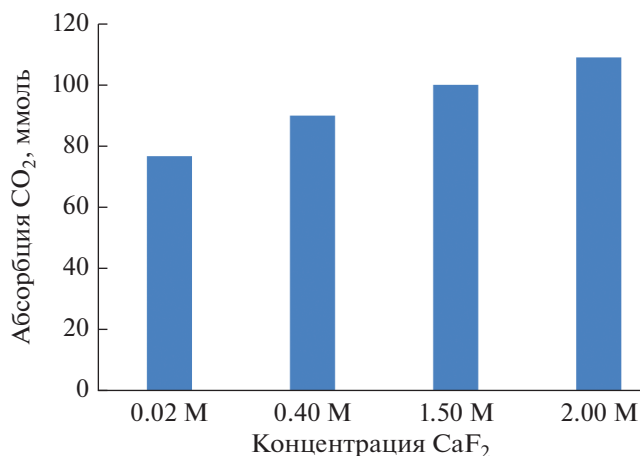
ром NaOH, находили путем потенциометрического титрования 1 М раствором HCl на приборе pH-150МИ (ООО «Измерительная техника», Россия) с помощью рабочего pH-электрода и стеклянного электрода сравнения. Ошибка определения составляла ±0.03%.

Количество прореагировавшего CO<sub>2</sub> рассчитывали по результатам титрования за время пропускания отходящего газа через ловушку. Специфика такой методики определения абсорбции диоксида углерода фторидом кальция заключается в том, что поскольку в реакционную систему подается чистый CO<sub>2</sub>, то в зависимости от скорости подачи (от 30 до 118 мл/мин) при полной абсорбции диоксида в барботере газовый поток в течение 1–14 мин на выходе из системы вообще не регистрируется.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано, как концентрация суспензии фторида кальция с объемом 200 мл влияет на абсорбцию диоксида углерода. В начальный период поглощения диоксида углерода суспензией фторида кальция, первые 2–5 мин с момента подачи газа, кривая имеет линейный характер, при этом скорость абсорбции пропускаемого газа равна скорости подачи диоксида углерода в систему. В зависимости от концентрации суспензии полная абсорбция диоксида углерода происходит в течение 3–10 мин. Система поглощает газ сразу и полностью, на что указывает равенство величин скоростей подачи и поглощения CO<sub>2</sub>.

Общее количество поглощенного диоксида углерода, рассчитанное как площадь под кривыми, представленными на рис. 1, показано на рис. 2. Видно, что наибольшее количество диоксида уг-



**Рис. 2.** Зависимости абсорбции CO<sub>2</sub> водными суспензиями CaF<sub>2</sub> при различных концентрациях CaF<sub>2</sub> (в расчете на 1000 мл суспензии).

лерода поглощается при концентрации CaF<sub>2</sub> равной 2 моль/л.

В целом увеличение концентрации фторида кальция приводит к повышению количества абсорбированного CO<sub>2</sub>.

Исходя из представленных выше результатов для определения влияния скорости подачи газа на абсорбцию диоксида углерода суспензией фторида кальция использовали 1.5 М суспензию CaF<sub>2</sub>. Полученные зависимости приведены на рис. 3. Как следует из рисунка, поглощение диок-

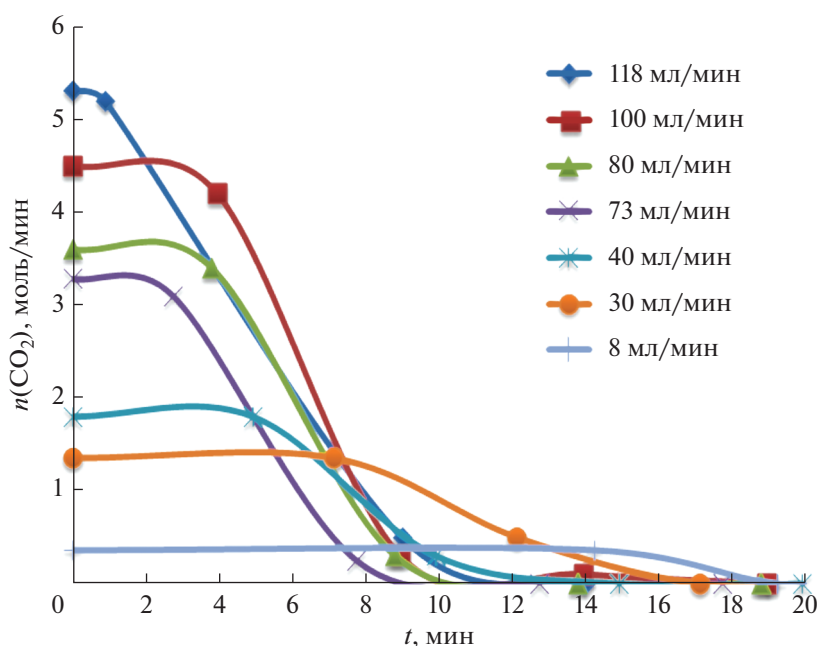
сида углерода, даже при увеличении скорости подачи газа более чем в 14 раз, остается мгновенным, на что указывают начальные линейные участки на кривых абсорбции, соответствующие скорости подачи газа.

На основании данных, представленных на рис. 3, были определены количества абсорбированных газов в расчете на 1000 мл суспензии. Полученные результаты показаны на рис. 4. Видно, что с увеличением скорости подачи CO<sub>2</sub> его абсорбция суспензией фторида кальция повышается. Вероятнее всего, это обусловлено большей интенсивностью перемешивания системы. Максимальное количество абсорбированного диоксида углерода зафиксировано при скорости подачи газа 100 мл/мин. Дальнейшее увеличение этого параметра приводит к резкому снижению абсорбции, что связано с уменьшением времени взаимодействия реагентов.

В случае диоксида серы было показано, что его максимальное количество может быть поглощено 0.4 М суспензией CaF<sub>2</sub> (рис. 5).

Ранее [11–13] было установлено, что трифторуксусная кислота и трифторацетаты могут многократно использоваться при условии регенерации их растворов кислородом, поэтому была исследована такая возможность и для фторида кальция.

Диоксиды серы и углерода пропускали через суспензии фторидов кальция в воде до тех пор, пока непревращенные диоксиды не фиксировались на выходе из системы. Затем через систему продували кислород воздуха в течение 1 ч, после



**Рис. 3.** Зависимости абсорбции CO<sub>2</sub> водными суспензиями CaF<sub>2</sub> от времени при различных скоростях подачи диоксида углерода.

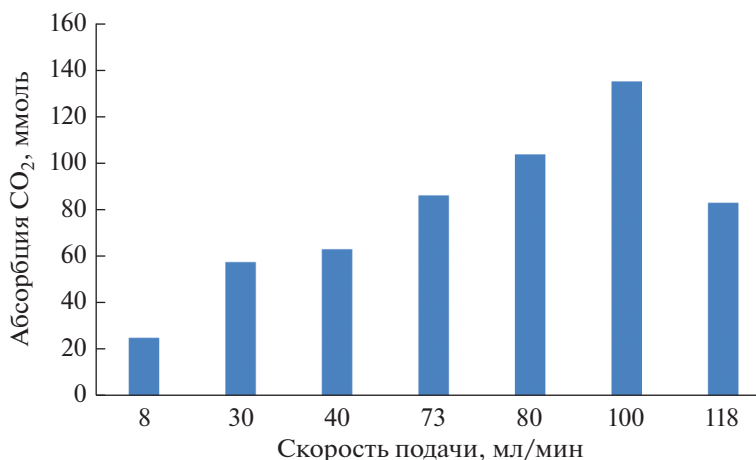


Рис. 4. Зависимость абсорбции CO<sub>2</sub> водными суспензиями CaF<sub>2</sub> от скорости подачи газа (в расчете на 1000 мл суспензии).

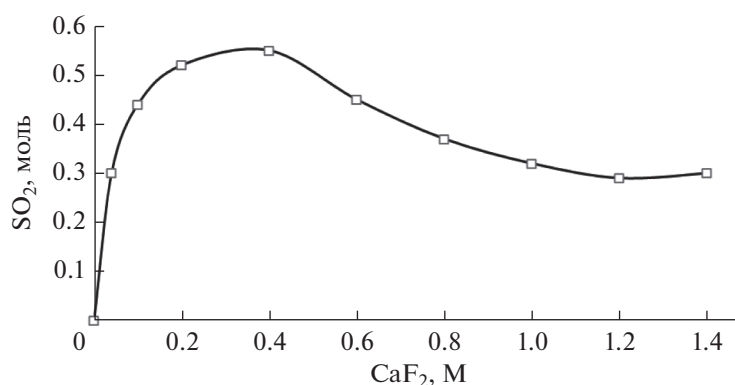


Рис. 5. Зависимость количества окисленного SO<sub>2</sub> от концентрации CaF<sub>2</sub>.

чего растворы фторида полностью восстанавливали свои окислительные способности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные данные показали, что растворы фторидов кальция способны растворять и активировать молекулярный кислород, что делает возможным использование их для окисления как диоксида серы, так и диоксида углерода при стандартных условиях.

Поскольку рассматриваемые газы являются основными компонентами парниковых газов, их утилизация представляет наибольший интерес. Применение суспензий фторида кальция интересно тем, что эти системы гетерогенны в отличие от других фторсодержащих систем, проявляющих окислительные способности.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вишнецкая М.В., Савицкая Ю.В., Скреплева И.Ю. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2010. № 1. С. 32.
2. Масоуд С.М., Акмалов Т.Р., Артюшин О.И., Бруно К., Осипов С.Н. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2017. № 9. С. 1601.
3. Шокова Э.А., Тафеенко В.А., Ковалев В.В. // Журн. орг. химии. 2020. Т. 56. № 10. С. 1605.
4. Гехман А.Е., Столяров И.П., Ершова Н.В., Моисеева Н.И., Моисеев И.И. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 1. С. 45.
5. Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 2. С. 195.

6. Вишнецкая М.В., Иванова М.С., Солкан В.Н., Жидомиров Г.М., Мельников М.Я. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 5. С. 889.
7. Вишнецкая М.В., Иванова М.С., Свичкарев О.М., Бudyнина Е.М., Мельников М.Я. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 5. С. 742.
8. Вишнецкая М.В., Мельников М.Я. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 9. С. 1434.
9. Вишнецкая М.В., Якимова И.Ю., Сидоренкова И.А. // Журн. физ. химии. 2006. № 2. С. 236.
10. Вишнецкая М.В., Якимова И.Ю., Сидоренкова И.А. // Журн. физ. химии. 2006. № 2. С. 239.
11. Солкан В.Н., Жидомиров Г.М., Мельников М.Я. // Журн. Хим. физика. 2010. Т. 29. № 10. С. 14.
12. Скреплева И.Ю., Волошенко Г.И., Либрович Н.Б., Майоров В.Д., Вишнецкая М.В., Мельников М.Я. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 281.
13. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Москва: Высшая школа, 1975. 568 с.

## Kinetics of Absorption of Carbon and Sulfur Dioxides in Fluorine-Containing Media

M. S. Ivanova<sup>1, \*</sup>, M. V. Vishnetskaya<sup>2</sup>, K. O. Tomskii<sup>1</sup>, and S. M. Zainulin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Mirny Polytechnic Institute (Branch) of North-Eastern Federal University, Tikhonova str. 5, bldg. 1, Mirny, 678170 Russia

<sup>2</sup>Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Leninsky pr., 65, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: [ims.06@mail.ru](mailto:ims.06@mail.ru)

It has been established that in aqueous suspensions of calcium fluoride at room temperature and atmospheric pressure reactions of sulfur dioxide oxidation and carbon dioxide conversion take place. The optimal gas supply rates and the concentration of calcium fluoride suspension for their maximum absorption were determined. It has been shown that the CaF<sub>2</sub> suspension can be repeatedly used after its regeneration with atmospheric oxygen.

**Keywords:** carbon dioxide, molecular oxygen, sulfur dioxide, calcium fluoride, fluorite, calcium fluoride suspensions