

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СОРБЦИЯ СЕРОВОДОРОДА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЯХ

С.В. Журавский, А.А. Каленюк, Н.Т. Картель, Ю.А. Тарасенко,  
Ю.П. Зайцев<sup>1</sup>, И.Н. Иваненко<sup>2</sup>

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

<sup>1</sup>*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины  
ул. Генерала Наумова 13, Киев, Украина*

<sup>2</sup>*Национальный технический университет Украины «КПИ»*

*Проведено адсорбционно-электрохимическое исследование процессов окисления сероводорода на поверхности модифицированных активных углей (АУ). Получены зависимости токов окисления сероводорода в ячейке с разделенными электродными пространствами от природы углей и состава газовых смесей. Изучена кинетика формирования потенциалов поверхности АУ. Показана электрохимическая природа окисления сероводорода кислородом на поверхности и с участием активного угля. Установлена медиаторная роль кислородсодержащих АУ в этом процессе. Подтверждено влияние гетероатомов азота на активность углей в реакциях окислительно-восстановительного типа.*

### Введение

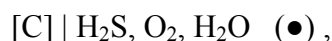
Сероводород весьма распространен в окружающей среде. С одной стороны, он является загрязнителем атмосферы и гидросферы (бытовые коммуникационные газожидкостные сети) [1], а с другой – возможным источником дешевого сырья для химической промышленности. Так, воды Черного моря уже на глубине ~ 200 м содержат значительные запасы растворенного сероводорода, который при окислении его кислородом воздуха может служить существенным энергетическим ресурсом.

Известно много различных способов удаления сероводорода из газовых смесей. Наиболее простым и распространенным является его сорбция и каталитическое окисление кислородом воздуха (окислительная сорбция [2, 3]) на активных углях (АУ), причем наиболее эффективно она проходит на АУ, модифицированных азотом [4,5]. Альтернативой такого процесса, особенно при очистке газо-воздушных смесей с невысоким содержанием H<sub>2</sub>S, является возможность его электрохимического окисления кислородом в топливных элементах с теоретической величиной ЭДС ~ 1,0 В при 300 К [6].

В литературе по изучению окисления H<sub>2</sub>S отсутствует рассмотрение этого процесса с привлечением сорбционно-электрохимического подхода. В настоящей работе представлены результаты исследования закономерностей взаимодействия сероводорода с молекулярным кислородом на поверхности различных АУ.

### Система «активный уголь – сероводород, кислород, вода»

В работе рассматривается гетерогенная система:



где [C] – активный уголь, H<sub>2</sub>S и O<sub>2</sub> – реагенты, а сера и вода – продукты суммарной реакции



В реальных условиях осуществления процесса (обычные величины температуры и давления) для системы (●) характерно:

- $H_2S$  всегда находится во влажной воздушной среде, а  $H_2O$  не только является продуктом реакции (1), но и вносится в систему с исходными реагентами;
- в ходе реакции на развитой поверхности АУ возникает жидкая водная пленка;
- особо важная роль принадлежит АУ, который служит не только «ареной», но и участником процесса (1);
- образующаяся на поверхности АУ элементарная сера формирует отдельную твердую фазу.

**Сероводород** – ядовитый газ; один объем  $H_2O$  при комнатной температуре растворяет ~3 объема  $H_2S$  (~0,1 М раствор) с образованием «сероводородной воды». В водных растворах  $H_2S$  ведет себя как весьма слабая кислота ( $pK_1 \approx 7.0$ ,  $pK_2 \approx 17$ ), а также обладает восстановительными свойствами. Окисление  $H_2S$  проходит через ряд промежуточных степеней окисления серы, вплоть до наивысшей, однако при обычной температуре окисление идет до элементарной серы, при высоких температурах образуется смесь соединений в различных степенях окисления [4,6,7].

**Кислород** – газ, растворимый в воде: в 100 объемах  $H_2O$  при  $0^\circ C$  содержится ~5 , а при  $20^\circ C$  – около трех объемов  $O_2$ . Он обладает высокой химической активностью, непосредственно взаимодействуя со многими простыми веществами, неорганическими и органическими соединениями.

Дикислород характеризуется различной окислительной способностью в зависимости от нахождения его в газообразном, растворенном или адсорбированном состоянии [8]. Растворенный в воде кислород приобретает повышенную реакционную способность [9].

При определенных условиях молекула  $O_2$  способна выступать как лиганд в комплексах переходных металлов. Такой процесс называют «оксигенированием», в отличие от окисления, предусматривающего разрыв O–O- связи. С формальной точки зрения образование комплексов  $O_2$  с поверхностью АУ можно рассматривать как реакцию окислительного присоединения (аналогично реакции Васка) [10].

**Вода** характеризуется частичной автодиссоциацией (образование ионов  $H^+$  и  $OH^-$ ), что допускает ионный и эстафетный (прототропный) перенос заряда, обеспечивающий сопряжение в процессах с переносом заряда [11, 12].

**Активные угли (АУ)** представляют собой полимерные полупроводники с высокой электронной проводимостью за счет делокализации электронов, свободно перемещающихся по системам сопряженных  $\pi$ -связей. Возможное присутствие в матрице АУ различных гетероатомов (особенно кислорода и азота) и поверхностных групп различной природы (рис. 1) обуславливает многие специфические особенности их поведения [13-16].

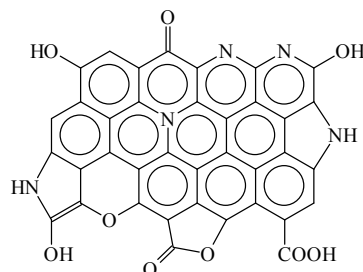
АУ являются полифункциональными материалами. Они характеризуются выраженной способностью к молекулярной сорбции и поверхностному комплексообразованию, обладают ионообменными и окислительно-восстановительными свойствами, могут принимать непосредственное участие в Red/Ox- процессах и катализировать реакции электронного и протолитического типов.

Во влажной атмосфере активные угли термодинамически нестабильны и могут подвергаться восстановлению вплоть до  $CH_4$  или окислению с формированием поверхностных окисленных состояний ( $[C(O)]$ ), а при действии сильных окислителей – даже до образования фазовых оксидов ( $CO$  и  $CO_2$ ).

В водных растворах электролитов АУ функционируют как электроноинообменники: в зависимости от применяемых способов подготовки и

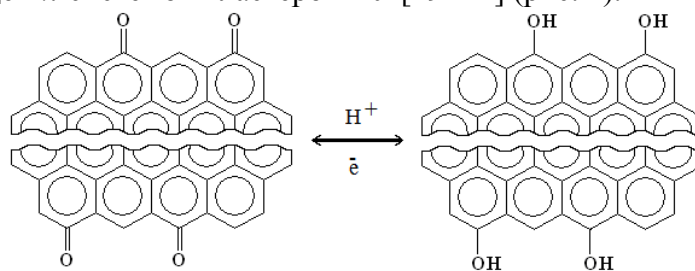
модифицирования они могут проявлять восстановительные или окислительные, а также анионо- или катионообменные свойства [17].

Необходимо также отметить роль кислорода и азота в составе АУ ([C(O)] и [C(O,N)]). Фрагмент поверхности АУ, модифицированного кислородом и азотом, представлен на рис. 1.



**Рис. 1.** Фрагмент поверхности АУ, модифицированного атомами кислорода и азота.

Кислород на поверхности АУ может находиться в различных состояниях, от физически сорбированного до химически связанного в виде матричных гетероатомов и периферических функциональных групп [17, 18]. Наличие Red|Ox-функции кислородсодержащих АУ и ее частичная обратимость обусловлена возможностью реализации равновесия «хинон ↔ гидрохинон» между карбонильными и гидроксильными группами фенольного типа, разделенными пространственно, но объединенными общей π-системой кластеров АУ [19- 21] (рис. 2).



**Рис. 2.** Обратимость равновесия между карбонильными и гидроксильными группами по типу «хинон-гидрохинон».

Наличие азота в матрице АУ существенно увеличивает его электронодонорную способность. Кроме того, некоторые формы азота и кислорода в составе АУ обладают брэнстедовской основностью [14].

#### **Составные части системы (●)**

В системе (●) можно выделить отдельные подсистемы, рассмотрение которых позволяет всесторонне оценивать роль процессов взаимодействия увлажненных сероводорода, кислорода и их смесей, а также их водных растворов на поверхности различных типов активных углей в отсутствие кислорода или при контакте с атмосферой. В рамках этой работы изучены те подсистемы, которые характеризуют взаимодействие увлажненных сероводорода и кислорода на поверхности и с участием различных АУ при обычных температурах, перечень которых представлен в табл. 1, а также общая система (●).

**Таблица 1.** Изучаемые подсистемы

Подсистемы	Обозначение
[C]   H <sub>2</sub> O	<b>А</b>
[C]   O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	<b>Б</b>
[C]   H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O	<b>В</b>

Под [С] в табл. 1 подразумеваются активированные [С], окисленные [С(О)] и модифицированные азотом [С(N)] и [С(N,О)] АУ (рис. 1).

## Методическая часть

### Материалы

В работе использованы активированные и окисленные активные угли СКС двух типов: обычные ([С] и [С(О)]) и модифицированные азотом ([С(N)] и [С(N,О)]) [22–25]. В качестве исходного сырья для получения АУ типа СКС использовали пористый хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола (ХМС) (дивинилбензол 10%, порообразователь (этилбензин) 90%), изготовленный на государственном предприятии "Смолы" (г. Днепродзержинск).

Активированный АУ СКС ([С]) получали путем сульфирования исходного сополимера в 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ч.д.а.) с последующими операциями карбонизации и активирования. Для приготовления азотсодержащих АУ СКС-N ([С(N)]) сульфированный сополимер перед карбонизацией пропитывали насыщенным при комнатной температуре водным раствором мочевины. Окисленные формы углей СКС-О ([С(О)]) и СКС-N,О ([С(N,О)]) готовили окислением активированных образцов 20%-ным раствором HNO<sub>3</sub> (ч.д.а.). Получение АУ, измерение их структурно-сорбционных характеристик и определение содержания азота и кислорода проводили по методикам, описанным в [16].

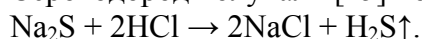
Основные характеристики полученных АУ приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Характеристики использованных углей.

Образец	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Объем сорбционных пор (R<1000Å), см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	Содержание азота, %
[С]	0.41	0.7	1060	-
[С(N)]	0.42	0.59	1080	1.2
[С(О)]	0.45	0.57	950	-
[С(N,О)]	0.44	0.55	1000	2,7

Для вакуумирования АУ образцы объемом 50 см<sup>3</sup> засыпали в кварцевый реактор, подключенный к вакуумной системе, помещали в трубчатую печь, разогретую до 200°С, выдерживали 2 ч под вакуумом и, сохраняя в вакууме, охлаждали до комнатной температуры.

Сероводород получали [25] по обменной реакции



Для этого в двугорлую склянку помещали навеску Na<sub>2</sub>S и медленно прибавляли из капельной воронки 10%-ную соляную кислоту с интенсивным перемешиванием содержимого.

Применяли баллонные газы первого сорта: кислород (ГОСТ 5583-78) и аргон (ГОСТ 10157-79). Сероводородно-аргоновую и сероводородно-воздушную смеси готовили объединением потоков газов в соотношениях, задаваемых расходомерами, а увлажняли газовые смеси барботированием через обескислороженную воду.

## **Рабочие методики**

### **Адсорбционный эксперимент**

В опытах по адсорбции сероводорода на АУ из газовой фазы [4] использовали стеклянную колонку диаметром 10 мм, заполненную гранулами различных АУ (высота слоя засыпки 380 мм), через которую пропускали рабочие газовые смеси со скоростью 0,5 л/мин.

Активные угли СКС: активированные [С], окисленные [С(О)] и модифицированные азотом [С(Н)] и [С(Н,О)] образцы. Газовые среды: обескислороженная смесь ( $Ar - H_2S$ ) и воздушно-сероводородная смесь (относительная влажность 80% при 20°C), содержащие 0,3%  $H_2S$ .

Количество сероводорода в газе на входе и выходе колонки измеряли с помощью системы непрерывного контроля концентрации  $H_2S$  «Interscan LD-17» (электрохимический детектор), интегрированной с компьютером. Опыты прекращали, когда концентрация сероводорода в газе на выходе из колонки достигала 500 ppm. Микрофотографии поверхности гранул АУ *перед* и *по ходу* сорбции сероводорода получали при помощи сканирующего электронного микроскопа.

### **Электрохимический эксперимент**

Для изучения кинетики формирования электродных потенциалов использовали методику [26], которая позволяет контролировать потенциал АУ от момента его контакта с обескислороженным раствором ( $\varphi_{\text{пнз}}$ ) вплоть до установления стационарного значения в воздушной среде ( $\varphi_{\text{ст}}$ ). Используемая стеклянная ячейка обеспечивает:

- работу в условиях функционирования суспензионного электрода, гарантирующих измерение потенциала поверхности АУ ( $\varphi$ , мВ) в растворах;
- герметичность системы и возможность перемены составов газовой атмосферы (инертная, окислительная, восстановительная) и фонового раствора ( $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $H^+/OH^-$ );
- возможность проведения термостатированных политермических измерений.

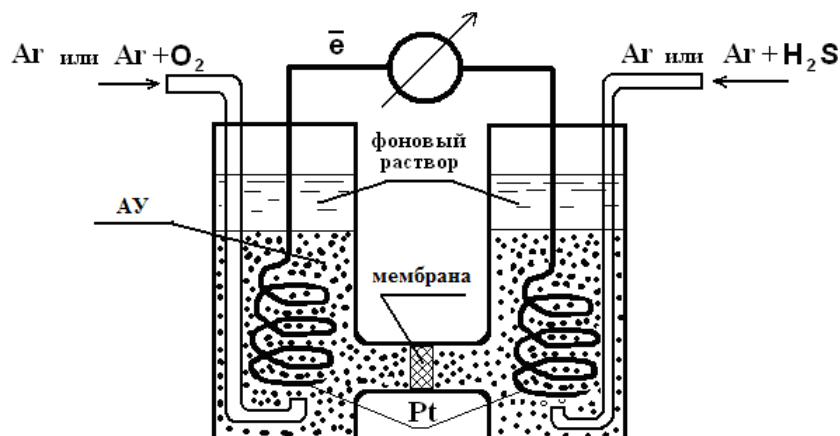
В опытах использовали обычные и модифицированные азотом активированные угли ([С] и [С(Н)]), а также окисленные образцы ([С(О)] и [С(Н,О)]). В качестве фона использовали нейтральный водный 0,1 н раствор КСl. Опыты проводили в инертной среде и при контакте системы с атмосферой.

Для опытов в обескислороженных средах через рабочий раствор в ячейку в течение 24 ч барботировали обескислороженный аргон. Активный уголь с потоком очищенного аргона переносили в ячейку с деаэрированным фоновым раствором. Для оценки действия кислорода на формирование потенциала АУ проводили разгерметизацию ячейки, либо использовали образцы АУ и фоновые растворы, контактирующие с атмосферой.

Все измерения проводили при  $20 \pm 1^\circ C$ . Потенциалы углей ( $\varphi$ , мВ) измеряли высокоомным милливольтметром «В7-35». Полученные результаты пересчитывали относительно стандартного водородного электрода.

Для изучения кинетики окислительно-восстановительных процессов в системе (●) использовали ячейку с разделенными стеклянной пористой мембраной электродными пространствами, описанную в [27]. Полуэлементы ячейки заполняются нейтральным фоновым раствором электролита (КСl), в который погружены электроды, замкнутые на внешнюю цепь через высокочувствительный микроамперметр. В одном из них происходит передача электронов во внешнюю цепь, а в другом их потребление; мембрана обеспечивает сохранение электронейтральности.

Используемая в нашей работе ячейка имеет некоторые конструкционные особенности (схема представлена на рис. 3):



**Рис. 3.** Электрохимическая ячейка с разделенными электродными пространствами.

- в оба электродные пространства вносятся различные АУ в фоновом растворе;
- в угольную суспензию погружены токосъемные спиральные Pt-электроды, замкнутые на внешнюю цепь;
- предусмотрена возможность изменения состава газовой атмосферы; для этого в оба полуэлемента введены трубки для барботирования через угольную суспензию различных газов (аргон, кислород, азот, воздух, сероводород).

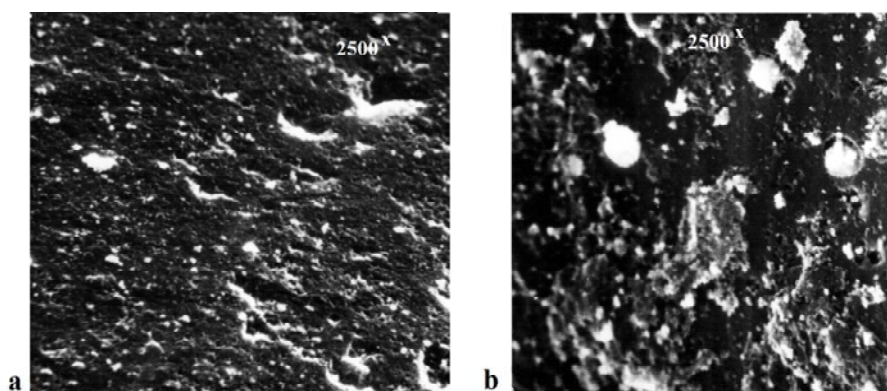
### Полученные результаты

#### *Внешние признаки окислительной сорбции*

При внесении в деаэрированный водный раствор  $H_2S$  вакуумированных гранул активированных АУ ( $[C]$  или  $[C(N)]$ ) образование элементарной серы не наблюдается, но при использовании вакуумированных окисленных АУ ( $[C(O)]$  или  $[C(N,O)]$ ) на них появляются следы элементарной серы.

Картина существенно меняется при внесении гранул любого из изучаемых АУ в аэрированный водный раствор сероводорода ( $H_2S$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ), т.е. когда реализуется система (●). В этом случае через небольшой промежуток времени (~10 мин) на внешней поверхности угольных гранул отчетливо наблюдается образование желтого налета элементарной серы, т.е. происходит адсорбция растворенного в водной пленке  $H_2S$  на поверхности гранул АУ ( $[C \cdots H_2S]$ ) и последующее образование серы ( $[C \cdot S^0]$ ).

Образующиеся осадки серы гидрофобные, пористые и достаточно прочно сцеплены с поверхностью гранул АУ (рис. 4).

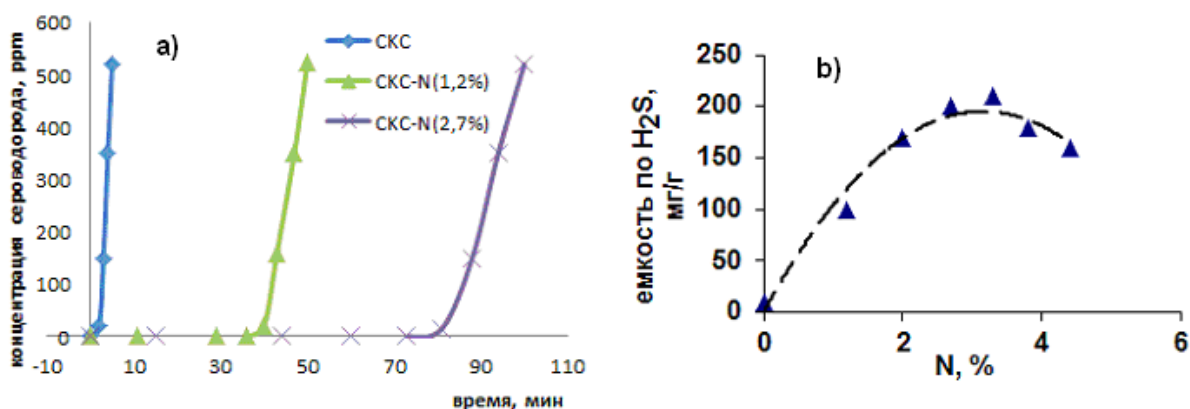


**Рис. 4.** Электронные микрофотографии участка поверхности АУ: а – исходный образец, б – после осаждения серы.

Данные электронной микроскопии последовательных стадий осаждения серы на поверхности гранул АУ показывают, что увеличение количества осажденной серы происходит в основном за счет роста ее первоначальных зародышей. Образующийся вначале сравнительно тонкий (с просветами) слой осадка при барботировании в систему (●) сероводорода и воздуха, утолщается и распространяется вдоль поверхности гранул АУ с сокращением площади просветов и размещением серы в порах.

#### **Адсорбционный эксперимент**

Формирование пленок элементарной серы на поверхности гранул АУ наблюдается также при пропускании влажных смесей «H<sub>2</sub>S – Ar» и «H<sub>2</sub>S – воздух (кислород)» через адсорбционную колонку, заполненную слоем АУ. Эти данные представлены на рис. 5а, где показаны выходные кривые сероводорода на исходном активированном АУ СКС и на образцах с различным содержанием азота.



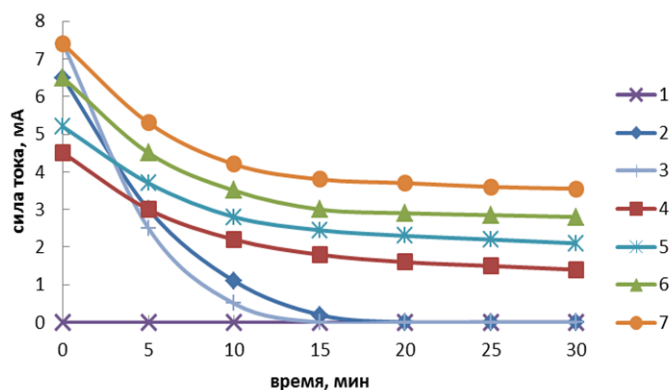
**Рис. 5.** Выходные кривые содержания сероводорода после адсорбционной колонки для АУ с различным содержанием азота (а) и зависимость адсорбционной емкости углей до проскока (б) [28].

Из рис. 5а видно, что время до «проскока» сероводорода после колонки существенно повышается при использовании образцов АУ, модифицированных азотом. При этом наблюдается существенное увеличение емкости от содержания азота в АУ. Эти результаты согласуются с аналогичными экспериментальными данными, полученными по адсорбции сероводорода на модифицированных азотом углях КАУ (рис. 5б) [28].

#### **Электрохимический эксперимент в ячейке с разделенными электродными пространствами**

Доказательством электрохимической природы связывания сероводорода на АУ является реализация его в гальванической ячейке с разделенными электродными пространствами (см. рис. 3). С учетом полученных результатов по поглощению сероводорода на различных АУ, где было показано, что активированные АУ ([С] и [С(N)]) не реагируют с обескислороженной сероводородной водой, в правом полуэлементе ячейки в опытах (рис. 3) во всех случаях находился тщательно обескислороженный активированный АУ СКС и фоновый раствор в который барботировали обескислороженную смесь «сероводород-аргон». В левый полуэлемент ячейки помещали различные АУ и через угольную суспензию барботировали кислород (воздух) или аргон.

Изучали зависимости токов (I, mA) от времени для процессов, протекающих в подсистеме В и системе (●) с участием различных АУ типа СКС. Полученные результаты представлены на рис. 6.



**Рис. 6.** Зависимость токов окисления сероводорода от времени в ячейке с разделенными пространствами при использовании различных углей и газовых сред.

При использовании в левом полуэлементе активированных АУ ([C] и [C(N)]) и барботировании обескислороженного аргона (подсистема **В**) ток во внешней цепи ячейки не регистрируется (прямая 1) и в правом полуэлементе элементарная сера не образуется.

Картина изменяется, когда в левом полуэлементе ячейки активированные АУ заменяются на окисленные образцы ([C(O)] и [C(N,O)]). В этом случае во внешней цепи проходит ток, затухающий за достаточно короткое время (кривые 2 и 3), а в правом полуэлементе на поверхности АУ образуется некоторое количество серы. В этом случае происходит окисление сероводорода за счет восстановления групп хинонного типа на поверхности АУ, находящегося в левом отделении ячейки. При непрерывной подаче H<sub>2</sub>S в правый полуэлемент процесс идет до исчерпания окислительной емкости АУ в левом полуэлементе.

При рассмотрении системы (●) с участием соответственно активированных ([C], [C(N)]) и окисленных АУ ([C(O)] и [C(N,O)]), когда в левый полуэлемент вместо аргона барботируется смесь «O<sub>2</sub> - Ar» или воздух, во всех случаях наблюдаются однотипные зависимости изменения тока во времени (кривые 4–7). Постепенное снижение тока обусловлено уменьшением активной площади поверхности АУ вследствие образования пленки элементарной серы. Следует отметить, что при использовании азотсодержащих углей регистрируются более высокие значения токов (скоростей) окисления H<sub>2</sub>S. Результаты проведенных экспериментов сведены в табл. 3, которая отражает возможность реализации ОС на различных АУ.

**Таблица 3.** Возможность реализации ОС сероводорода на различных АУ в подсистеме В и системе (●)

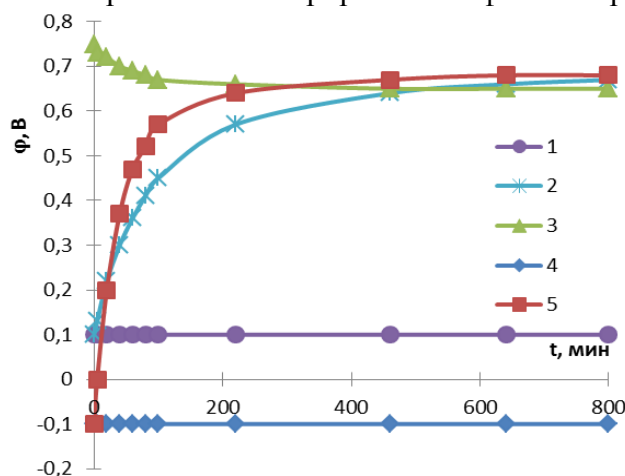
Подсистемы	Активные угли			
	[C]	[C(N)]	[C(O)]	[C(N,O)]
[C]   H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O	-	-	+	+
[C]   H <sub>2</sub> S, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	+	+	+	+

Из таблицы следует, что процесс ОС в системе (●) проходит на всех типах углей, тогда как для подсистемы **В** он реализуется лишь при использовании окисленных образцов.



### Формирование потенциалов поверхности активных углей

Для выяснения закономерностей формирования потенциалов АУ рассмотрены подсистемы **А** и **Б** для активированных ([C] и [C(N)]) и окисленных АУ ([C(O)] и [C(N,O)]). На рис. 7 представлены данные по кинетике формирования потенциалов поверхности АУ в обескислороженном и аэрированном фоновых растворах.



**Рис. 7.** Формирование потенциалов поверхности активных углей типа СКС в фоновых растворах: 1 - активированный [C] в обескислороженном фоновом растворе, 2 - активированный [C] в аэрированном фоновом растворе, 3 - окисленный [C(O)] в аэрированном фоновом растворе, 4 - активированный [C(N)] в обескислороженном фоновом растворе, 5 - активированный [C(N,O)] в аэрированном фоновом растворе.

При контакте тщательно вакуумированного активированного АУ с обескислороженным водным раствором фоновой электролита (подсистема **А**) на поверхности гранул АУ устанавливается исходный потенциал  $\varphi_{исх}$  (фактически потенциал нулевого заряда  $\varphi_{пнз}$ ).

Для активированного АУ СКС ([C]) в выбранных условиях – это начальная точка на оси ординат ( $\varphi_{исх} \sim +100$  мВ по Н-шкале). Без доступа кислорода (воздуха) такое значение потенциала сохраняется неограниченно долгое время (прямая 1, параллельная оси абсцисс). Для активированного азотсодержащего АУ ([C(N)]) потенциал нулевого заряда снижается почти на 200 мВ (прямая 4).

Кривая 2 и прямая 4 отвечают формированию потенциалов поверхности гранул активированных АУ ([C] и [C(N)]) в аэрированном фоновом растворе (подсистема **Б**). При этом потенциал поверхности активированных АУ возрастает от исходной величины ( $\varphi_{исх} = \varphi_{пнз}$ ) до значения, которое принято называть стационарным потенциалом АУ ( $\varphi_{ст}$ ). Для всех изученных АУ при выбранных условиях эксперимента его значение составляет  $\sim +680$  мВ. В случае азотсодержащего угля следует отметить более быстрое установление стационарного потенциала

Если в подсистеме **Б** использовать окисленный АУ [C(O)], то потенциал поверхности АУ достаточно быстро снижается от исходного ( $\varphi_{исх.(OУ)} \sim +750$  мВ) до стационарного значения  $\varphi_{ст} = +650$  мВ (кривая 3 на рис. 7).

Необходимо отметить, что стационарные потенциалы активированного и окисленного АУ в одном и том же фоновом растворе имеют близкие значения  $\varphi_{ст}$  ( $\sim \pm 100$  мВ).

Полученные закономерности определяют возможности и ограничения протекания Red|Ox-процессов в системе (●).

## Обсуждение результатов

**[C] | H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (●) – короткозамкнутая адсорбционно-электрохимическая система**

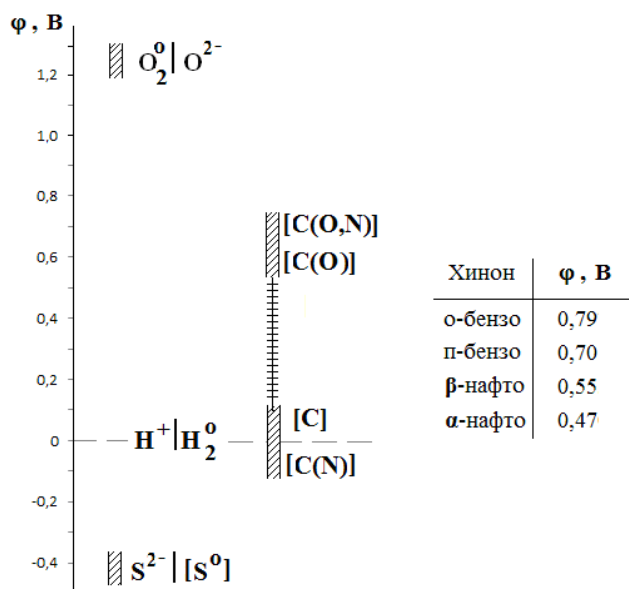
Обязательными условиями электрохимической природы Red|Ox-процессов, протекающих на границе раздела твердой, жидкой и газообразной фаз, являются:

- положительная разность электрохимических потенциалов участников изучаемой системы ( $\Delta\phi = \phi_{Ox} - \phi_{Red} > 0$ );
- физико-химическая неоднородность поверхности, включая наличие участков с различными значениями потенциалов;
- достаточно высокие значения проводимости твердой и жидкой фаз;
- возможность реализации актов окисления и восстановления на разных участках поверхности и на расстояниях, исключающих прямой контакт участников реакции.

Указанным критериям отвечают процессы в так называемых короткозамкнутых электрохимических системах (контактный обмен и коррозия металлов, саморазряд химических источников тока). К ним относятся также процессы восстановительной сорбции электроположительных металлов и окислительной сорбции летучих гидридов, проходящие на поверхности и с непосредственным участием активных углей. Именно АУ с их развитой поверхностью, многофункциональностью и высокопроводящей матрицей наиболее полно соответствуют указанным критериям, способствуя совместному прохождению сорбционных и окислительно-восстановительных процессов.

### Термодинамический критерий протекания процессов в системе (●)

Рассмотрим перечисленные критерии применительно к системе (●). Red|Ox-процессы в короткозамкнутой системе (●) возможны, когда она не находится в состоянии термодинамического равновесия. Изменение энергии Гиббса ( $-\Delta G = nF\Delta\phi$ ), регламентирует самопроизвольное протекание реакции, пока  $\Delta G$  ( $\Delta\phi$ ) не станет равным нулю.



**Рис. 8.** Рабочие потенциалы в системе (●).

На рис. 8 представлена схема рабочих потенциалов участников системы (●). Реагенты данной системы (сероводород и кислород) занимают на шкале потенциалов отрицательное и положительное места относительно водородного электрода ( $\Delta\phi > 0$ ). Видно также, что потенциалы поверхности АУ могут принимать различные значения

(от -100 мВ для активированных углей до +750 мВ, характерных для окисленных форм АУ) вне зависимости от наличия или отсутствия в системе молекулярного кислорода.

Как следует из результата эксперимента (рис. 7, прямые 1 и 4) потенциалы активированных углей в бескислородной среде (потенциалы нулевого заряда) лежат в интервале от -100 мВ до +100 мВ, причем по мере увеличения содержания азота в угольной матрице потенциал нулевого заряда смещается в отрицательную область.

Потенциал поверхности окисленных АУ в водных растворах электролитов характеризуется некоторой долей неокисленных участков поверхности, присутствием функциональных групп восстановительного (альдегиды, гидроксилы) и окислительного (хинонные (врезка на рис. 8) и карбоксильные группы) типов, а также формированием потенциала кислородного электрода. Таким образом, в зависимости от вкладов каждого из перечисленных факторов, компромиссный потенциал поверхности АУ перекрывает широкий диапазон значений (рис. 8).

### **Сопряжение Red | Ox - процессов в системе (●)**

Несмотря на то, что разность стандартных потенциалов кислорода и сероводорода существенно выше (~1,5 В), чем для сорбированных на поверхности АУ (~1 В) (рис. 8), на практике данный процесс в присутствии АУ протекает более интенсивно, что свидетельствует о существенной роли АУ в реализации реакции (1).

Рассмотрим процессы, протекающие на поверхности активированных АУ в ходе реакции (1). На начальной стадии происходит адсорбция реагентов на поверхности АУ. Далее молекулы H<sub>2</sub>S окисляются до элементарной серы с подкислением водного слоя и высвобождением двух электронов:

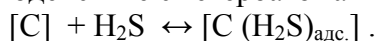


Адсорбированный на АУ кислород принимает протоны и электроны с образованием воды:



Таким образом, в системе (●) имеет место сопряжение полуреакций (2) и (3). Эти полуреакции сопряжены электронно-ионным балансом: электронов через проводящую угольную матрицу и протонов через поверхностную водную фазу. В таком случае АУ играют роль только переносчика электронов и протонов. Однако результаты сорбционного и электрохимического экспериментов с системой (●) при использовании окисленных АУ существенно отличаются (табл. 3). Это можно объяснить/рассматривая подсистему В с участием различных углей.

В подсистеме В, где [С] – тщательно дегазированные, активированные АУ, в том числе и содержащие некоторое количество азота [С(N)], где и АУ и сероводород – восстановители (рис. 8), возможна лишь сорбция сероводорода на развитой поверхности пористых АУ, а также его обратимое донорно-акцепторное взаимодействие с гетероатомами азота:

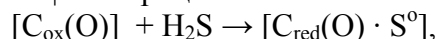


Результаты экспериментов показывают, что при пропускании влажного сероводорода через колонку с активированным АУ в отсутствие кислорода (подсистема В) сера не образуется; в ячейке с разделенными пространствами ток не идет (рис. 6, прямая 1), что обусловлено восстановительным характером и сероводорода, и активированных АУ (рис. 8).

Рассмотрим эти же процессы с участием окисленных АУ. Когда в подсистеме В используются окисленные АУ, то при взаимодействии сероводорода с углем в адсорбционной колонке происходит образование элементарной серы и в

электрохимической ячейке регистрируется ток, который со временем затухает (рис. 6, кривые 2 и 3) до исчерпания окислительной емкости угля.

В этом случае протекает Red|Ox - процесс



где  $[C_{ox}(O)]$  – АУ с «хинонными» группами, а  $[C_{red}(O)]$  – восстановленная – «гидрохинонная» форма. При этом происходит адсорбция и последующее окисление  $H_2S$  на поверхности окисленного АУ за счет наличия О-содержащих групп, обладающих окислительными свойствами (типа хинона), с превращением их в гидроксильные (типа гидрохинона) (рис. 2). Таким образом, при использовании активированных АУ они в данном процессе выступают лишь в роли переносчика электронов и протонов (в водной пленке на их поверхности), тогда как в случае применения окисленных АУ в процесс ОС включаются кислородсодержащие функциональные группы.

### Общая картина процесса окислительной сорбции

Взаимодействие сероводорода с кислородом (реакция 1) формально представляет собой однонаправленный перенос электронов и протонов от молекулы сероводорода к молекуле кислорода с образованием твердого осадка серы и воды. Схема электродных потенциалов (рис. 8) показывает термодинамическую возможность протекания этого процесса ( $\Delta\phi > 0$ ). Это подтверждается нестабильностью аэрированной «сероводородной воды» (при длительном стоянии образуется коллоидная сера).

В газофазной реакции  $H_2S + O_2$  и в аэрированной сероводородной воде наблюдается непосредственное (локальное) химическое взаимодействие реагентов.

В системе (●) в случае использования активированных АУ ( $[C]$  и  $[C(N)]$ ), наряду с чисто химическим механизмом (непосредственный контакт реагентов), происходит электрохимический процесс, включающий две стадии (полуреакции 2 и 3). Эти парциальные реакции являются независимыми одна от другой, но связаны между собой только тем, что их скорости одинаковы. В отличие от газофазной реакции (1) и процесса в аэрированной сероводородной воде, обе полуреакции при электрохимическом механизме могут быть локализованы на разных участках поверхности активированного АУ:

- проводимость АУ обеспечивает передачу электронов от донора к акцептору,
- проводимость раствора электролита обеспечивает «гальваническую связь» – сохранение электронейтральности.

В случае использования окисленных углей в системе (●). помимо указанного варианта, реализуется еще один тип сопряжения – передача электронов и протонов от адсорбированных молекул  $H_2S$  к группам «хинонного» типа с их восстановлением до групп «гидрохинонного» типа, которые передают электроны и протоны молекулам кислорода, окисляясь до «хинонной» формы и реализуя обратимое равновесие (рис. 2 и 9). Таким образом, окисленные АУ работают в данном процессе как «медиаторы» [29, 30].

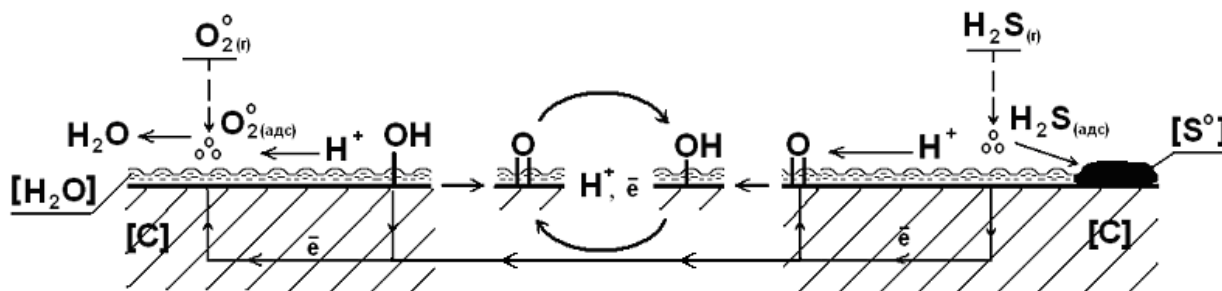


Рис. 9. Схема окислительной сорбции сероводорода на поверхности и с участием АУ.

Схема на рис. 9 отображает электрохимический механизм процессов в системе (●) при использовании окисленных углей:

- адсорбцию реагентов на поверхности АУ,
- разделенные пространственно акты окисления и восстановления компонентов системы,
- «медиаторное» действие обратимых хинон-гидрохинонных превращений на поверхности АУ при обеспечении электронно-ионного сопряжения.

### Заключение

Элементарные атомно-молекулярные Red|Ох-превращения, протекающие с непосредственным участием углеродных материалов (в том числе и АУ), обычно принято относить к области электрокатализа [31]. Характерными для такого типа процессов является перенос и обмен заряженных частиц, сопровождающиеся разрывом имеющихся и образованием новых химических связей.

В гетерогенной системе (●) происходит адсорбция каждого из реагентов (молекулы  $H_2S$  и  $O_2$ ) на развитой поверхности АУ. В ходе сорбции имеет место смещение и перенос электронной плотности между каждым из реагентов и адсорбентом. При этом существенно, что электроны могут довольно свободно перемещаться в объеме угольной матрицы, а перенос протонов в системе осуществляется по имеющейся на поверхности АУ водной пленке.

Это позволяет разделить Ох- и Red-процессы и проводить их практически независимо даже на электродах с разной химической природой (в нашем случае использовались активированные, окисленные и модифицированные азотом АУ). При этом непеременимым условием является, чтобы суммарное число элементарных актов сохранялось для обоих электродов.

Таким образом, можно считать, что электрокатализ (по крайней мере, в нашем случае) является более общим понятием и его можно применять не только для процессов с переносом электронов, но и более тяжелых частиц (протонов, ионов). Поскольку используемые в работе АУ являются электронообменниками [17], то можно говорить не только об электронном, но и о кислотно-основном катализе [32].

### Литература

1. Яворський В. Технологія сірки і сульфатної кислоти: Підручник. Львів: Львівська політехніка. 2010. – 404 с.
2. Tarasenko Yu.A., Bagreev A.A. Sorption-Electrocatalytic Oxidation of Volatile Hydrides of Synthetic Active Carbons. // 3-rd World Congress on Oxidation Catalysis (San-Diego, 1997).
3. Mikhalovsky S. V., Zaitsev Yu. P. Catalytic properties of activated carbons. I. Gas-phase oxidation of hydrogen sulphide. // Carbon. – 1997. – V. 35. No. 9. – P. 1367–1374.
4. Bagreev A., Menendez J.A., Dukhno I., Tarasenko Yu., Badosz T. J. Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide. // Carbon, – 42 (2004). – P.469–476.
5. Zaitsev Yu., Kuznetsova L., Tarasenko Yu., Zazhigalov V. The XPS Study of Hydrogen Sulphide Catalytic Oxidation on Surface of Synthetic and Natural Active Carbons. // North American Catalysis Society Meeting (Toronto, Canada, 2001). – P. 222.
6. Slavov S.V., Chuang K.T., Sanger A.R., Donini J.C., Kot J., Petrovic S. A proton-conducting solid state  $H_2S$ - $O_2$  fuel cell. 1. Anode catalysts, and operation at atmospheric pressure and 20-90°C // Int. J. Hydrogen Energy. – 1998. – V. 23. No 12. – P. 1203–1212.
7. Chuang K.T., Donini J.C., Sanger A.R., Slavov S.V. A proton-conducting solid state  $H_2S$ - $O_2$  fuel cell. 2. Production of liquid sulfur at 120-145°C. // Int. J. Hydrogen Energy. – V.25. – 2000. – P.887–894.

8. Разумовский С.Д. Кислород – элементарные формы и свойства. Москва: Химия. 1979. – 304 с.
9. Walrafen G.E. H-bond pair volume for water. // J. Chem. Phys. – 2004. – V. 121. – P. 2729–2736.
10. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. Москва: Химия. 1979. – 678 с.
11. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. Москва: Мир. 1976. – 595 с.
12. Першина Е.Д., Каздобин К.А. Проводимость водных сред как альтернатива электронного и ионного переноса. // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30. – №6. – С. 627–642.
13. Adib F., Bagreev A., Badosz T. Effect of Surface Characteristics of Wood-Based Activated Carbons Adsorption of Hydrogen Sulfide. // J. Colloid and Interface Science. – 1999. – V. 214. – P. 407–415.
14. Стрелко В.В.. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. Киев: Наукова думка. 2008. – 303 с.
15. Boehm H.P.. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. // Carbon. – 1994. – V. 32. – No. 5. – P. 759–769.
16. Zhuravsky S.V., Kartel M.T., Tarasenko Yu.O., Laszlo K. et al. N-containing carbons from styrene-divinylbenzene copolymer by urea treatment. // Applied Surface Science. – V. 258. – 2012. – P. 2410–2415.
17. Кожевников А.В. Электроноинообменники. Ленинград: Химия. 1972. – 128 с.
18. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка. 1981. – 200 с.
19. Kinoshita K. Carbon. Elektrochemical and Physicochemical Properties. N-Y.: Wiley. Intersci.pub. 1988. – 534 p.
20. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. Москва: Наука. 1984, – 248с.
21. Журавский С.В., Каленюк А.А., Картель Н.Т., Тарасенко Ю.А., Хаврюченко В.Д., Безносик Ю.А. Квантово-химическое моделирование взаимодействия сероводорода и кислорода с активными углями. // Поверхность. – 2013. – 5(20). – С. 155–167.
22. Zhuravsky S.V., Kartel M.T., Puziy O.M. Syntehesis and catalytic properties of N-containing synthetic carbons on a basis of copolymer of styrene and divinylbenzene. // Combined and Hybrid Adsorbents. – Springer. – 2006. – P. 201–206.
23. Журавский С.В., Картель Н.Т., Ласло К., Тарасенко Ю.А. Получение и пористая структура синтетических азотсодержащих углей на основе стиролдивинилбензольного сополимера. // Поверхность. – 1(16). – Киев. – 2009. – С. 78–86.
24. Тарасенко Ю.А., Журавский С.В., Духно И.Н., Картель Н.Т., Хаврюченко В.Д. Моделирование взаимодействия меламина с поверхностью активных углей. // Вісник Харківського національного університету. – Хімія. – 2010. – №932. – 19(42). – С. 129–138.
25. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. «Чистые химические вещества». Химия. 1974. – 408 с.
26. Тарасенко Ю.А., Копыл С.А., Лапко В.Ф., Зарубицкая Л.И., Томизука И. Потенциометрическое исследование окисленных углей в водных растворах поверхностно-неактивных электролитов. // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – 11. – С. 1780–1783.
27. Духно І.М., Лисенко А.О., Гоба В.Є., Тарасенко Ю.О. Окисно-відновні процеси за участю активного вугілля у комірці з розділеними просторами. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. – Вип. 9. – С. 64–70.
28. Духно І.М. Синтез та електронодонорні властивості N-, O-вмісного активного вугілля: Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук: 01.04.18 / ІХП – Київ. – 2004. – 20 с.
29. Ксенжек О.С., Петрова С.А. Электрохимические свойства обратимых биоогических редокс-систем. Москва: Наука. 1986. – 152 с.

30. Кассиди Г.Дж., Кун К.А. Окислительно-восстановительные полимеры. Ленинград: Химия. 1967. – 272 с.
31. Проблемы электрокатализа. Под ред. Богоцкого В.С. / Москва: Наука. 1980. – 272 с.
32. Кузнецов А.М. О возможных видах электрокатализа. / Электрохимия. – 1983. – Т. 19. – № 2. – С. 218–222.

### ОКИСЛЮВАЛЬНА СОРБЦІЯ СІРКОВОДНЮ НА МОДИФІКОВАНОМУ АКТИВОВАНОМУ ВУГІЛЛІ

**С.В. Журавський, Г.О. Каленюк, М.Т. Картель, Ю.О. Тарасенко,  
Ю.П. Зайцев<sup>1</sup>, І.М. Іваненко<sup>2</sup>**

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

<sup>1</sup> *Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України  
вул. Генерала Наумова 13, Київ, Україна*

<sup>2</sup> *Національний технічний університет України «КПІ»*

*Проведено сорбційно-електрохімічне дослідження процесів окиснення сірководню на поверхні модифікованого активного вугілля (АВ). Отримані залежності токів окиснення сірководню у комірці з розділеними електродними просторами від природи вугілля та складу газових сумішей. Вивчена кінетика формування потенціалів поверхні АВ. Висвітлена електрохімічна природа окиснення сірководню киснем на поверхні і за участю активного вугілля. Встановлена медіаторна роль кисеньвмісних АВ в цьому процесі. Доведено вплив гетероатомів азоту на активність вугілля в реакціях окисно-відновного типу.*

### OXIDATIVE SORPTION OF HYDROGEN SULFIDE ON MODIFIED ACTIVATED CARBONS

**S.V. Zhuravsky, A.A. Kaleniuk, N.T. Kartel, Yu.A. Tarasenko,  
Yu.P. Zaitsev<sup>1</sup>, I.N. Ivanenko<sup>2</sup>**

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

<sup>1</sup> *Institute for Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,  
13 General Naumov Street, Kiev 03164, Ukraine*

<sup>2</sup> *National Technical University of Ukraine "KPI"*

*Adsorption-electrochemical study of the oxidation of hydrogen sulfide on the surface of modified activated carbons (AC) are carried out. The dependences of the currents of hydrogen sulfide oxidation in the cell with separate spaces on the nature of coal and gas mixtures are obtained. The kinetics of formation of the AC surface potentials are studied. The nature of the electrochemical oxidation of hydrogen sulfide with oxygen on the surface and with the participation of active carbon are shown. Established the role of oxygen-containing AC as mediator in this process. Confirmed influence of heteroatoms of nitrogen by activity of coals for reactions by redox type.*