

На правах рукописи

БЕЛЯЕВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**ОКИСЛЕНИЕ ОЗОНОМ СЕРОВОДОРОДА НА СОРБЕНТАХ-
КАТАЛИЗАТОРАХ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
АСПЕКТЫ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2011

Работа выполнена на кафедре физической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Александров Юрий Арсентьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, гл. н. с. Разумовский Станислав Дмитриевич
(Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН)

доктор химических наук, профессор Яблоков Вениамин Александрович
(Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет)

Ведущая организация:

Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева

Защита состоится «26» мая в 10 часов
на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан « » 2011 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета,

доктор химических наук, профессор

Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Ежегодно в мире с ростом промышленности и численности населения Земли растет уровень выбросов различных газообразных соединений в атмосферу. Загрязнение окружающей воздушной среды вредными веществами представляет серьезную опасность для всего живого на Земле. Загрязнения воздуха отрицательно сказываются на химическом составе атмосферы, в частности состоянии озонового слоя, предохраняющего все живое от вредного ультрафиолетового излучения. Одним из таких соединений, является сероводород, образующийся в результате гниения биомассы, использования и переработки нефтегазового сырья, деятельности ряда химических производств. Сероводород обладает высокой токсичностью. В соответствии с СН 245-71 и ГОСТ 12.1.007-76 ПДК в воздухе рабочей и жилой зон составляет 10 и 0.008 мг/м³ соответственно. Поэтому предотвращение эмиссии сероводорода в окружающую среду с концентрацией, превышающей ПДК, актуально.

Перспективным способом быстрой очистки воздуха от сероводорода является гетерогенное окисление его озоном в присутствии эффективных сорбентов-катализаторов (СК). Использование озона в каталитической очистке загрязненного сероводородом воздуха позволяет проводить глубокую и быструю очистку от сероводорода при сравнительно низкой температуре 25°C. Озон – экологически чистый окислитель, который имеет высокую реакционную способность в реакциях с неорганическими и органическими соединениями, что является преимуществом для проведения реакций окисления при низких температурах.

В связи с вышесказанным разработана эффективных СК для глубокой окислительной деструкции сероводорода озоном и изучение закономерностей данного процесса является актуальной задачей.

Целью данной диссертационной работы явилось исследование в качестве сорбента-катализатора окислительной деструкции сероводорода озоном керамического материала «ХИПЕК» алюмосиликатной природы.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- установлен стехиометрический расход озона на окисление одной молекулы сероводорода;
- изучены кинетические закономерности каталитического окисления сероводорода озоном в присутствии алюмосиликатных сорбентов-катализаторов (влияние на скорость реакции газофазных концентраций сероводорода и озона, дисперсности сорбентов-катализаторов, температуры);

- найден режим термической регенерации дезактивированных сорбентов-катализаторов;
- исследована эффективность удаления сероводорода из модельных воздушных смесей.

Научная новизна работы. Предложена и исследована в качестве эффективного СК окислительной деструкции сероводорода озоном синтетическая керамика «ХИПЕК» алюмосиликатной природы.

Исследованы стехиометрия и кинетические закономерности окисления сероводорода озоном в присутствии алюмосиликатных СК.

Показан химический прием снижения предела обнаружения сероводорода при его спектрофотометрическом определении. За счет детектирования озона расходуемого на полное окисление сероводорода в присутствии СК минимально определяемая концентрация сероводорода в 6 раз ниже его минимально определяемой концентрации при прямой регистрации.

Практическая значимость результатов работы. В результате проведенной работы получены экспериментальные данные, которые можно положить в основу способа решения актуальной научно-прикладной проблемы, имеющей важное экологическое значение, – очистки воздуха от примеси сероводорода до концентраций, не превышающих значения ПДК. Предлагаемый способ глубокой очистки воздушной среды от примеси сероводорода можно применять на предприятиях по переработке серосодержащего сырья, предприятиях пищевой промышленности, станций аэрации, деятельность которых сопровождается риском эмиссии сероводорода в окружающую среду с концентрацией превышающей значения ПДК.

На основании полученных кинетических и стехиометрических закономерностей, предложено применение алюмосиликатных СК в качестве гетерогенно-каталитических приставок озонометрического определения сероводорода в системе проточно-инжекционного анализа.

Апробация работы. Основные материалы диссертации представлены на 2 региональных и 1 международной конференциях по актуальным проблемам химической науки, практики и образования, промышленной и экологической безопасности, новым химическим материалам и технологиям: Пятнадцатой Нижегородской сессии молодых ученых (технические науки). 15-19 февраля 2010 г.; Тринадцатой конференции молодых учёных-химиков Нижегородской области. 12-14 мая 2010 г.; Десятой международной научно-практической конференции «Исследование разработка и применение высоких технологий в промышленности». С.-Петербург, 9-11 декабря 2010.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 5 научных работах, в том числе 2 статьях в центральных журналах, рекомендованных ВАК: Журнал прикладной химии, Вестник ННГУ.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 113 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы. Работа содержит 4 таблицы и 23 рисунка. Список литературы включает 245 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновываются выбор темы, её актуальность, определена цель и задачи.

В **первой главе** рассматриваются общие физические и химические свойства сероводорода и озона, способы очистки газов от сероводорода. В заключение первой главы приводятся области применения озона в очистке газовых выбросов.

Во **второй главе** даны основные характеристики объектов исследований, представлены лабораторные установки, описаны методики исследования окисления сероводорода, синтеза и изучения СК.

Для исследования процесса гетерогенного окисления сероводорода озоном использовали алюмосиликатный СК «ХИПЕК», разработанный в лаборатории кинетики НИИ Химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского. Искусственные смеси сероводорода готовили на основе сухого воздуха. Озон получали, пропуская сухой кислород (воздух) через зону барьерного разряда озонатора.

Окисление сероводорода озоном проводили в проточной установке, изображенной на рис. 1. Для изучения окисления сероводорода озоном использовали импульсный ввод реагента. Эксперимент выполняли следующим образом: озонированный поток воздуха или кислорода на выходе из озонатора **6** перед термостатируемым реактором **18** непрерывно смешивали с потоком воздуха из баллона **1**, несущим импульс сероводорода в воздухе из баллона **7**. После прохождения слоя СК в трубчатом реакторе из молибденового стекла смесь попадала в спектрофотометрическую кювету **20**, вмонтированную в спектрофотометр «СФ-46», где измеряли концентрацию озона в импульсе с сероводородом. Определение озона вели на длине волны 254 нм. Спектрофотометр при помощи USB-кабеля через высокоточный цифровой мультиметр VC 86C соединялся с компьютером. Получаемый с фотодетектора аналитический сигнал интегрировался в среду Microsoft Office Excel 2007, где преобразовывался в оптическую плотность по формуле **1**:

$$D = \lg \frac{U_0 - U_t}{U - U_t} \quad (1),$$

где D – оптическая плотность, U_0 – напряжение тока на фотодетекторе при продувке кюветы чистым воздухом, U_t – напряжение темного тока фотодетектора, U – текущее напряжение тока фотодетектора. Минимальный интервал передачи напряжения на компьютер составил 1 секунду.

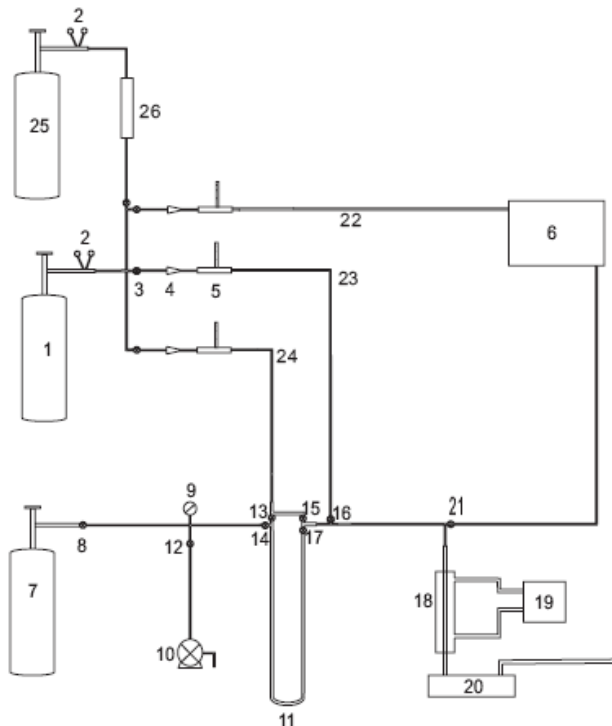


Рис. 1. Схема установки окисления сероводорода озоном: баллон с сухим воздухом (1), газовый редуктор (2), запорные краны из нержавеющей стали (3, 8), вентили тонкой регулировки расхода газа (4), газовые расходомеры (5), озонатор (6), баллон со смесью H_2S в воздухе (7), вакуумметр ВТИ с классом точности 0.6 (9), форвакуумный насос 2НВР-5ДМ(10), камера напуска (11), фторопластовые краны (12-17, 21), реактор (18), термостат (19), спектрофотометрическая кювета (20), газовая линия в которой синтезируется озон (22), линия газа разбавителя (23), линия воздуха несущая импульс сероводорода (24), баллон с кислородом (25), осушительные колонки с молекулярными ситами и пятиокисью фосфора (26).

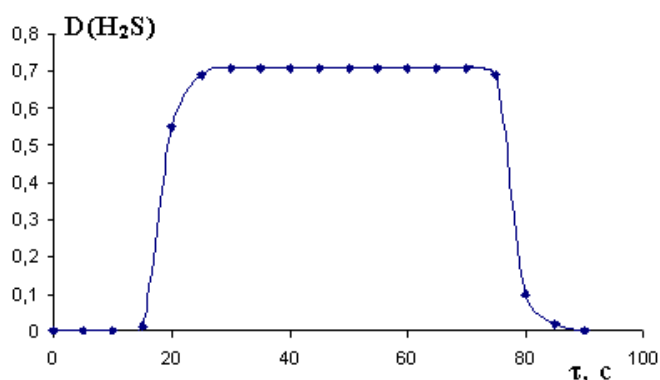
Известное количество сероводорода, в воздушную линию вводили следующим образом: при закрытых кранах 13,17 и открытых 12,14 из камеры напуска 11 производили откачку воздуха по образцовому вакуумметру 9. Далее из баллона 7 напускали смесь сероводорода в воздухе до атмосферного давления. После этого краны 12,14 закрывали. Подачу сероводорода в реактор осуществляли, открывая краны 13,17 и закрывая 15. Воздух с обходного канала, через камеру напуска 11, переносил сероводород на вход в реактор, где он смешивался с озон-воздушной или озон-кислородной смесью (ОКС). Концентрацию сероводорода в импульсе регулировали, изменяя объемные скорости подачи воздуха в газовых линиях 23 и 24, тем самым в разной степени разбавляя его газом-носителем.

За величину скорости окисления сероводорода принимали скорость расхода озона, которую рассчитывали по формуле 2:

$$r = \frac{F \cdot y}{m} \quad (2),$$

где r – скорость расхода озона (моль/(г·мин)), F – мольная скорость подачи озона (моль/мин), y – степень превращения озона в импульсе за время контакта с СК, m – масса СК (г). В кинетических экспериментах исследовали влияние концентраций озона и сероводорода, температуры и дисперсности используемых фракций СК на скорость окисления сероводорода. Скорость расхода озона рассчитывали в средней части импульса, кроме зон переднего и заднего фронта (для избегания граничных эффектов). Для этого нужно знать, что в своей средней части импульс не размывается и реальная концентрация сероводорода равна расчетной, чтобы скорость расхода озона точно относить к известной концентрации сероводорода.

Импульс представлял собой вставку предельно малой дисперсии смеси сероводород/воздух в поток газа-носителя (воздуха) и имел прямоугольную форму. Прямоугольную форму установили, определяя концентрацию сероводорода по поглощению света с длиной волны 213 нм при пропускании импульса в потоке газа-носителя через спектрофотометрическую кювету в условиях кинетического и др. экспериментов. Типовая развертка оптической плотности сероводорода $D(H_2S)$



в импульсе при его продувке через кювету имеет вид, изображенный на рис.2.

Рис. 2. Профиль импульса сероводорода в потоке газа-носителя.

Изучение окисления сероводорода проводили в присутствии СК синтезированного из компонентов, взятых в соотношении, приведенном в табл. 1.

Таблица 1.

Состав исходных компонентов для синтеза базового СК.

| Шихта – 100% | | | Связующий раствор – 100% | |
|------------------|----------------|---------------|--|-----------------------------|
| Глина, масс.% | CaO, масс.% | Al, масс.% | Высоко-модульное жидкое стекло (ВМЖС), масс.% | H ₂ O, масс.% |
| 92.4 | 1.9 | 5.7 | 72.7 | 27.3 |

Исследование термической регенерации дезактивированных СК проводилось путем их прогрева в потоке воздуха в диапазоне температур 100-350°C.

Используемый СК исследовали методами термогравиметрии, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

В третьей главе представлены результаты исследования стехиометрии, кинетики окисления сероводорода и регенерации дезактивированных СК. В заключение главы приводится изучение состава СК методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

В эксперименте по исследованию стехиометрии реакции получали зависимость убыли озона на выходе из реактора от массы СК в реакторе, при подаче одного и того же количества сероводорода. В ходе опыта увеличивали массу СК, пока величина расхода озона перестанет увеличиваться, что говорит о полной конверсии сероводорода. Зная количество сероводорода в импульсе и количество израсходованного озона, находили стехиометрический коэффициент расхода озона в реакции с сероводородом. Условия эксперимента по установлению стехиометрии взаимодействия озона с сероводородом были следующими: скорость ОКС 100 мл/мин, скорость потока воздуха несущего импульс сероводорода 100 мл/мин, температура эксперимента составила $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Эксперимент проводили в условиях 4.5-кратного избытка озона. На рис. 3 изображен график зависимости профиля оптической плотности озона $D(\text{O}_3)$ в импульсе с сероводородом на выходе из реактора от массы СК.

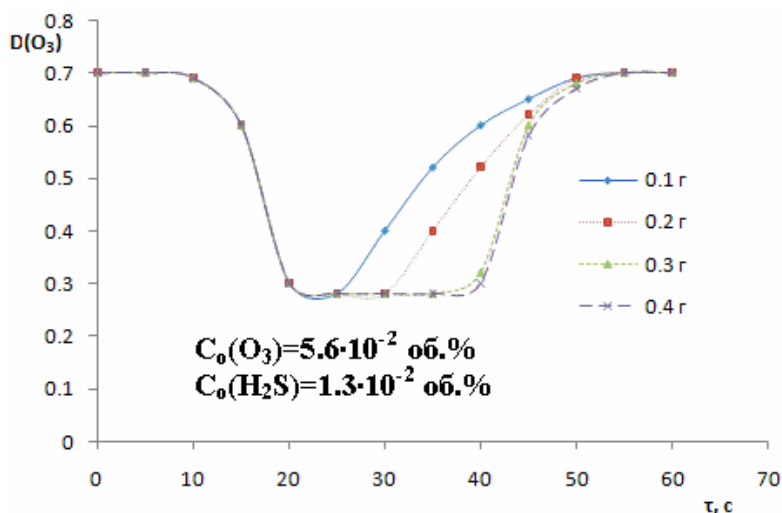


Рис. 3. Зависимость профиля оптической плотности озона на выходе из реактора в импульсе с сероводородом от массы СК (г) в реакторе.

Постоянный расход озона фиксировался после введения 0.3 г СК (0.5–1.0 мм). Установлено, что на окисление одной молекулы сероводорода вовлекается 2.3 молекулы озона. Таким образом, брутто-схема реакции имеет вид 3:



где Z – активный центр поверхности СК, P – продукты реакции. Вышеприведенное уравнение расхода озона говорит о сложности механизма реакции. Видимо не весь кислород из молекулы озона входит в состав серосодержащих продуктов. Предположительно в состав продуктов окисления сероводорода входит

молекулярный кислород, выделяющийся в ходе активного вовлечения озона во взаимодействие с высокореакционными интермедиатами процесса. Гомогенный озонлиз сероводорода идет по цепному механизму с участием радикалов, следовательно, можно предположить, что и окисление на поверхности алюмосиликатного СК идет тоже с участием радикалов. Образующаяся радикальная частица реагирует с молекулой озона с образованием молекулы кислорода и регенерацией нового радикала, вовлекающего в процесс следующую молекулу озона. Вышесказанное определяет перерасход озона на окисление одной молекулы сероводорода по сравнению с гомогенным режимом – на окисление молекулы сероводорода вовлекается одна молекула озона с образованием молекулы оксида серы IV и молекулы воды.

При изучении кинетики окисления сероводорода показано, что активность СК падает, о чем судили по профилю оптической плотности озона $D(O_3)$ от импульса к импульсу (рис. 4).

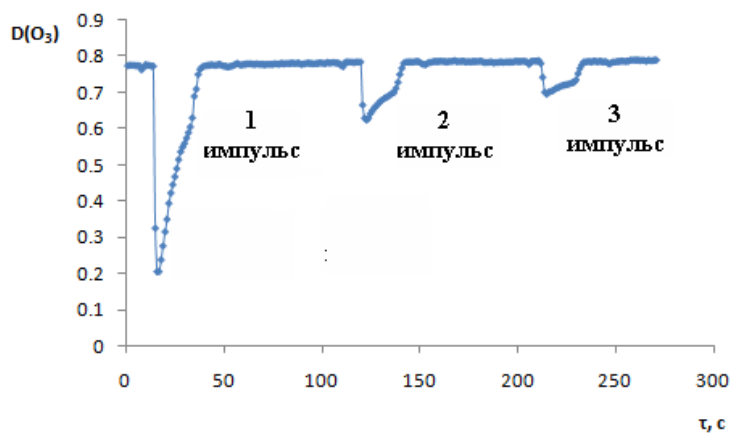


Рис. 4. Оптическая плотность озона в зоне 1, 2 и 3 импульса.

Плавное падение скорости расхода озона устанавливалось с 2–3 импульса и в течение импульса изменялось незначительно. Снижение активности СК можно объяснить тем, что активные центры поверхности прочно связываются с продуктами реакции. Изучение влияния концентраций реагентов и температуры на скорость окисления сероводорода проводили в присутствии СК массой 60 мг (0.7–1.0 мм). В ходе эксперимента измеряли среднюю скорость расхода озона при степени превращения, не превышающей 10%. Время контакта во всех кинетических экспериментах составило $3.7 \cdot 10^{-3}$ с. Для изучения кинетического порядка по озону его начальную концентрацию на входе в реактор изменяли от 1.4 до $2.1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, тогда как концентрация сероводорода составляла $6.7 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В случае с сероводородом его начальную концентрацию изменяли от 2.2 до $4.7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, тогда как концентрация озона составляла $1.7 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Установлено, что при введении 1-го импульса кинетические кривые расхода озона не зависят от его концентрации в газовой фазе, т.е. реакция протекает с нулевым порядком по озону. В процессе дезактивации поверхности СК скорость

расхода озона начинает зависеть от его концентрации в газовой фазе, и порядок по озону увеличивается от нулевого до первого. На частично дезактивированной поверхности СК реакция протекает с первым кинетическим порядком по озону относительно его концентрации в газовой фазе, что графически показано на рис. 5.

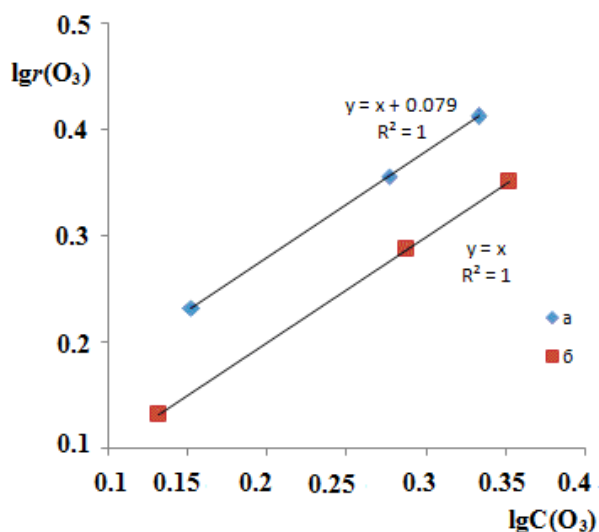
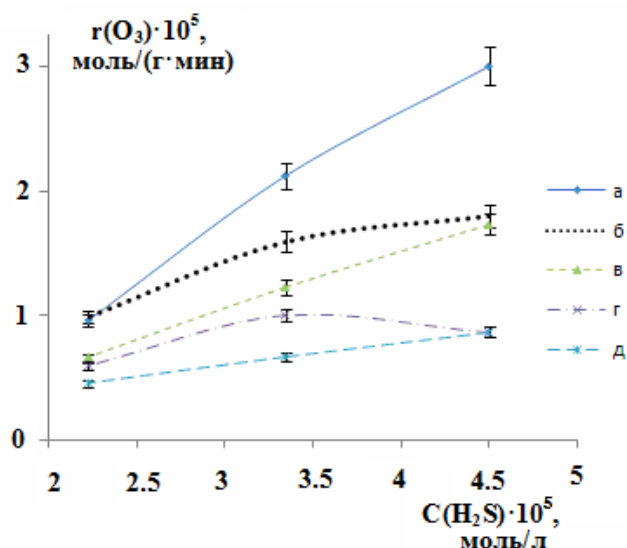


Рис. 5. Зависимость скорости расхода озона от его концентрации в газовой фазе (*а* – второй импульс, *б* – третий импульс).

Рис. 6. Зависимость скорости расхода озона от газофазной концентрации сероводорода в 1 (*а*), 2 (*б*), 3 (*в*), 4 (*г*) и 5 (*д*) импульсах.



Наклон графика зависимости скорости расхода озона от концентрации сероводорода в газовой фазе (рис. 6) с увеличением количества пропущенного сероводорода уменьшается. Кинетический порядок по сероводороду уменьшается от 1.5 до 1. Данный факт можно объяснить уменьшением доли активной поверхности СК и, следовательно, увеличением степени заполнения активной поверхности сероводородом, вследствие чего изменяется характер зависимости поверхностной концентрации сероводорода от объемной. По мере заполнения поверхности СК продуктами реакции, в процесс включаются менее активные центры, что влияет на механизм и скорость реакции. Не исключено влияние на механизм реакции продуктов реакции, накопившихся в ходе конверсии предыдущих порций сероводорода.

Температурная зависимость скорости изучена в интервале температур от 25 до 55°C. Температурную зависимость скорости реакции изучали при концентрациях озона и сероводорода, равных $2.3 \cdot 10^{-5}$ и $3.1 \cdot 10^{-5}$ моль/л

соответственно. Зависимость скорости расхода от температуры по данным 3 импульса представлена на рис. 7.

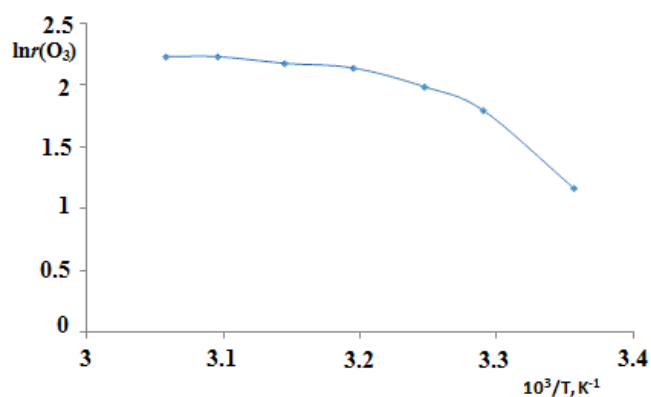


Рис. 7. Зависимость скорости расхода озона от температуры.

На графике температурной зависимости скорости реакции видно, что график зависимости скорости от температуры не линеен. В диапазоне 35–55°C скорость расхода озона практически не зависит от температуры. В предположении того, что расход озона тормозится внешней диффузией, было проверено наличие внешне-диффузионного торможения в диапазоне температур 25–55°C. Были поставлены эксперименты по влиянию линейной скорости потока на скорость расхода озона, при неизменном времени контакта и одинаковой навеске СК. Линейную скорость варьировали изменением диаметра реактора. Эксперимент проводили в трубчатых реакторах диаметром 4.5 и 5.5 мм. Кинетические кривые расхода озона в реакторах разного диаметра (рис. 8) практически не различаются.

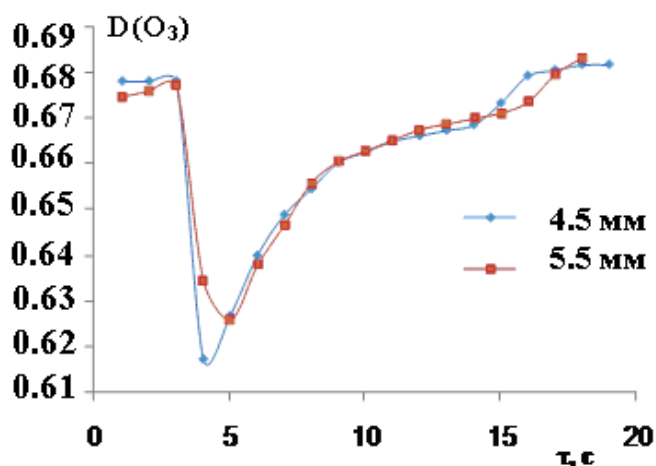


Рис. 8. Кинетические кривые расхода озона в реакции окисления сероводорода в реакторах разного диаметра при температуре 55°C.

Это говорит о том, что внешняя диффузия реагентов не лимитирует скорость расхода озона. Независимость скорости расхода озона от температуры можно объяснить тем, что в ходе реакции поверхность заметно расходуется и, следовательно, уменьшается площадь поверхности, на которой протекает гетерогенная реакция. В виду того, что в данных условия происходит необратимое заполнение поверхности продуктами, предложено, что скорость реакции лимитируется площадью активной поверхности. Кроме того, следует отметить, что при первой посадке импульса сероводорода, когда активность СК высокая, скорость реакции зависит от концентраций озона и сероводорода с кинетическими порядками равными 0 и 1.5 соответственно, что ещё раз подтверждает отсутствие внешне-диффузионного торможения, т.к. внешний

массоперенос вещества описывается дифференциальными уравнениями первого порядка. На основании чего следует, что зависимость скорости реакции гетерогенного окисления сероводорода от температуры нужно изучать при низких степенях заполнения поверхности СК продуктами реакции, когда степень заполнения поверхности не превышает 1%, т.е. в области Генри.

Установлено влияние гранулометрического состава фракций СК на скорость реакции. На рис. 9 представлены кинетические кривые расхода озона в присутствии СК фракций 0.25–0.5 мм, 0.5–0.7 мм и 0.7–1.0 мм. $C(H_2S)=5 \cdot 10^{-2}$ об.%, $C(O_3)=1.5 \cdot 10^{-1}$ об.%.

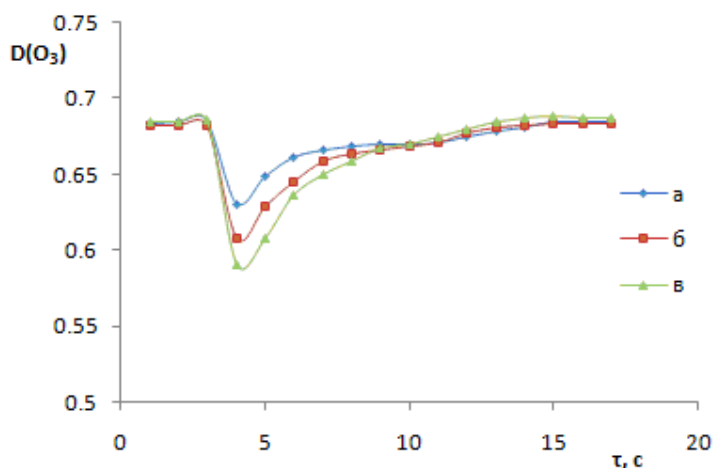


Рис. 9. Кинетические кривые расхода озона в импульсе в присутствии СК одинаковой массы (40 мг), но разных фракций: *а*) 0.25–0.5 мм, *б*) 0.5–0.7 мм, *в*) 0.7–1.0 мм.

Из рисунка видно, что скорость расхода озона на СК более крупных фракций превосходит таковую на СК более мелких фракций. На рис. 10 представлены графики зависимости расхода озона $\Delta D(O_3)$ от величины обратной диаметру гранул d^{-1} , во временных точках с 4 по 10 секунду (точки *а–ж* соответственно) кинетических кривых, изображенных на рис. 9. Из рисунка видно нетривиальное поведение графика зависимости $\Delta D(O_3)$ от d^{-1} , тогда как в таких случаях должна наблюдаться зависимость с графиком, выходящим из начала координат.

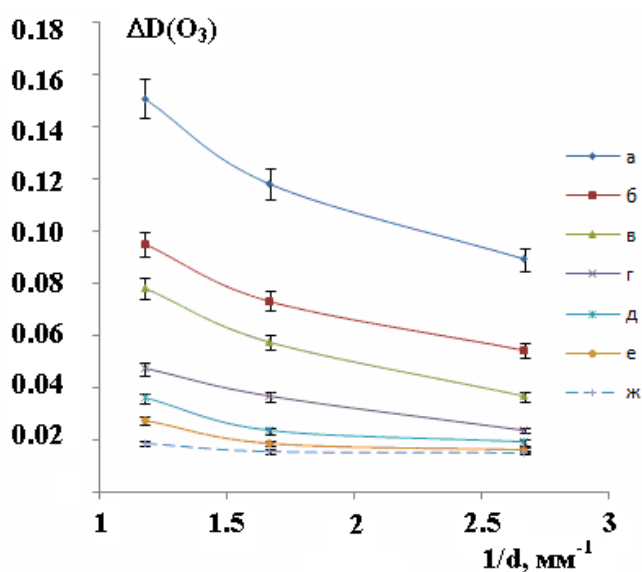


Рис. 10. Зависимость расхода озона $\Delta D(O_3)$ от величины обратной диаметру гранул СК $1/d, \text{мм}^{-1}$.

Полученный результат не соответствует ожидаемому: чем меньше фракция СК, тем больше скорость расхода озона, т.к. площадь поверхности больше у навески меньшей фракции. Это можно объяснить тем, что в случае навески зерен меньшей фракции осуществляется более плотная упаковка слоя СК в реакторе, вследствие чего

уменьшается время контакта газовой смеси с каталитическим слоем, вклад которого в уменьшение скорости реакции выше вклада увеличенной площади поверхности в ускорение реакции.

Активность дезактивирующихся СК и катализаторов во времени экспонирования в потоке уменьшается по экспоненциальному закону и имеет следующее алгебраическое выражение 4:

$$\ln A = \ln A_0 - b \cdot t \quad (4),$$

где A – текущая активность СК, A_0 – начальная активность СК, b – некоторый эмпирический параметр отравления, t – время экспонирования СК в реакционном потоке. Данное уравнение справедливо для однородной поверхности катализатора. За активность СК принимали скорость расхода озона (моль/(г·мин)). На рис. 11 изображено изменение активности СК в течение времени экспонирования в присутствии СК разного гранулометрического состава.

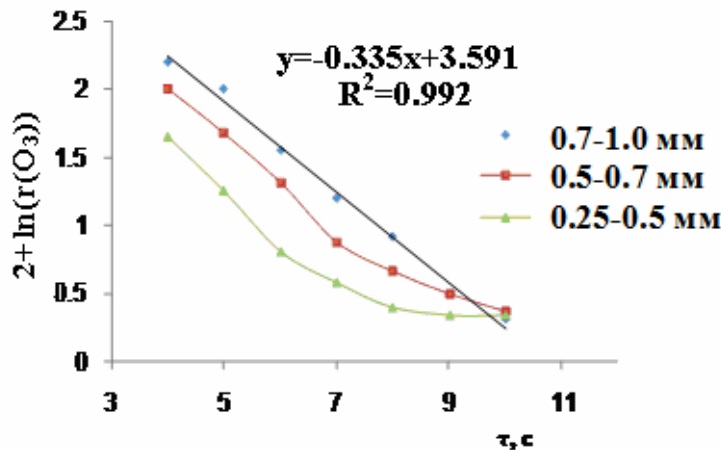


Рис. 11. Зависимость скорости расхода озона $\ln(r(\text{O}_3))$ от времени экспонирования СК $\tau, \text{с}$.

Из рисунка видно, что логарифмическая зависимость активности СК спрямляется только для фракции 0.7–1.0 мм. Предположительно

поверхность СК меньших фракций, не однородна по составу активных центров. Тогда были продифференцированы кинетические кривые расхода озона во временных точках с 4 по 10 секунду графика на рисунке 9. Полученные данные представлены в координатах зависимости $\ln(-dA/dt)$ от $\ln A$ и изображены на рисунке 12.

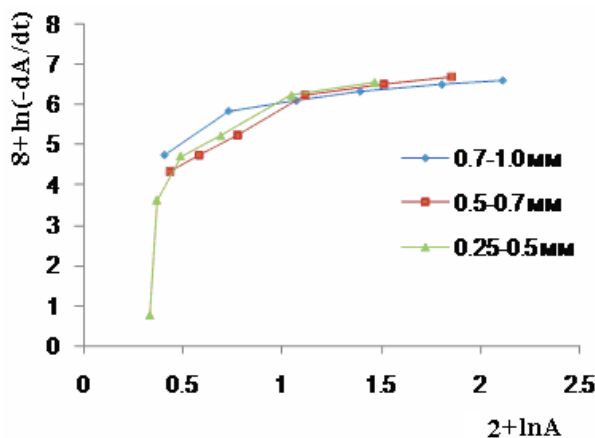


Рис. 12. Зависимость скорости отравления $\ln(-dA/dt)$ СК от его текущей активности $\ln A$.

Из рисунка видно, что график зависимости скорости отравления $\ln(-dA/dt)$ СК от активности $\ln A$ в присутствии фракций СК 0.5–0.7 и 0.25–0.5 мм имеет ярко выраженные

точки перегиба, с линейной зависимостью скоростей отравления между ними. На основании чего, можно сделать вывод, что в точках перегиба графика происходит смена активных центров и соответственно механизма реакции. В случае использования СК фракции 0.7–1.0 мм этого практически не наблюдается, видимо вследствие того, что площадь поверхности доступной для реакционной части потока превышает таковую в случае использования меньших фракций СК. При таком условии проведения реакции количество однотипных реакционных центров на поверхности навески фракции 0.7–1.0 мм превышает данное количество на поверхности СК меньших фракций, в результате реакция на наиболее активных центрах навесок крупной фракции протекает в течение более длительного времени. Данную закономерность можно объяснить тем, что при загрузке высокодисперсных СК в реактор наблюдается уплотнение упаковки СК, в результате чего центральная часть каталитического слоя по поперечному сечению реактора практически не используется и поток газа протекает по пристеночному пространству. Тем самым можно сделать вывод, что процесс окисления сероводорода в данных условиях осложнен нестандартным аэродинамическим профилем потока, а именно неравномерным прохождением потока газа через каталитический слой. На основании чего было сделано заключение о том, что подобный эксперимент нужно проводить в отсутствие подобных осложнений или в безградиентном реакторе.

Регенерацию дезактивированного СК проводили, прогревая его в потоке воздуха. Для исследования процесса регенерации использовали навеску СК (1.0–1.5 мм) массой 1 г. Предварительно в присутствии этой навески СК проводили окисление сероводорода озоном ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). Начальные концентрации сероводорода и озона в импульсе после смешения на входе в реактор составляли $4.46 \cdot 10^{-6}$ и $2.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно. До заметного падения активности СК через него пропустили 1 мг сероводорода. Дезактивированный СК последовательно прогревали в потоке воздуха при температурах 100, 140, 220 и 330°C в течении 10 мин при скорости продувки воздуха 300 мл/мин. После прогрева при заданной температуре проводили испытание активности СК таким же образом как и процесс отравления. На рис. 13 представлена разность оптических плотностей озона в импульсе с сероводородом на входе и на выходе из реактора с СК.

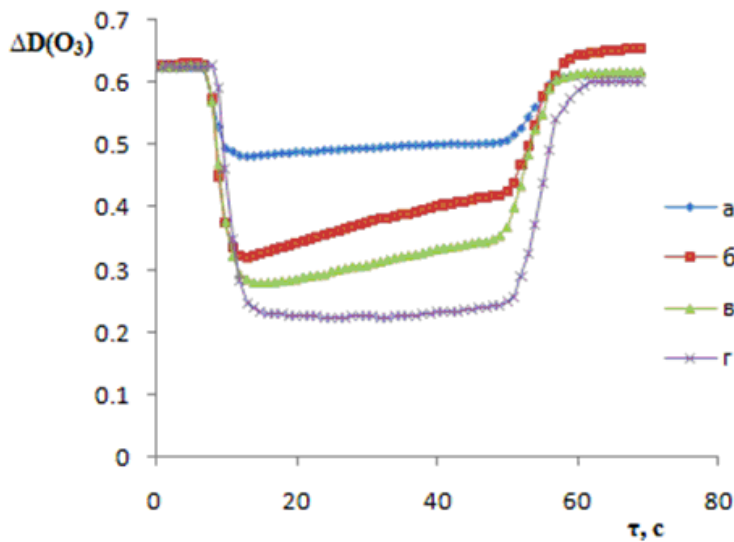


Рис. 13. Зависимость расхода озона в импульсе в присутствии СК после пропускания 1 мг H_2S (а) и после прогрева в потоке воздуха при 140 (б), 220 (в) и 330°C (г).

Предварительно показано, что прогревание при температуре 100°C не восстанавливает

активность СК в реакции окисления сероводорода озоном. Из рисунка видно, что активность СК начинает восстанавливаться после его прогрева при температурах свыше 100°C, а именно начиная с температуры 140°C и полностью восстанавливается при температуре выше 300°C. Происходит термическая десорбция продуктов окисления сероводорода, прочно связанных с поверхностью алюмосиликатного СК. В литературе известно, что в присутствии воздуха при температурах 250–260°C происходит активное горение серы. При температуре 350°C начинается заметное парообразование серы. Пиролиз сульфатов и диспропорционирование сульфитов металлов начинается при температурах 700 и 400°C соответственно. Также известно, что серная кислота начинает заметно испаряться с частичным разложением при температурах 294–340°C. Начало восстановления активности СК при температуре 140°C говорит о возможном наличии в составе продуктов адсорбированного оксида серы IV. На основе фактов приведенных выше можно сделать вывод, что вероятнее всего продукты гетерогенного окисления сероводорода озоном представлены элементарной серой и оксидом серы IV. В том случае, если образуются сульфаты, сульфиты или свободная серная кислота то их концентрация по сравнению с концентрацией основных продуктов незначительна.

Для оценки минимально возможных температур отжига СК при его получении в интервале температур 40–800°C снята термограмма свежеприготовленного образца керамического образца «ХИПЕК». Термограмма приведена на рис. 14.

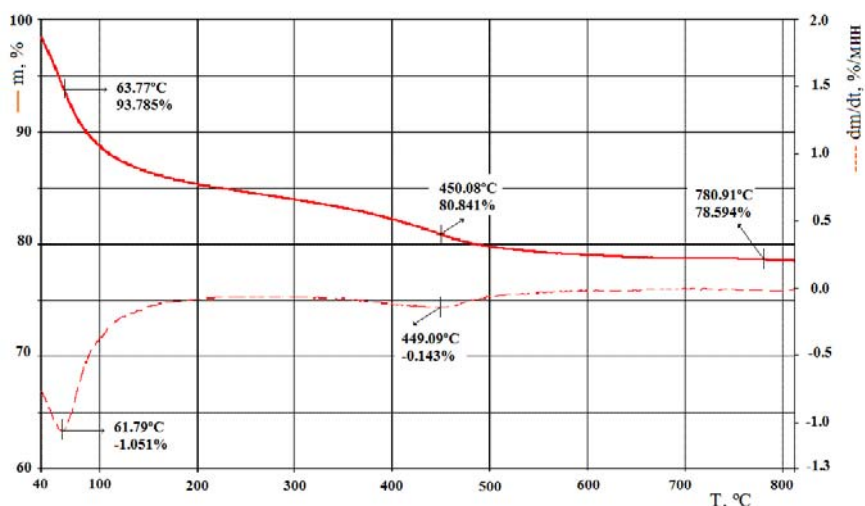


Рис. 14. Термограмма свежеприготовленного образца «ХИПЕК», где m – доля массы образца от исходного значения массы, dm/dt – скорость убыли массы, T – температура.

Из термограммы видно, что анализируемый образец в интервале температур 40–200°C теряют воду, которую добавляли в исходный материал. Это сопровождается убылью массы (14–15%) в соответствующих интервалах температур. При нагреве до температуры 500°C массы образца уменьшается на 6%, что можно объяснить дегидратацией оксида алюминия, образовавшегося при окислении алюминия, не прореагировавшего с ВМЖС. При температурах выше 500°C термогравиметрическая кривая выходит на плато, сохраняющееся до 800°C. Общая потеря массы образца при нагревании его от 40 до 800°C составляет 22%. В процессе анализа образец не претерпевает существенных морфологических изменений. Таким образом, установлено, что оптимальная температура обжига материала составляет 500–550°C.

Для установления фазового состава СК, был проведен его рентгенофазовый анализ. Дифрактограмма отожженного образца, а также известные теоретические дифрактограммы ряда соединений, приведены на рис. 15.

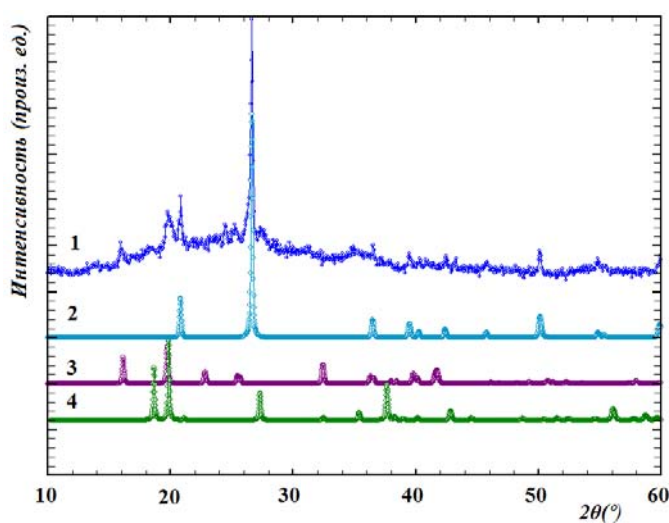


Рис. 15. Дифрактограмма отожженного образца (1). Теоретические дифрактограммы по данным базы ICSD: 2 – SiO₂ (α-кварц), 3 – Al₂SiO₅ (андалузит), 4 – k-Al₂O₃.

По рентгенографическим данным, приведенным на рисунке, в составе СК установили наличие следующих кристаллических фаз: SiO₂ (α-кварц) с тригонально-ромбоэдрической решеткой (P32, a=4.765, c=5.296 Å), Al₂SiO₅ (андалузит) с орторомбической решеткой (Pnnm, a=7.794, b=7.8985, c=5.559 Å) и k-Al₂O₃ с гексагональной

решеткой (P63m, $a=5.544$, $c=9.024$ Å). Степень кристалличности $K_{cr}=0.4$. Кроме аморфной составляющей заметны размытые пики в районе 14, 35 и $54^{\circ} 2\theta$ ультрадисперсной фазы, определить которую не представляется возможным, вследствие низкого значения интенсивностей дифрагированного излучения и ограниченного набора пиков.

Керамический материал «ХИПЕК» исследовали методом ИК-спектроскопии. На рис. 16 представлен ИК-спектр (ИКС) пропускания керамики в вазелиновом масле. Расшифровка приведенного ИКС показывает, что основные проявленные на них полосы относятся к валентным связям кремния с кислородом и водорода с кислородом. Полосы в интервале $1014\text{--}1151$ и $460\text{--}515$ cm^{-1} соответствуют валентным и деформационным колебаниям Si–O–Si тетраэдров кремнекислородного каркаса. Интенсивная, растянутая полоса в интервале $3390\text{--}3608$ и полоса 1647 cm^{-1} относится к валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды. Обращают на себя внимание широкие, сглаженные контуры всех полос. В спектрах веществ контур широкой полосы должен соответствовать суммарной огибающей для единичных узких полос серии частот. Интересно отметить, что на приведенном ИКС присутствует заметный пик в области $900\text{--}1000$ cm^{-1} , характеризующий колебания Si–O–Al связи. В таблице 2 представлены полосы поглощения света, отнесённые к известным колебаниям связи керамических материалов с алюмосиликатным каркасом.

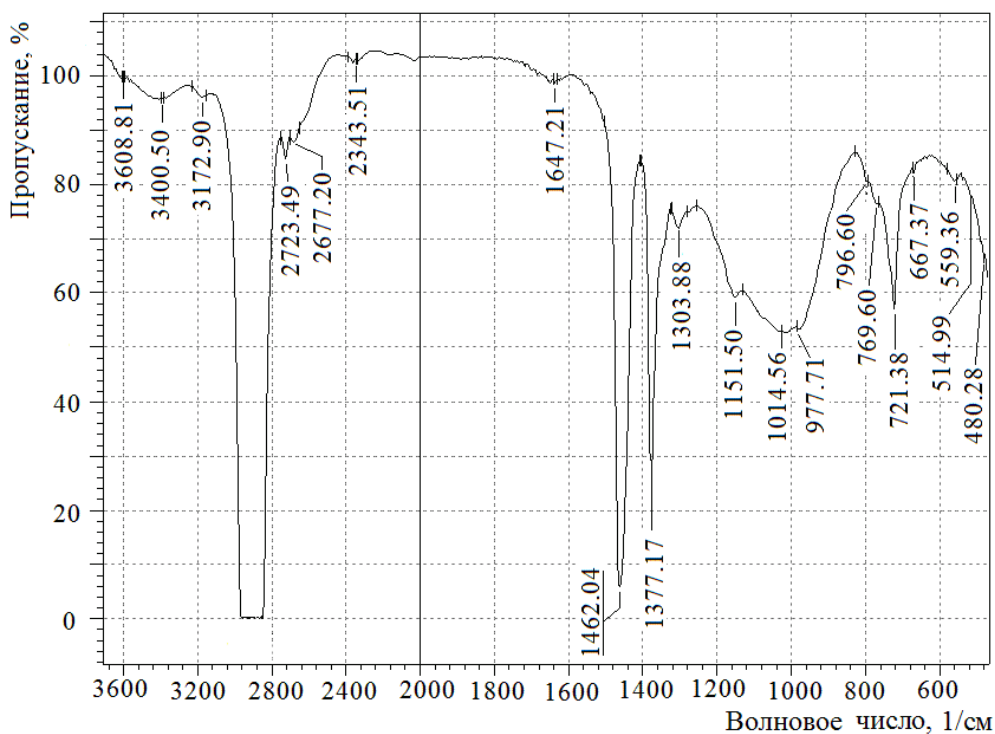


Рис. 16. ИКС образца СК.

Характеристические области интенсивного поглощения (см^{-1}) в ИКС керамических образцов.

| Частота поглощения, см^{-1} | Отнесение частот |
|--------------------------------------|--|
| 3608 | $\nu(\text{AlO})$, |
| 3390 | плен. H_2O |
| 1647 | $\delta(\text{OH})$ |
| 1151, 1014 | $\nu(\text{SiOSi})$ |
| 977 | $\nu_{\text{as}}(\text{SiOAl})$ |
| 796 | $\nu_{\text{as}}(\text{AlO})$ |
| 514 | $\delta(\text{SiOSi})$ |
| 480 | $\delta(\text{AlOAl}), \delta(\text{SiOSi})$ |
| 470 | $\delta(\text{SiOSi})$ |

Мощные полосы поглощения в области $2952\text{--}2837 \text{ см}^{-1}$, при 723, 1377, 1458 см^{-1} соответствуют поглощению жидкой фазы вазелинового масла. Таким образом, с достаточной степенью уверенности мы приходим к выводу о том, что основные полосы, проявленные на ИКС изученного образования, и соответственно их главная минеральная составляющая относятся к неупорядоченной фазе кремнезема.

В четвертой главе обсуждается принципиальная возможность, достоинства и недостатки применения алюмосиликатных СК в качестве гетерогенно-каталитических приставок для озонометрического определения сероводорода в газовой фазе в системе проточно-инжекционного анализа со спектрофотометрическим детектированием.

Спектрофотометрическое определение сероводорода в газовой фазе проводят в ультрафиолетовой области спектра на длине волны 205 нм. Молярный коэффициент экстинкции сероводорода равен $\epsilon_{205}(\text{H}_2\text{S})=1175 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{см})$. Предел обнаружения сероводорода в газовой фазе при длине оптического пути 10 см и разрешении оптической плотности 0.001 составляет $1.9 \cdot 10^{-4}$ об. %.

В присутствии СК алюмосиликатной природы на окисление одной молекулы сероводорода вовлекается 2.3 молекулы сероводорода. Также известно, что озон определяют спектрофотометрическим методом в ультрафиолетовой области спектра на длине волны 254 нм. Молярный коэффициент экстинкции озона равен $\epsilon_{254}(\text{O}_3)=3033 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{см})$. Предел обнаружения озона в газовой фазе при длине оптического пути 10 см и разрешении оптической плотности 0.001 составляет

$7.5 \cdot 10^{-5}$ об.%. Молярный коэффициент экстинкции озона на длине волны 254 нм в 2.55 раза больше молярного коэффициента экстинкции сероводорода на длине волны 205 нм.

Спектрофотометрическая регистрация импульса сероводорода прямоугольной формы в потоке воздуха, не смешивающегося с ОКС, с концентрацией в газовой фазе $9.5 \cdot 10^{-3}$ об.% ($\lambda=205$ нм) дает пик оптической плотности с высотой равной 0.050 (рис.17, а). При введении пробы с сероводородом $C(H_2S)=1.9 \cdot 10^{-2}$ об.%, в поток газа-носителя, смешивающегося с потоком ОКС $C(O_3)=0.1$ об.% и движущегося с той же объемной скоростью, после продувки через слой алюмосиликатного СК (1.0–1.5 мм, $m=1$ г) фиксируется пик расхода оптической плотности озона (рис.17, в) с высотой равной 0.300. Предварительно показано, что холостым расходом озона при продувке через слой СК можно пренебречь. Скорость гомогенной реакции мала и прибор не фиксирует расхода озона в смеси с сероводородом в отсутствие СК. Расход оптической плотности озона за счет гетерогенной реакции с сероводородом в шесть раз выше оптической плотности, которую дает непосредственно сам сероводород соответствующей концентрации, т.е. в шесть раз снижается предел обнаружения по сероводороду за счет расхода озона, что аналогично обратному титрованию.

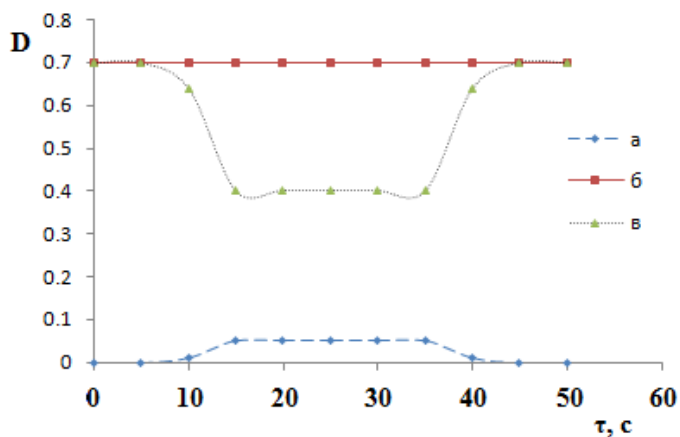


Рис. 17. Оптическая плотность сероводорода (а) и расход озона (в) в реакции с сероводородом в присутствии СК; б – оптическая плотность озона в отсутствие сероводорода.

Снижение предела обнаружения сероводорода путем определения расхода окислителя осуществляется за счет того, что предел обнаружения озона в 2.55 раза превышает предел обнаружения сероводорода и стехиометрический коэффициент реакции озона с сероводородом равен 2.3. Расчет коэффициента Y кратно, которому происходит снижение предела обнаружения сероводорода, можно провести по уравнению 5:

$$X = \frac{Y \cdot \varepsilon_{254}(O_3)}{\varepsilon_{205}(H_2S)} \quad (5),$$

где Y – число молекул озона реагирующих с молекулой сероводорода, $\varepsilon_{254}(O_3)$ и $\varepsilon_{205}(H_2S)$ – молярные коэффициенты экстинкции озона и сероводорода

соответственно. Рассчитанный коэффициент снижения предела обнаружения сероводорода равен шести, что соответствует экспериментальному значению. Таким образом, предел обнаружения сероводорода, найденный по расходу озона равен $3.2 \cdot 10^{-5}$ об.%. Снижение предела обнаружения сероводорода осуществляется за счет высокого стехиометрического коэффициента расхода озона и спектральной разницы коэффициентов экстинкции реагентов.

Эффективные СК гетерогенного окисления газофазных примесей озоном, можно использовать в качестве гетерогенно-каталитической приставки в системах проточно-инжекционного анализа (ПИА). Предлагаемая принципиальная схема устройства для определения сероводорода в воздухе в режиме ПИА с озонметрическим детектированием изображена на рис. 18.

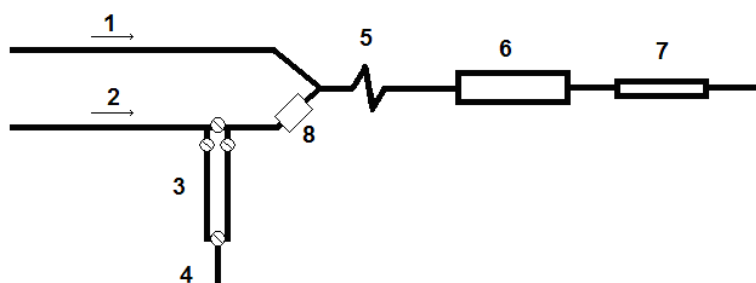


Рис. 18. Поток ОКС (1), поток воздуха (2), петля, дозирующая воздух (3), канал вакуумирования дозирующей петли (4), змеевик для перемешивания потоков (5), кассета с сорбентом-катализатором (6), спектрофотометрическая кювета (7), система разделения смесей (8).

Предложенную принципиальную схему ПИА можно положить в основу датчика на примесь сероводорода в воздухе на предприятиях, работающих с сероводородом, для аварийной сигнализации. Вариант ПИА подразумевает использование избытка окислителя и проведения процесса в условиях малого заполнения поверхности СК, т.е. в области Генри. Если применять подобный датчик для контроля воздуха с концентрацией сероводорода равной ПДК рабочей зоны ($6.6 \cdot 10^{-4}$ об.%) при избыточной концентрации озона $C_0(O_3) = 3 \cdot 10^{-3}$ об.%, то высота пика расхода оптической плотности озона в реакции с сероводородом составит $\Delta \lg(I_0/I) = 0.020$. Расход оптической плотности озона можно увеличить при логарифмировании отношения контрольной и экспериментальной интенсивностей излучения по натуральному основанию $e = 2.71$: значение расхода оптической плотности озона увеличится до величины $\Delta \ln(I_0/I) = 0.047$. Понижение оптической плотности озона в датчике ПИА $\Delta \ln(I_0/I) = 0.080$ ($C_0(O_3) = 3 \cdot 10^{-3}$ об.%) до нуля может служить причиной срабатывания аварийного сигнала свидетельствующего о том, что концентрация сероводорода превышает ПДК рабочей зоны.

Резюмируя вышесказанное и подчеркивая оригинальность предлагаемого способа повышения чувствительности определения сероводорода, следует

отметить присущие ему недостатки. Кроме сероводорода быстро реагировать с озоном могут другие летучие гидриды, меркаптаны, валентно ненасыщенные оксиды, что в свою очередь приведет к соответствующему расходу озона, если эти примеси присутствуют в анализируемом воздухе в концентрациях, соизмеримых с концентрацией озона. В таком случае однозначная трактовка результатов определения не представляется возможной и встает проблема разделения смеси примесей в анализируемой пробе, что повлечет за собой включение в схему датчика разделительной колонки подобной тем, что применяются в газовой хроматографии. Подобная корректировка прибора вызовет усложнение аппаратного оформления – термостатирование колонок, учет времени удерживания адсорбата в колонке. К достоинствам же метода можно отнести простоту аппаратного оформления, экспрессность анализа, малый объем пробы.

В пятой главе приводятся результаты испытания эффективности очистки воздуха от примеси сероводорода. Исследование проводили следующим образом: поток воздуха с примесью сероводорода смешивали с потоком ОКС. Затем полученную смесь направляли в реактор с СК или без него. Концентрации сероводорода и озона на входе в реактор составляли $1 \cdot 10^{-2}$ и $5.0 \cdot 10^{-1}$ об.% соответственно. Скорости потоков воздуха с примесью сероводорода и ОКС составили 75 мл/мин. СК (фракция 0.7–1.0 мм) массой 1.0 г загружали в трубчатый реактор из молибденового стекла длиной 10 см и внутренним диаметром 1 см. Исследования проводили при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Сероводород на выходе из реактора определяли с использованием хроматографа «Цвет-500» с пламенно-фотометрическим детектором и хроматографической колонкой $1 \text{ м} \times 2 \text{ мм}$ с сорбентом «Полисорб-1». Предел обнаружения сероводорода составил $2 \cdot 10^{-5}$ об.% (0.3 мг/м^3) при объеме пробы 7.4 ± 0.2 мл и давлении 0.2 атм.

Определение концентрации сероводорода проводили по уравнению 6:

$$\lg C = (\lg S - 8.239) / 1.526 \quad (6).$$

Также была проведена градуировка хроматографа по оксиду серы IV, для которого уравнение зависимости площади хроматографического пика от концентрации имело вид 7:

$$\lg C = (\lg S - 9.338) / 2.142 \quad (7),$$

где S – площадь хроматографического пика ($\text{мВ} \cdot \text{мин}$), C – концентрация определяемого компонента (об.%).

Перед испытанием эффективности каталитической очистки воздуха были поставлены эксперименты по изучению сорбции сероводорода поверхностью СК в отсутствие озона и его гомогенного окисления озоном. На рис. 19 представлены

значения концентрации сероводорода на выходе из реактора во времени с момента начала продувания газовой смеси.

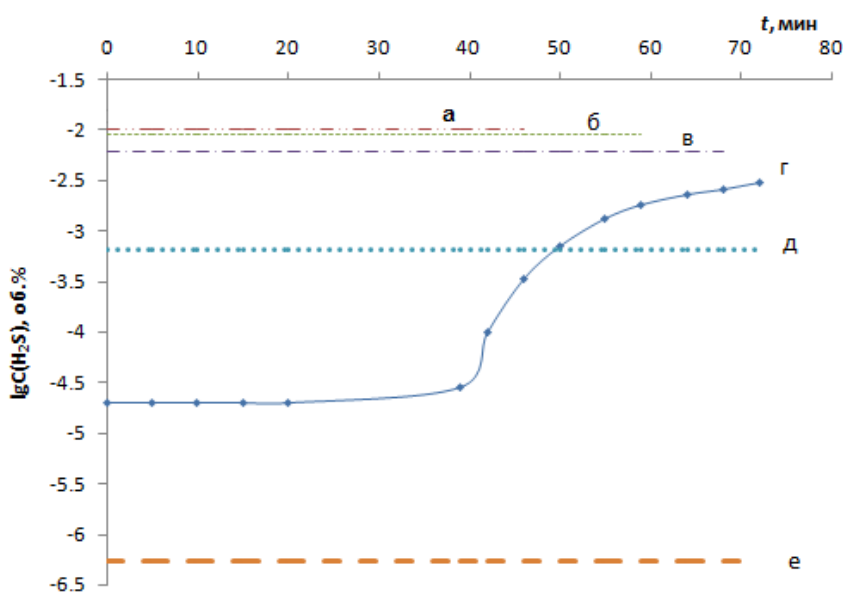


Рис. 19. Концентрация сероводорода на входе в реактор (**а**), на выходе из реактора в отсутствие озона с СК (**б**), с озоном без СК (**в**) и в его присутствии (**г**). ПДК рабочей и жилой зон обозначены, как **д** и **е** соответственно.

Как видно из рисунка без озона, но в присутствии СК

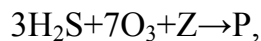
концентрация сероводорода на выходе из реактора понизилась с $1.0 \cdot 10^{-2}$ до $9.0 \cdot 10^{-3}$ об.%, т.е. степень его удаления составила 10%. В озонированном воздухе в тех же условиях на выходе из реактора концентрация сероводорода снизилась до уровня $(7 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ об.%, т.е. степень удаления его составила 30%. В присутствии озона и СК на выходе из реактора сероводород не определялся, т.е. его концентрация снизилась до значения ниже предела обнаружения. Сероводород на выходе из реактора стал определяться на сороковой минуте. В ходе дальнейшего пропускания реакционной смеси значение концентрации сероводорода на выходе из реактора приближалось к значению равному при гомогенном окислении. Емкость СК при уровне активности обеспечивающим очистку до ПДК рабочей зоны равна 1 мг $\text{H}_2\text{S}/1\text{г}$ СК. Таким образом, степень удаления сероводорода до сороковой минуты составила не менее 99.8%. Оксид серы IV фиксировался только в случае гомогенного окисления сероводорода озоном. В случае использования СК на выходе из реактора оксид серы IV и другие серосодержащие продукты окисления сероводорода не определялись. Воздух после блока такой каталитической очистки в пределах чувствительности аналитической методики не содержал серосодержащих примесей. Остаточный озон на выходе из очистительного блока можно разрушить, используя катализаторы на основе оксидов переходных металлов. Составы катализаторов деструкции озона достаточно широко освещены в периодической и патентной литературе.

Предложен способ очистки воздуха от примеси сероводорода, до концентрации, не превышающей значение $0.3 \text{ мг}/\text{м}^3$, что ниже ПДК рабочей зоны.

ВЫВОДЫ

1. Показана эффективность сорбентов-катализаторов алюмосиликатной природы в ускорении реакции окисления сероводорода озоном.

2. Установлено, что на окисление одной молекулы сероводорода вовлекается 2.3 молекулы озона. Стехиометрия взаимодействия озона с сероводородом имеет вид:



где Z – активный центр поверхности сорбента-катализатора, P – продукты окисления сероводорода на поверхности сорбента-катализатора.

3. Выявлено, что в процессе окисления сероводорода активность сорбента-катализатора снижается вследствие накопления продуктов реакции. Предложено, что основными продуктами реакции могут являться элементарная сера и адсорбированный оксид серы IV. Установлено, что восстановление активности сорбента-катализатора в реакции окисления сероводорода озоном в условиях стехиометрического избытка озона осуществляется при продувке через СК воздуха при температуре 330°C.

4. Найденный кинетический порядок реакции по озону изменяется от нулевого до первого по мере накопления продуктов реакции. В процессе дезактивации сорбента-катализатора показано уменьшение кинетического порядка реакции по сероводороду от полуторного до первого.

5. Экспериментально выявлено, что в диапазоне температур $t=35-55^\circ\text{C}$ в присутствии дезактивированного сорбента-катализатора скорость реакции практически не зависит от температуры. Предложено, что скорость реакции лимитируется площадью активных зон сорбента-катализатора.

6. Установлено, что чем меньше размер гранул сорбента-катализатора, тем меньше скорость расхода озона. Это можно объяснить тем, что при использовании навески сорбента-катализатора меньшей фракции осуществляется более плотная его упаковка в реакторе, вследствие чего уменьшается время контакта газовой смеси с каталитическим слоем, вклад которого в уменьшение скорости реакции, превосходит ускорение реакции за счет увеличенной площади поверхности. Также это объясняется неравномерностью использования каталитического слоя, вследствие неравномерного прохождения газового потока через каталитический слой.

7. Показан химический прием снижения предела обнаружения сероводорода при его спектрофотометрическом определении. При детектировании озона расходуемого на полное окисление сероводорода в присутствии сорбента-катализатора минимально определяемая концентрация сероводорода в 6 раз ниже его минимально определяемой концентрации при прямой регистрации.

8. Показана эффективность очистки воздуха от примеси сероводорода, до концентрации, не превышающей значение 0.3 мг/м^3 , что ниже ПДК рабочей зоны.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ
ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Беляев А. В., Александров Ю.А. Очистка воздуха от сероводорода озоном на синтетических оригинальных сорбентах. // **Пятнадцатая Нижегородская сессии молодых ученых (технические науки)**. Нижний Новгород, 15-19 февраля 2010 г., с.103-104.
2. Беляев А. В., Александров Ю.А. Очистка воздуха от сероводорода озоном на синтетических оригинальных сорбентах. // **Тринадцатая конференции молодых учёных-химиков Нижегородской области**. Нижний Новгород, 12-14 мая 2010 г., с. 17-18.
3. Александров Ю.А., Беляев А.В., Созин А.Ю., Чурбанов М.Ф. Окисление сероводорода озоном на сорбентах-катализаторах.// **Журнал прикладной химии**. 2010. Т. 83. Вып. 9. с. 1448-1452.
4. Александров Ю.А., Беляев А.В., Созин А.Ю., Чурбанов М.Ф. Кинетика окисления сероводорода озоном на алюмосиликатных сорбентах.// **Вестник ННГУ**. 2010. № 6. с. 73-81.
5. Александров Ю.А., Беляев А.В., Созин А.Ю. Окисление сероводорода озоном на алюмосиликатных сорбентах. // **Сборник трудов Десятой международной научно-практической конференции «Исследование разработка и применение высоких технологий в промышленности»**. С.-Петербург, 9-11 декабря 2010, с. 231-232.

**Автор выражает глубокую признательность и благодарность за
помощь и содействие данной работе:**

научному руководителю д.х.н. профессору Александрову Ю.А. и академику РАН профессору Чурбанову М.Ф.; к.х.н. н.с. Созину А.Ю.; к.х.н. доценту Климовой М.Н.; коллективу лаборатории кинетики НИИ Химии ННГУ, особенно к.х.н. с.н.с. Шекуновой В.М.; коллективу стеклодувной мастерской ННГУ им. Н.И. Лобачевского, особенно Гусейнову Т.А.; к.х.н. с.н.с. Собороверу Э.И.; инженерам салона «Микромир-Электроникс»; сотрудникам ИМХ РАН к.х.н. н.с. Кириллову А.И. и к.х.н. с.н.с. Обьедкову А.М.