

УДК 542.9437

## АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МАРГАНЦА И МЕДИ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2013 г. Р. М. Ахмадуллин, Д. Н. Буй\*, А. Г. Ахмадуллина, Я. Д. Самуилов

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
факультет технологии и переработки каучуков и эластомеров*

*\*E-mail: vietnamkz@yahoo.com*

Поступила в редакцию 31.01.2012 г.

Представлены результаты исследования эффективности каталитической системы на основе оксидов меди и марганца в реакциях окисления сернистых соединений, включая сульфид и гидросульфид натрия и сульфид аммония. Полимерный катализатор на основе оксидов меди(II) и марганца(IV) проявляет высокую активность, особенно в реакциях окисления гидросульфида натрия и сульфида аммония. Кинетическими методами показано, что все реакции имеют первый порядок по кислороду и нулевой – по исходным сернистым соединениям.

DOI: 10.7868/S0453881113030015

Очистка сернисто-щелочных стоков, содержащих токсичные сульфидные и гидросульфидные соединения, является одной из важнейших задач для нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий. Используемые на ряде предприятий методы очистки сернисто-щелочных стоков, такие как отпарка, дегазация, карбонизация [1], требуют больших энергетических затрат и экологически несовершенны, поскольку вызывают вторичное загрязнение воздуха сероводородом и сернистым ангидридом.

Более перспективным является метод каталитического окисления токсичных сульфидов кислородом воздуха в не столь вредные кислородсодержащие сернистые соединения, такие как тиосульфаты и сульфаты.

В последнее время все большее распространение получают гетерогенные каталитические системы, сформированные путем физического или химического закрепления каталитического комплекса на твердой подложке полимерного носителя. Их применение позволяет избежать ряда технических трудностей, в том числе коррозии оборудования и загрязнения окружающей среды солями тяжелых металлов. Указанные катализаторы обладают высокой каталитической активностью в широком диапазоне концентраций окисляемых соединений и pH среды, механической прочностью, химической и гидролитической стойкостью, и могут эксплуатироваться в течение 3–5 лет. Полимерные катализаторы на основе полиэтилена способны работать в щелочной среде при температурах до 100°C, давлении до 7.0 кгс/см<sup>2</sup> и в условиях интенсивного барботажа. Частичный механический износ гранул катали-

затора в процессе эксплуатации не сопровождается снижением каталитической активности, при этом внешняя поверхность гранул обновляется, и в процесс вовлекаются новые активные центры, первоначально находившиеся вдали от поверхности [2–4].

Ранее [5] нами был изучен гетерогенный катализатор окисления гидросульфида натрия на основе оксидов меди и марганца CuO-15/MnO<sub>2</sub>-5, проявивший высокую активность. Ввиду доступности и высокой активности этого катализатора, представлялось целесообразным исследовать его эффективность в реакциях окисления других сульфидных соединений – сульфида натрия и сульфида аммония, которые чаще всего встречаются в сточных водах газо- и нефтеперерабатывающих предприятий.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор готовили путем введения в полимерную матрицу оксидов металлов по методу [6]. Концентрация каталитического компонента в полиэтилене выражается цифрой, указанной через дефис после формулы оксида: например CuO-15/MnO<sub>2</sub>-5 – это катализатор с содержанием оксида меди(II) 15 мас. % и оксида марганца(IV) 5 мас. %.

В качестве полимерного носителя использовали полиэтилен высокого давления КАЗПЭЛЕН марки 15313-003 (ГОСТ 16337-77). Гетерогенный катализатор состоял из гранул размером 2 × 2 × 2 мм. В качестве его компонентов применяли марганец(IV) окись (ч) (ГОСТ 4470-79) и меди(II) окись (чда) (ГОСТ 16539-79).



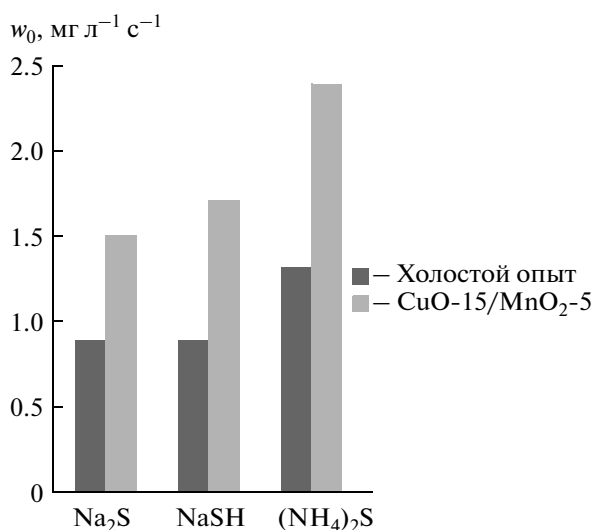


Рис. 1. Влияние природы сульфидной серы на начальную скорость окисления сернистых соединений.

Гидросульфид натрия и сульфид аммония растворяли в воде, а сульфид натрия — в 5%-ном водном растворе гидроксида натрия.

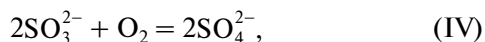
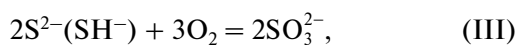
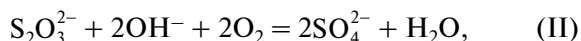
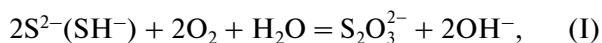
Находящиеся в растворе сернистые соединения окисляли в цилиндрическом реакторе барботажного типа в присутствии 5.0 г гетерогенного катализатора, подавая в него кислород со скоростью от 12.0 до 84.0 л/ч. Содержимое реактора перемешивали магнитной мешалкой со скоростью вращения 1400 об/мин. Температуру поддерживали терморегулятором на уровне 60°C.

Начальную скорость реакции ( $w_0$ ) определяли по тангенсу угла наклона касательной к начальному отрезку кривой превращения сульфида или гидросульфида натрия и сульфида аммония. Исходные концентрации сернистых соединений варьировали в пределах от 0.4 до 1.5 мас. %. Их текущую концентрацию в растворе определяли потенциометрическим титрованием по ГОСТ 22985-90.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Эффективность гетерогенного катализатора на основе оксидов меди и марганца при окислении сульфидных и гидросульфидных соединений*

Окисление сульфидных ( $S^{2-}$ ) и гидросульфидных ( $HS^-$ ) соединений до тиосульфата ( $S_2O_3^{2-}$ ), сульфита ( $SO_3^{2-}$ ) и сульфата ( $SO_4^{2-}$ ) может протекать по следующим маршрутам:



Реакция (IV) является гораздо более быстрой, чем (II) и (III). Поэтому после полного истощения сульфид- и гидросульфид-ионов значительное количество  $S_2O_3^{2-}$  остается в растворе вместе с конечным продуктом окисления  $SO_4^{2-}$ .

Известно [7], что в отсутствие катализаторов гидросульфид и сульфид натрия окисляются достаточно медленно. В ряду сероводород—гидросульфид—сульфид скорость окисления сначала падает, а затем снова возрастает. Раствор сульфида аммония очень неустойчив и быстро окисляется даже при комнатных условиях.

Результаты исследования скорости окисления сульфида и гидросульфида натрия и сульфида аммония в присутствии катализатора на основе CuO-15/MnO<sub>2</sub>-5 и в его отсутствие представлены на рис. 1. Начальные концентрации гидросульфидной, сульфидной и аммонийной серы в растворах составляли 0.4 мас. %. Как видно на рисунке, катализатор значительно ускоряет окисление сернистых соединений. Так, скорость окисления гидросульфида натрия и сульфида аммония в присутствии катализатора была в 1.85 раз, а сульфида натрия в 1.66 раза выше, чем в холостых опытах (без катализатора).

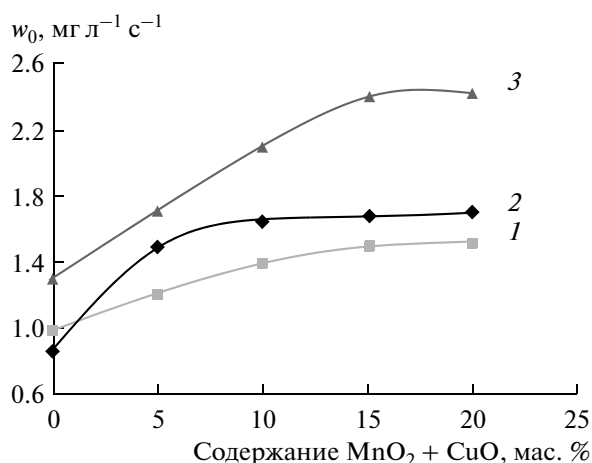
Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования предлагаемого катализатора в процессах окислительного обезвреживания сульфидсодержащих водных технологических конденсатов и сернисто-щелочных стоков.

### *Кинетика окисления сульфида, гидросульфида натрия и сульфида аммония в присутствии гетерогенного катализатора на основе оксидов марганца и меди*

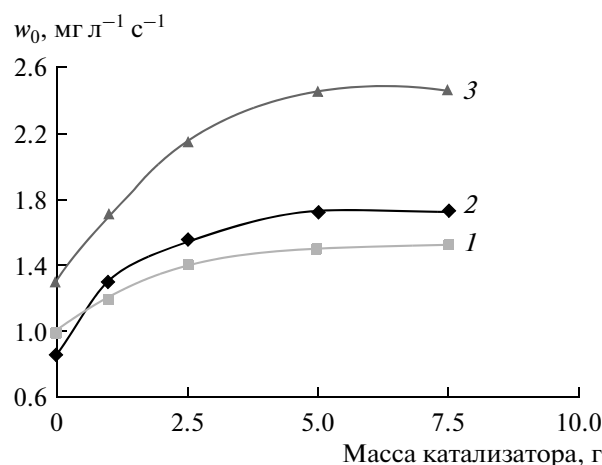
В гомогенных процессах частицы катализатора имеют молекулярные размеры, и его активность прямо пропорциональна действующей массе. В гетерогенном катализе участвует только поверхность катализатора, а она далеко не однозначно связана с его общей массой.

При интенсивном перемешивании раствора окисление сернистых соединений в присутствии гетерогенных катализаторов протекает в кинетической области. В этом случае концентрации реагирующих веществ на поверхности катализатора и в его объеме равны, но реакция идет только на внешней поверхности. Ход процесса при этом определяется кинетикой химической реакции.

Возможно, не все атомы поверхности активны в равной степени, и только некоторые из них, так называемые активные центры, обладают способностью образовывать активные промежуточные соединения. Число активных центров может зависеть от способа приготовления катализатора и концентрации смеси оксидов марганца и меди в



**Рис. 2.** Зависимость начальных скоростей окисления NaS<sub>2</sub> (1), NaSH (2) и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (3) от содержания оксидов марганца и меди в полимерной матрице.



**Рис. 3.** Зависимость начальных скоростей окисления NaS<sub>2</sub> (1), NaSH (2) и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (3) от массы катализатора CuO-15/MnO<sub>2</sub>-5 в реакционном растворе.

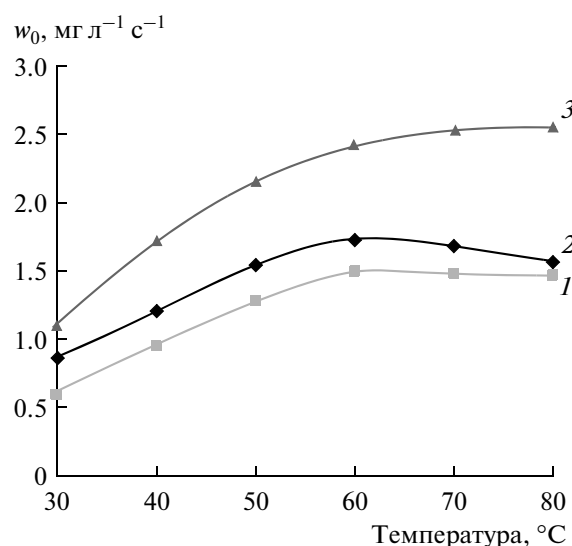
полимерной матрице. Согласно теории Тейлора, активными центрами гетерогенного катализатора на основе оксидов марганца и меди являются поверхностные атомы кристаллической решетки, которые по каким-либо причинам занимают положение выше среднего уровня поверхности. В таких кристаллических “вершинах” существуют свободные валентности ионов марганца и меди, и поэтому они могут образовывать реакционноспособные промежуточные соединения. Поверхностные координационно-ненасыщенные ионы переходных металлов в промежуточных степенях окисления образуют с молекулами реагентов активные поверхностные интермедиаты, что значительно ускоряет протекание каталитической реакции в целом.

Чтобы подобрать оптимальный состав гетерогенного катализатора, мы исследовали влияние концентрации смеси оксидов марганца и меди в полимерной матрице (при соотношении MnO<sub>2</sub> : CuO = 1 : 3) на скорость реакции. Из рис. 2 видно, что скорость окисления растет по мере увеличения концентрации каталитического компонента в полимерной матрице от 0 до 15 мас. %. Дальнейшее увеличение концентрации не влияет на скорость окисления, что, видимо, связано с насыщением геометрической поверхности катализатора активными центрами.

Количество гетерогенного катализатора CuO-15/MnO<sub>2</sub>-5, содержащегося в реакционном растворе, влияет на скорость окисления сульфидных и гидросульфидных соединений. Увеличение массы катализатора до 5.0 г ускоряет реакцию, а далее перестает влиять на скорость окисления (рис. 3), что, по-видимому, объясняется ее лимитированием гидродинамической перемешивания в самом реакторе.

В отсутствие катализатора повышение температуры и давления увеличивает скорость и глуби-

ну окисления сульфидов и гидросульфидов, не изменяя механизма реакции [8]. В присутствии катализатора CuO-15/MnO<sub>2</sub>-5 при атмосферном давлении скорость окисления сульфида и гидросульфида натрия увеличивается с ростом температуры до 60°C. Ее дальнейшее повышение не влияет на скорость реакции. Однако при окислении сульфида аммония скорость реакции растет и выше 60°C (рис. 4). По-видимому, это объясняется тем, что сульфид аммония разлагается на свободные сероводород и аммиак, которые выносятся из реактора вместе с избытком кислорода. Эксперименты показали, что при 60°C потери сульфида аммония в растворе составляют 2–3%, а при температуре 80°C – 8–10%.



**Рис. 4.** Зависимость начальных скоростей окисления NaS<sub>2</sub> (1), NaSH (2) и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (3) в присутствии гетерогенного катализатора CuO-15/MnO<sub>2</sub>-5 от температуры.

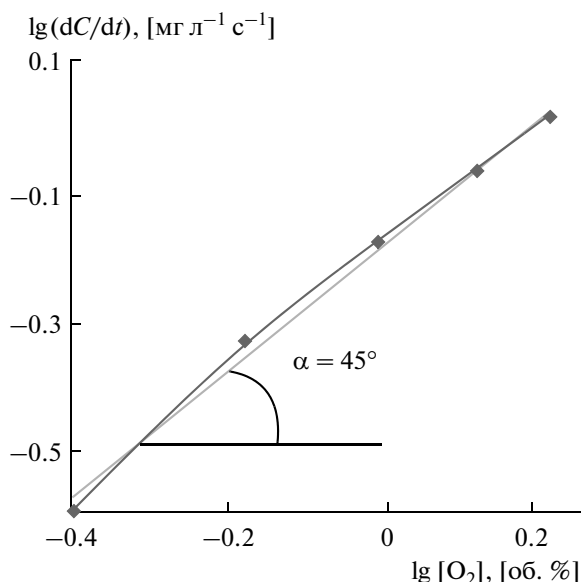
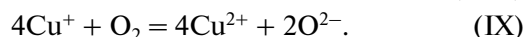
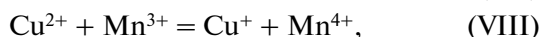
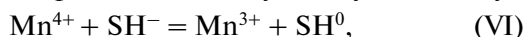


Рис. 5. Логарифмическая зависимость скорости окисления гидросульфида натрия от концентрации  $O_2$  (где  $C$  – концентрация гидросульфида,  $t$  – время окисления сульфида,  $[O_2]$  – концентрация кислорода).

Порядки реакций окисления всех сернистых соединений определяли дифференциальным методом. Реакция окисления  $NaSH$  по кислороду имела первый порядок (рис. 5). Скорость окисления гидросульфида, сульфида натрия и сульфида аммония не зависела от их исходных концентраций (рис. 6), что указывает на нулевой порядок этих реакций по субстрату.

Полученные результаты, в частности первый порядок реакции по кислороду и нулевой порядок по исходным сульфидным соединениям, свидетельствуют, что окисление сульфидных и гидросульфидных соединений лимитируется растворимостью кислорода в водной среде, количеством активных центров на поверхности катализатора и величиной поверхности катализатора.

На основании представленных выше данных можно предположить, что окисление сернистых соединений протекает по следующему механизму:



Первые две стадии (VI и VII) протекают с высокой скоростью, что согласуется с нулевым порядком реакции по исходным сернистым соединениям. В стадии (VIII), как доказано авторами [9, 10], происходит передача электронов между катионами меди и марганца в смеси однофазных оксидов  $MnO_2$  и  $CuO$ . Лимитирующей является стадия (IX), в которой осуществляется активация кислорода и окисление иона меди.

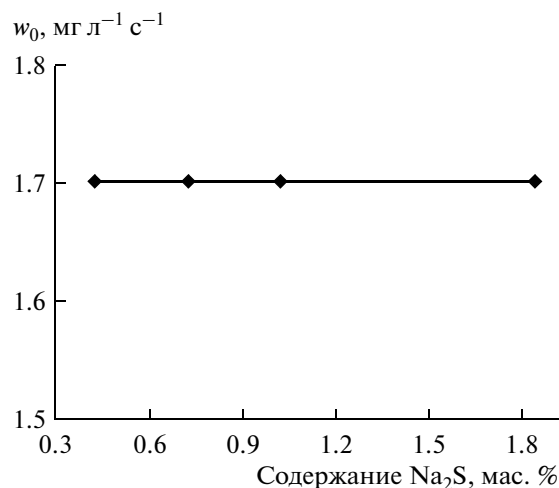


Рис. 6. Зависимость начальной скорости окисления сульфида натрия от его исходной концентрации.

Итак, мы установили, что полимерный катализатор на основе оксидов меди и марганца обладает высокой активностью в реакциях окисления сернистых соединений, включая сульфид и гидросульфид натрия и сульфид аммония. С наибольшей скоростью происходит окисление гидросульфида натрия и сульфида аммония.

Экспериментально найдены оптимальная концентрация каталитически активного компонента в полимерной матрице и оптимальное количество катализатора, обеспечивающие максимальную скорость окисления сернистых соединений.

Установлено, что все реакции имеют первый порядок по кислороду и нулевой – по концентрации исходных сернистых соединений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Линевич С.Н.* Комплексная переработка и рациональное использование сероводосодержащих сточных вод. М.: Стройиздат, 1987. 25 с.
2. *Юффа А.Я.* Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Химия, 1981. 160 с.
3. *Помогайло А.Д.* Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303 с.
4. *Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М., Агаджанян С.И., Мукменева Н.А.* // Вестн. технолог. ун-та (Казань). 2009. Т. 1. № 2. С. 64.
5. *Ахмадуллин Р.М., Буй Динь Ньи, Ахмадуллина А.Г., Самуилов Я.Д.* // Вестн. технолог. ун-та (Казань). 2012. Т. 15. № 1. С. 50.
6. А.с. 1041142 СССР. Б.И. 1983. № 34.
7. *Замышляева И.М.* Очистка производственных сточных вод. Сб. № 4. М.: Стройиздат, 1969. 248 с.
8. *Ксандопуло С.Ю., Шурай С.П., Барко А.В.* // Вестн. Кубан. гос. технолог. ун-та. 2003. С. 35.
9. *Veprek S., Cocke D.L., Kehl S., Oswald H.R.* // J. Catal. 1986. V. 100. P. 250.
10. *Buciuman F.C., Patcas F., Hahn T.* // Chem. Eng. Proc. 1999. V. 38. P. 563.