

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ АДСОРБЦІЇ H₂S З ПРОМИСЛОВИХ ВІДХІДНИХ ГАЗІВ НА Fe-МОДИФІКОВАНОМУ БЕНТОНІТІ

Шляхом хімічного модифікування глини з відвалів видобутку сірки отримано новий адсорбент гідрогенсульфіду. Визначено хімічний склад адсорбента та розраховано площу питомої поверхні за методом Брунауера, Еммета і Тейлора (БЕТ). На основі спостережень за зміною швидкості поглинання гідроген сульфід сорбентом в умовах незмінної концентрації його у газі запропоновано механізм хемосорбції, який складається із двох стадій, що пов'язано з наявністю зовнішньої та внутрішньої поверхні поглинання. У статті наведено математичні моделі та опис механізму хемосорбції на Fe-вмісному бентоніті.

Ключові слова: хемосорбція, гідроген сульфід, модифікований бентоніт, ферумвмісний адсорбент.

Е.В. Степовая

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АДСОРБЦИИ H₂S ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ НА Fe-МОДИФИЦИРОВАННОМ БЕНТОНИТЕ

Посредством химического модифицирования глины с отвалов добычи серы получен новый адсорбент сероводорода. Определен химический состав адсорбента и рассчитана площадь удельной поверхности по методу Брунауэра, Эммета и Тейлора (БЭТ). На основании наблюдений за изменением скорости поглощения гидроген сульфида сорбентом в условиях неизменной концентрации его в газе предложен механизм хемосорбции, который состоит из двух стадий, что связано с наличием внешней и внутренней поверхности поглощения. В статье приведены математические модели и описание механизма хемосорбции на Fe-содержащем бентоните.

Ключові слова: хемосорбция, гидроген сульфид, модифицированный бентонит, ферумсодержащий адсорбент.

К. V. Stepova

MATHEMATICAL MODEL OF ADSORPTION H₂S FROM INDUSTRIAL EFFLUENT GASES ON Fe-MODIFIED BENTONITE

A new hydrogen sulfide adsorbent has been obtained by the chemical clay modification from waste tips of sulphur production. The chemical composition of adsorbent has been determined and the specific surface area has been calculated by the Brunauer-Emmet-Taylor method. Basing on changes monitoring of hydrogen sulfide rate absorption in the circumstances where hydrogen sulfide concentration is constant in gas the chemisorption mechanism was suggested. The chemisorption mechanism consists of two stages, due to the external and internal surfaces of absorption.

The article gives the mathematical models and the chemisorption mechanism description which contains Fe-bentonite.

Key words: chemisorption, hydrogen sulfide, modified bentonite, Fe-contained adsorbent.

Постановка проблеми. Гідроген сульфід (H₂S) є одним із найпоширеніших забрудників, що потрапляють в атмосферу з викидами промислових підприємств. Він є побічним продуктом таких виробництв, як шкіряне, текстильне, хімічна промисловість.

Адсорбційні методи вилучення гідроген сульфїду із газових потоків дають змогу досягнути високого ступеня очищення (до 99,9 %). Основним для успішного застосування таких методів є вибір доступного і дешевого адсорбенту, вивчення механізму сорбційного поглинання, технологічне оформлення процесів, яке б відповідало основам сорбції кислих газів. Виникає необхідність у створенні нових ефективних матеріалів із широким спектром властивостей на основі дешевої сировини, якою можуть бути природні мінерали. Проте вони поступаються за сорбційними характеристиками існуючим аналогам, тому з метою поліпшення сорбційних властивостей їх піддають хімічному модифікуванню [1-7]. Отож, актуальним завданням є створення нових ефективних сорбційних матеріалів на основі модифікованих природних мінералів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. В наш час глини використовуються не тільки для виробництва кераміки, будматеріалів, у паперових покриттях та наповнювачах, бурових розчинах, медпрепаратах, а і як адсорбенти, каталізатори, іонообмінники тощо залежно від їх специфічних властивостей [8]. Найчастіше як адсорбенти та каталізатори використовують кислотно активовані глини або їх катіонообмінні форми [1, 9].

Вперше активовані кислотою глини були впроваджені у промисловість у 1915 році, коли оброблений 30% сірчаною кислотою монтморилоніт почали застосовувати як каталізатор крекінгу нафтових фракцій [10]. Кислотна активація глин є ефективним методом глибокого впливу на структуру і хімічний склад глинистих мінералів [11].

В наш час проводяться численні дослідження з метою розробки ефективних та високоселективних сорбційних матеріалів на основі стовпчастих глин, модифікованих катіонами різних металів [6, 7, 12]. Зокрема, для створення сорбентів гідрогенсульфїду до складу стовпчастих глин вводять катіони d-металів [6,7]. Дослідження показали, що таким чином значно збільшується адсорбційна здатність монтморилоніту щодо H_2S , який вловлюється завдяки хімічній реакції і фіксується на поверхні у формі сульфїдів металів.

Аналіз наукової інформації свідчить про перспективність широкого використання сорбентів на основі кислотно- та лужноактивованих або хімічно модифікованих природних мінералів, зокрема для поглинання гідрогенсульфїду із газових потоків.

Мета роботи полягає у дослідженні процесу хімічної адсорбції гідроген сульфїду глинистими мінералами модифікованими ферум (III) хлоридом та розробці математичної моделі для прогнозування поглинальних властивостей синтезованого сорбента.

Виклад основного матеріалу

Для одержання поглинаючої маси використовували карбонатомісну бентонітову глину Язівського родовища сірки (Львівська область, Україна). На основі аналізу хімічного складу сірих язівських глин встановлено [13], що в них переважають бентонітові компоненти, зокрема монтморилоніт (45-50 %), що має здатність до значного набухання завдяки своїй структурі і має чітко виражені сорбційні властивості, а також каолінит, гідрослюда тощо. Вміст карбонатів кальцію та магнію є досить високим (до 20% мас.).

Модифіковану ферумвмісну бентонітову глину одержували шляхом обробки карбонатомісної бентонітової глини ферум(II) хлоридом при кімнатній температурі. При цьому відбувається руйнування карбонатної складової з виділенням CO_2 та осадженням на глинистій матриці еквівалентної кількості гідролізованих нерозчинних форм феруму(II).

Елементний аналіз зразків природної та модифікованої глини здійснювали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі Hitachi Z-5300. Результати наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Результати атомно-абсорбційної спектроскопії

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}
Природна глина	3,99%	0,33%	1,12%
Fe-вмісна глина	0,89%	0,18%	4,54%

Питому поверхню визначали за допомогою порозиметра Micromeritics ASAP 2010 шляхом адсорбції азоту при температурі 77 К. Результати наведено у табл.2.

Таблиця 2

Площа питомої поверхні природної глини та модифікованих зразків, виміряна за методом БЕТ

Адсорбент	Площа питомої поверхні, (м ² г ⁻¹)	Відсоток зміни поверхні, %
Природна глина	26	-
Fe-вмісна глина: до сорбції відпрацьована	69 9,4	86,4

Як видно з табл. 2, хімічне модифікування приводить до збільшення питомої поверхні зразка. Проте значення питомої поверхні модифікованого зразка все одно залишається невеликим, а отже відсоток фізичної адсорбції в ньому є незначним. Значне зменшення питомої поверхні після насичення зразка воднем сульфідом пояснюється утворенням елементарної сірки, що акумулюється у порах, спричиняючи значне зменшення питомої поверхні.

Кінетику процесу хімічної адсорбції вивчали на дослідній установці, описаній у [14]. На основі отриманих результатів побудовано графік залежності швидкості поглинання H₂S від часу в умовах незмінної концентрації H₂S у газі та при сталих тиску і температурі. Графік наведено на рис. 1.

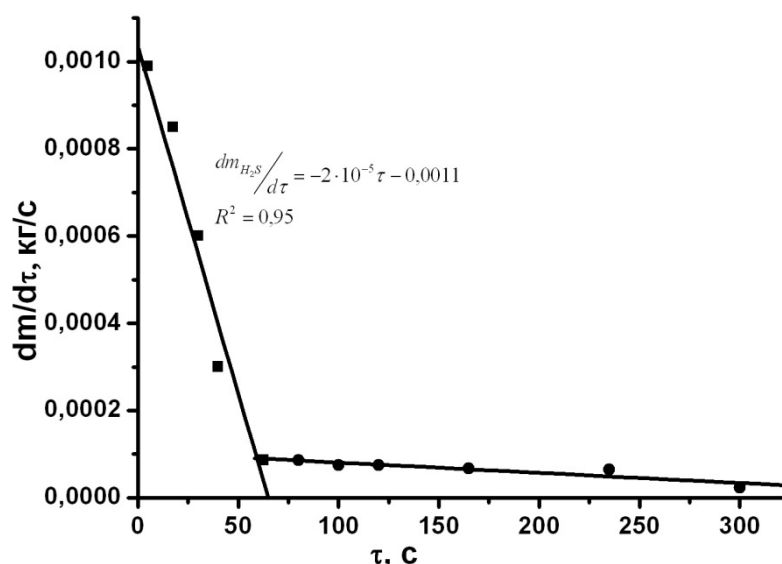


Рисунок 1 – Графік зміни швидкості поглинання гідрогенсульфіду ферумвмісним сорбентом у часі

Для цілей дослідження кінетики процесу було зроблено ряд припущень: 1) твердий сорбент є частинкою кулеподібної форми; 2) концентрація гідрогенсульфіду по всій поверхні частинки є однаковою та незмінною, а тому фактором зовнішньої дифузії можна знехтувати.

З рис. 1 видно, що процес поглинання можна розділити на два етапи. Спочатку швидкість поглинання є великою, оскільки процес лімітується тільки швидкістю гетерогенного процесу між гідрогенсульфідом та ферум(III) гідроксидом, нанесеним на поверхню зерна. З часом на поверхні сорбента кількість активних центрів зменшується і реакція переміщується у пори, тому процес сповільнюється. Отже, на другому етапі поглинання лімітується внутрішньою дифузиею адсорбату у порах.

Перший етап поглинання протікає у кінетичній області і описується рівнянням швидкості гетерогенного процесу:

$$\left(\frac{dm_{H_2S}}{d\tau}\right)_{\max} = k \cdot F_{0\text{зоб.}} \cdot C_{H_2S}^j, \quad (1)$$

де $\left(\frac{dm_{H_2S}}{d\tau}\right)_{\max}$ — швидкість поглинання H_2S у початковий момент сорбції, кг/с; k — коефіцієнт швидкості процесу, м/с; $F_{0\text{зоб.}}$ — площа умовно зовнішньої поверхні адсорбенту, яка складається із зовнішньої поверхні зерна та легкодоступних для гідрогенсульфіду поверхневих макропор, до початку сорбції, m^2 ; C_{H_2S} — об'ємна масова концентрація гідрогенсульфіду в потоці, що становить $1,15 \text{ кг/м}^3$; j — порядок реакції. Прямолінійний характер зміни $\left(\frac{dm_{H_2S}}{d\tau}\right)$ на першому етапі поглинання свідчить про те, що показник степеня $j = 1$.

Умовно зовнішня поверхня зерна $F_{0\text{зоб.}}$ визначається кількістю наявних активних центрів, а отже є пропорційною масі нанесеного Феруму:

$$\frac{F_{0\text{зоб.}}}{F_{\Sigma}} = \frac{m(Fe)_{0\text{зоб.}}}{m(Fe)_{\Sigma}}, \quad (2)$$

F_{Σ} — загальна площа поверхні поглиначи, m^2 ; $m(Fe)_{0\text{зоб.}}$ — маса Феруму на зовнішній поверхні поглиначи, кг; $m(Fe)_{\Sigma}$ — загальна маса нанесеного Феруму, кг.

Загальна площа поверхні поглиначи становить $69 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 2). Загальну масу Fe в 1 г сорбенту визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії (табл.1). Вона дорівнює $45,4 \cdot 10^{-6}$ кг.

Залежно від часу сорбції буде змінюватись і площа умовно зовнішньої поверхні $F_{0\text{зоб.}}$. Беручи до уваги встановлену лінійну залежність:

$$\frac{dm_{H_2S}}{d\tau} = -a\tau + b, \quad (3)$$

рівняння (1) можна записати:

$$-a\tau + b = kF_{0\text{зоб.}} \cdot C_{H_2S}. \quad (4)$$

Звідси

$$F_{0\text{зоб.}} = \frac{-a\tau + b}{kC_{H_2S}}. \quad (5)$$

З виразу (1) знаходимо:

$$kC_{H_2S} = \left(\frac{dm_{H_2S}}{d\tau}\right)_{\max} \cdot \frac{1}{F_{0\text{зоб.}}}. \quad (6)$$

Підставляючи вираз (6) у рівняння (5) одержуємо:

$$F_{0\text{зоб.}} = \frac{(-a\tau + b) \cdot F_{0\text{зоб.}}}{\left(\frac{dm_{H_2S}}{d\tau}\right)_{\max}}. \quad (7)$$

Тоді коефіцієнт залежності умовно зовнішньої поверхні від часу сорбції α дорівнює:

$$\alpha = \frac{(-a\tau + b)}{\left(\frac{dm_{H_2S}}{d\tau}\right)_{\max}}. \quad (8)$$

Отже, площу умовно зовнішньої поверхні $F_{зов.}$ у будь-який момент часу можна визначити із залежності:

$$F_{зов.} = \alpha F_{0зов.} \quad (9)$$

Масу феруму на зовнішній поверхні поглинача визначали за кількістю гідрогенсульфіду, що поглинається за реакцією. Оскільки на першій стадії може максимально поглинутись приблизно $23 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ газу із об'ємною часткою гідрогенсульфіду 0,9, то $m(\text{Fe})_{0зов.} = 31,05 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$. За співвідношенням (2) розраховали – $F_{0зов.} = 46,05 \text{ м}^2$.

Із рівняння (1) можна визначити коефіцієнт швидкості гетерогенного процесу

$$k = \left(\frac{dm_{H_2S}}{d\tau} \right)_{\max} / F_{0зов.} \cdot C_{H_2S}^j \quad (10)$$

З рівняння прямої знаходимо, що при $\tau \rightarrow 0$ $\left(\frac{dm_{H_2S}}{d\tau} \right)_{\max} \approx 0,001 \text{ кг/с}$. Тоді

$$k = 0,001 / 46,05 \cdot 1,15 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$$

Перевірку адекватності моделі здійснювали за допомогою t-критерію. Оскільки $t < t(0,95; 3)$, то модель є адекватною і її можна використовувати для визначення швидкості поглинання гідрогенсульфіду сорбентом на основі бентонітових глин, модифікованих ферум(III) хлоридом, залежно від наявної питомої поверхні поглинача.

З рівняння прямої знаходимо, що при $\tau \rightarrow 0$ $\left(\frac{dm_{H_2S}}{d\tau} \right)_{\max} \approx 0,001 \text{ кг/с}$. Тоді

$$k = 0,001 / 46,05 \cdot 1,15 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$$

Перевірку адекватності моделі здійснювали за допомогою t-критерію. Оскільки $t < t(0,95; 3)$, то модель є адекватною і її можна використовувати для визначення швидкості поглинання гідрогенсульфіду сорбентом на основі бентонітових глин, модифікованих ферум(III) хлоридом, залежно від наявної питомої поверхні поглинача

Визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії

Другий етап поглинання відбувається у внутрішньодифузійній області, у якій швидкість внутрішньої дифузії є значно меншою від швидкості гетерогенного процесу. Разом з тим можна передбачити пошарову хемосорбцію гідрогенсульфіду, враховуючи високу активність ферумвмісного комплексу. Математично його можна описати за допомогою другого закону Фіка у сферичній системі координат з граничними умовами першого роду. Для цього випадку хемосорбції концентрація на поверхні частинки відповідає концентрації в об'ємі газової фази C_{H_2S} , тому цей випадок граничних умов відноситься до першого роду [15].

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial \tau} = D^* \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right), 0 \leq r \leq R \\ C(r = R, \tau) = C_{H_2S} \\ C(r, \tau = 0) = 0 \\ \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \end{cases} \quad (11)$$

де C – концентрація гідрогенсульфіду у порах в будь-який момент часу τ на будь-якій відстані від зовнішньої поверхні частинки, кг/м^3 ; τ – час, с; D^* – коефіцієнт внутрішньої дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; r – біжучий радіус, м; R – радіус частинки, що в нашому випадку становить $0,75 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

Розв'язок системи подаємо для середнього значення концентрації H_2S у твердій частинці сорбенту [15]:

$$\frac{\bar{C}}{C_{нас.}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} \cdot e^{-\pi^2 n^2 \frac{D^* \tau}{R^2}}, \quad (12)$$

де \bar{C} – середня концентрація гідроген сульфїду у порах, $кг/м^3$; $C_{нас.}$ – концентрація гідроген сульфїду в адсорбенті у момент його насичення, $кг/м^3$.

При високих значеннях τ членами $n \geq 2$ можна знехтувати, залишивши лише перший член (область регулярного режиму). Після логарифмування виразу (12) для $n = 1$ отримаємо:

$$\ln\left(1 - \frac{\bar{C}}{C_{нас.}}\right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \pi^2 \frac{D^* \tau}{R^2} \quad (13)$$

Для визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії D^* експериментальні дані представили у вигляді графічної залежності $\ln\left(1 - \frac{\bar{C}}{C_{нас.}}\right) = f(\tau)$ (рис. 2).

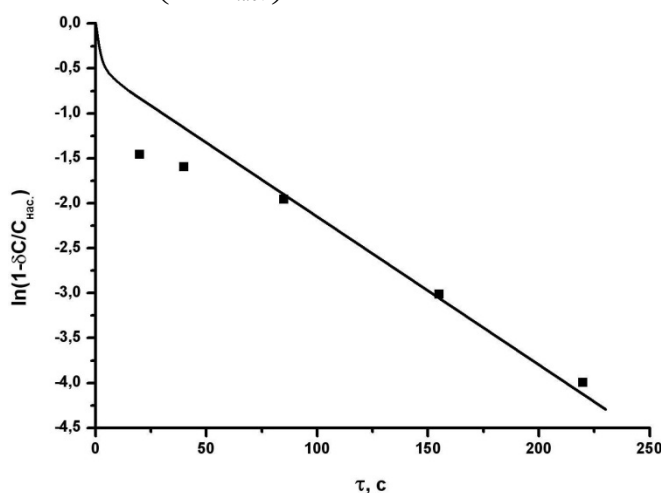


Рисунок 2 – Залежність $\ln\left(1 - \frac{\bar{C}}{C_{нас.}}\right) = f(\tau)$ для визначення коефіцієнта внутрішньої дифузії

Отримані точки апроксимували прямою лінією. Коефіцієнт дифузії (D^*) визначали за тангенсом кута нахилу прямої до осі абсцис:

$$\operatorname{tg} \alpha = 0,0165 = \pi^2 \frac{D^*}{R^2}; \quad D^* = 9,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 / \text{с}.$$

Перевірку адекватності моделі здійснювали, як і в попередньому випадку, за допомогою t-критерію. Оскільки $t < t(0,95; 4)$, то модель є адекватною і її можна використовувати для визначення швидкості поглинання гідроген сульфїду сорбентом на основі бентонітових глин, модифікованих ферум(III) хлоридом, залежно від часу.

Висновки. Запропонована математична модель дає змогу встановити час до повного насичення сорбенту, що, у свою чергу, дає змогу вибрати оптимальні умови для процесу очищення газових викидів від гідрогенсульфїду синтезованим сорбційним матеріалом.

Список літератури

1. Jiang J.-Q. Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance / Jia-Qian Jiang, Zhi-qiang Zeng // Chemosphere. – 2003. – № 53. – P. 53–62.
2. Adib F. Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Nitrogen-Containing Activated Carbons/ Adib F., Bagreev A., Bandosz T.J.// Langmuir. – 2000. – № 16. – p. 1980-1986.

3. Bahranowski K. Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts / K. Bahranowski, A. Kielski, E.M. Serwicka, E. Wisla-Walsh, K. Wodnicka // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2000. – № 41. – P. 201-215.
4. Dorado F. Copper ion-exchanged and impregnated Fe-pillared clays. Study of the influence of the synthesis conditions on the activity for the selective catalytic reduction of NO with C₃H₆ / Fernando Dorado, Antonio de Lucas, Prado B. Garcia, Amaya Romero, Jose?L. Valverde // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – № 305. – P. 189–196.
5. Altunlu M. Effect of OH⁻/Al³⁺ and Al³⁺/clay ratios on the adsorption properties of Al-pillared bentonites / Mujde Altunlu, Saadet Yapar // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2007. – № 306. – P. 88–94.
6. Nguyen-Thanh D. Effect of Transition-Metal Cations on the Adsorption of H₂S in Modified Pillared Clays/ Danh Nguyen-Thanh, Teresa J Badosz // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – №107. – P. 5812-5817.
7. Zhu H. Controlled Doping of Transition Metal Cations in Alumina Pillared Clays/ Zhu H.Y., Zhu Z.H., Lu G.Q.// *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – №104. – p. 5674-5680.
8. Ayari F. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent / F. Ayari, E. Srasra, M. Trabelsi-Ayadi // *Desalination*. – 2005. – № 185. - P. 391–397.
9. Sandeep R. C. Industrial applications of acid-treated clays as catalysts / Sandeep R. Chitnis, Man Mohan Sharma // *Reactive & Functional Polymers*. – 1997. – № 32. – P. 93-115
10. Приходько Р. В. Приготування та властивості каталізаторів на основі синтетичних глин: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Приходько Р.В. – НТУУ “Київський політехнічний інститут”, К., 2002. — 191 с.
11. Lenarda M. Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions/ M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, E. Moretti, P. Riello // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – № 311. – P. 537-543.
12. Nguyen-Thanh D. Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron/ Nguyen-Thanh D., Block K., Badosz T.J.// *Chemosphere*. – 2005. – № 59. – p. 343-353.
13. Даценко, Н.М. Литолого-минералогическая характеристика глинистых пород Язовского серного месторождения / Н.М. Даценко, Д.Б. Кузьма. – Львов, 1988. – 33 с. – Деп. в УкрНИИТИ 22.06.1988, № 1584 – Ук88.
14. Степова К.В. Механізм та математична модель хемосорбції сірководню на модифікованому бентоніті / К.В. Степова, І.О. Мовчан // *Екологічна безпека*. – 2012 (13). – № 1. – С. 85-89.
15. Лыков А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.

References

1. Jiang J.-Q. Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance / Jia-Qian Jiang, Zhi-qiang Zeng // *Chemosphere*. – 2003. – № 53. – P. 53–62.
2. Adib F. Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Nitrogen-Containing Activated Carbons/ Adib F., Bagreev A., Badosz T.J.// *Langmuir*. – 2000. – № 16. – p. 1980-1986.
3. Bahranowski K. Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts / K. Bahranowski, A. Kielski, E.M. Serwicka, E. Wisla-Walsh, K. Wodnicka // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2000. – № 41. – P. 201-215.
4. Dorado F. Copper ion-exchanged and impregnated Fe-pillared clays. Study of the influence of the synthesis conditions on the activity for the selective catalytic reduction of NO with C₃H₆ / Fernando Dorado, Antonio de Lucas, Prado B. Garcia, Amaya Romero, Jose?L. Valverde // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – № 305. – P. 189–196.

5. Altunlu M. Effect of OH⁻/Al³⁺ and Al³⁺/clay ratios on the adsorption properties of Al-pillared bentonites / Mujde Altunlu, Saadet Yapar // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2007. – № 306. – P. 88–94.
6. Nguyen-Thanh D. Effect of Transition-Metal Cations on the Adsorption of H₂S in Modified Pillared Clays/ Danh Nguyen-Thanh, Teresa J Bandosz // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – №107. – P. 5812-5817.
7. Zhu H. Controlled Doping of Transition Metal Cations in Alumina Pillared Clays/ Zhu H.Y., Zhu Z.H., Lu G.Q.// *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – №104. – p. 5674-5680.
8. Ayari F. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent / F. Ayari, E. Srasra, M. Trabelsi-Ayadi // *Desalination*. – 2005. – № 185. – P. 391–397.
9. Sandeep R. C. Industrial applications of acid-treated clays as catalysts / Sandeep R. Chitnis, Man Mohan Sharma // *Reactive & Functional Polymers*. – 1997. – № 32. – P. 93-115
10. Prihod'ko, R.V. (2002). "Preparation and properties of catalysts based on synthetic clays" Thesis for Cand.Sc. (Engineering). 05.17.01, National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine.
11. Lenarda M. Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions/ M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, E. Moretti, P. Riello // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – № 311. – P. 537-543.
12. Nguyen-Thanh D. Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron/ Nguyen-Thanh D., Block K., Bandosz T.J.// *Chemosphere*. – 2005. – № 59. – p. 343-353.
13. Datsenko, N. and Kuzma, D. (1988), *Litologo-mineralogicheskaya kharakteristika glinistykh porod Yazovskogo sernogo mestorozhdeniya* [Lithologic-and-mineralogical characteristics of Yaziv sulfur deposit clay], Deposited in UkrNIINTI. 1584, Yk88.
14. Stepova, K.V., Movchan, I.O. (2012), "Mechanism and mathematical model of hydrogen sulfide chemisorption on modified bentonite", *Ecological safety*, vol. 1, no. 13, pp. 85-89.
15. Lykov, A.V. (1967), *Teoriya teploprovodnosti* [Theory of thermal conduction], Vyshaya shkola, Moscow, Russia.

