

Дисертационният труд съдържа 98 страници, 1 таблица и 38 фигури. В библиографията са включени 111 литературни източника. Експерименталната работа е извършена в Институт по Инженерна Химия и Институт по Електрохимия и Енергийни Системи „Академик Евгени Будевски“.

Защитата на дисертационният труд ще се проведе на ..... от ..... часа в Институт по Инженерна Химия – БАН, София, ул. „Акад. Георги Бончев“, бл. 103.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Института по Инженерна Химия.

Автор: Надежда Драгомирова Шукова

Тема: Каталитично окисление на сулфидни йони

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ  
ИНСТИТУТ ПО ИНЖЕНЕРНА ХИМИЯ

**маг. инж. Надежда Драгомирова Шукова**

## **КАТАЛИТИЧНО ОКИСЛЕНИЕ НА СУЛФИДНИ ЙОНИ**

### **Автореферат**

за присъждане на образователна и научна степен

„ДОКТОР“

по научна специалност 4.2 Химически науки

(Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология)

Научни консултанти: 1. доц. д-р Е. Разказова – Велкова

2. проф. д-тн В. Бешков

Научно жури: проф. Константин Петров

проф. Райчо Райчев

доц. Йолина Хубенова

проф. д-тн В. Бешков

доц. Татяна Петрова

София

2021 г.

## СЪДЪРЖАНИЕ

### ОЗНАЧЕНИЯ И СЪКРАЩЕНИЯ

ВЪВЕДЕНИЕ 1

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ 2

I. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ 3

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ 5

1. Влияние на състава на моделните разтвори върху процеса на окисление на сулфидни йони 5
2. Изследване на влиянието на концентрацията на сулфидни йони върху скоростта на окисление в моделни морски води 6
3. Избор на катализатор за процеса на окисление на сулфидни йони 6
4. Определяне на оптималното количество катализатор 9
5. Определяне на кинетичните параметри на подбраният за процеса на окисление катализатор, при различни хидродинамични режими 11
6. Изследване на структуриран катализатор 19
  - 6.1. Каталитични свойства на  $ZrO_2$  върху структуриран катализатор според метода на нанасяне 19
  - 6.2. Сравняване на каталитичната активност на  $ZrO_2$ -катализатор в прахообразна форма и нанесен върху структурирана въглеродна вата 21
  - 6.3. Възможност за многократно използване на  $ZrO_2$ , нанесен върху структурирана въглеродна вата 23
7. Непрекъснат процес на окисление на сулфидни йони при използване на структуриран катализатор 24
8. Електрохимични изследвания на процеса на окисление на сулфидни йони 26

ИЗВОДИ	31
НАУЧНИ ПРИНОСИ	32
НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ	33
ЦИТАТИ	33
ДОКЛАДИ И ПОСТЕРНИ СЪОБЩЕНИЯ	33

## ОЗНАЧЕНИЯ

C – концентрация, mg/l

Ea – активираща енергия, kJ/mol

G – маса, g

k – скоростна константа, min<sup>-1</sup>

S – повърхност, m<sup>2</sup>/g

t – време, min

V – обем, ml

$\lambda$  – дължина на вълната, nm

## СЪКРАЩЕНИЯ

BET – метод за определяне на специфична повърхност и порьозност на проби

SEM – сканираща електронна микроскопия

XRD – рентгеновият фазов анализ

## ВЪВЕДЕНИЕ

Сероводородът е токсичен за живите организми с изключение на някои бактерии, които го окисляват до сулфати. Източниците на сероводорода имат както естествен, така и антропогенен характер. Основни замърсители са някои органични съединения, съдържащи сяра, изкуствени влакна, доменни пещи, кожухарската и хартиено – целулозната промишленост, а в големи количества - нефтодобива, при анаеробно разпадане на органична материя в септичните ями, канализационната мрежа и др.

Разработени са множество методи за обезвреждане на сероводород и сулфиди, но повечето от тях са свързани с големи експлоатационни и капиталови разходи под формата на енергия и химикали. Много от тях генерират допълнителни отпадъци. Често елементарната сяра е краен продукт.

Едни от най-перспективните методи са свързани с производството на водород и електрическа енергия в горивни елементи или електролизьори. При наличието на подходящи катализатори ефективността на генерираната енергия може да бъде увеличена, чрез окисление на сулфидите до сулфати, при което се обменят осем електрона, вместо два, както е при получаването на елементарна сяра.

Черно море представлява уникална по рода и размерите си екосистема на планетата. Дълбоководните черноморски води съдържат значително количество сероводород. Поради затворения и дълбоководен характер на Черно море се създават условия за натрупването му и това е една от причините за липса на живот под определена дълбочина. Естественото натрупване на органична материя и сероводород е голяма екологична заплаха за Черно море. Повечето методи за обезвреждане на сулфиди не са приложими за Черно море, но разработването на нова технология за отстраняване на сероводород при едновременно получаване на енергия би решило част от екологичните проблеми на басейна.

Научен интерес представлява разработването на евтини и ефективни катализатори за окисление на сулфиди до сулфати и тяхната експлоатация, както за самостоятелно почистване на води от сероводород, така и за влагането им в електроди за горивни елементи.

## ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

**Целта** на настоящия дисертационен труд е да се подбере и изучи катализатор, подходящ за окисление на сулфидни йони, за очистване на отпадъчни води. Да се разгледат възможностите за влагането на подобрения катализатор в аноди на горивни елементи за окисление на сулфиди до сулфати. Да се подберат условия, подходящи за отстраняването на сероводород от водите на Черно море.

За постигането на тази цел е необходимо да се изпълнят следните **задачи**:

1. Да се изследва влиянието на състава на моделните разтвори на морска вода върху окислителните процеси;
2. Изследване на влиянието на концентрацията на сулфидните йони върху скоростта на окисление в моделни морски води;
3. Сравнение и избор на катализатор върху скоростта на окисление на сулфидни йони до сулфатни в моделни морски води;
4. Определяне на оптималното количество катализатор;
5. Определяне на кинетичните параметри на подобреният за процеса на окисление катализатор, при различни хидродинамични режими;
6. Влияние на светлината върху процеса на окисление на сулфидни йони;
7. Изследване на електрохимичната активност на катализатора;
8. Изследване на непрекъснат процес в реактор със структуриран катализатор.

## МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

### 1. Определяне на концентрацията на сулфидни ( $S^{2-}$ ) йони

Определянето на концентрацията на сулфидни йони се извършва по БДС **17.1.4.09:1979** – фотометрично определяне на сулфидни ( $S^{2-}$ ) йони чрез превръщането им в метилен блу (*метиленово синьо*) при добавяне на N-N-диметил-p-фенилендиамин (ДМФА) в присъствието на  $FeCl_3$ . Концентрационния диапазон по методиката е  $[0.05 \div 1 \text{ mg/l}]$ . За експериментите е използван N-N-диетил-p-фенилендиамин (ДЕФА), който е два пъти по-чувствителен.

### 2. Определяне на концентрацията на общо количество редутори

Концентрацията на общото количество редутори (тиосулфати, дитионати, сулфиди, сулфити и други) се определя йодометрично, при индикатор скорбяла.

### 3. Определяне на концентрацията на сулфитни ( $SO_3^{2-}$ ) йони

Концентрацията на сулфитни йони се определя йодометрично. За индивидуалното им определяне от другите редутори, реагиращи с йода се прилага маскирането им с формалдехид в оцетнокисела среда.

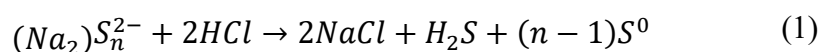
### 4. Определяне на концентрацията на сулфатни ( $SO_4^{2-}$ ) йони

Концентрацията на сулфатните йони се определя чрез титруване на излишъка от количеството  $Ba^{2+}$  с разтвор на етилен-диамин-тетраоцетна киселина (EDTA) и в присъствие на ериохром черно Т, като индикатор.

### 5. Качествени реакции за наличие на други серни съединения

Наличието на полисулфидни, сулфити, сулфати и тиосулфати се определя качествено по следния начин:

Полисулфиди – към малко количество неразредена проба в епруветка се добавят 2-3 капки  $HCl$ , появата на опалесценция от елементна сяра в пробата е указание, че в нея се съдържат полисулфиди:



Сулфити и сулфати – към малко количество неразредена проба в епруветка се добавя  $BaCl_2$ ; при наличие на сулфити или сулфати пробата опалесцира. Бариевият



сулфит е разтворим в кисела среда, докато бариевия сулфат не се разтваря. Тестът се провежда с прибавяне на HCl.

Качествено тиосулфати се доказват, като към малко количество неразредена проба в епруветка се прибавят няколко капки 5% разтвор на железен трихлорид. При наличие на тиосулфати разтворът от прозрачен/жълтеникъв става черен, като оцветяването изчезва след няколко секунди.

Следенето на pH на разтворите и неговото намаляване говори за получаване на сулфити и сулфати.

#### 6. Метод за определяне на специфична повърхност и порьозност на проби (BET)

Характеристиките на текстурата на катализаторите са определени чрез нискотемпературна (77.4 K) азотна адсорбция в апарат Quantachrome Instruments NOVA 1200e (САЩ). Преди измерването всички проби са обгазени за 16 часа във вакуум при 150 °C. Изотермите за адсорбция-десорбция на азот са анализирани за оценка на:

6.1. специфични повърхностни площи (SBET) - определени са въз основа на уравнението BET.

6.2. общият обем на порите ( $V_t$ ) изчислен е в съответствие с правилото на Гурвич при относително налягане близо до 0,99.

6.3. обемът на микропорите ( $V_{mi}$ ) и специфичната повърхност, свързана с микропорите ( $S_{mi}$ ), както и външната специфична повърхност ( $S_{ext}$ ) са оценени съгласно V-t-метода.

6.4. разпределението на размера на микропорите ( $D_{av}$ ) е направено по метода на Дубинин-Астахов. В допълнение, разпределението на размера на порите е изчислено по DFT метод, използвайки NLDFT модел с въглеродни пори с форма на цепка.

#### 7. Сканираща електронна микроскопия (SEM)

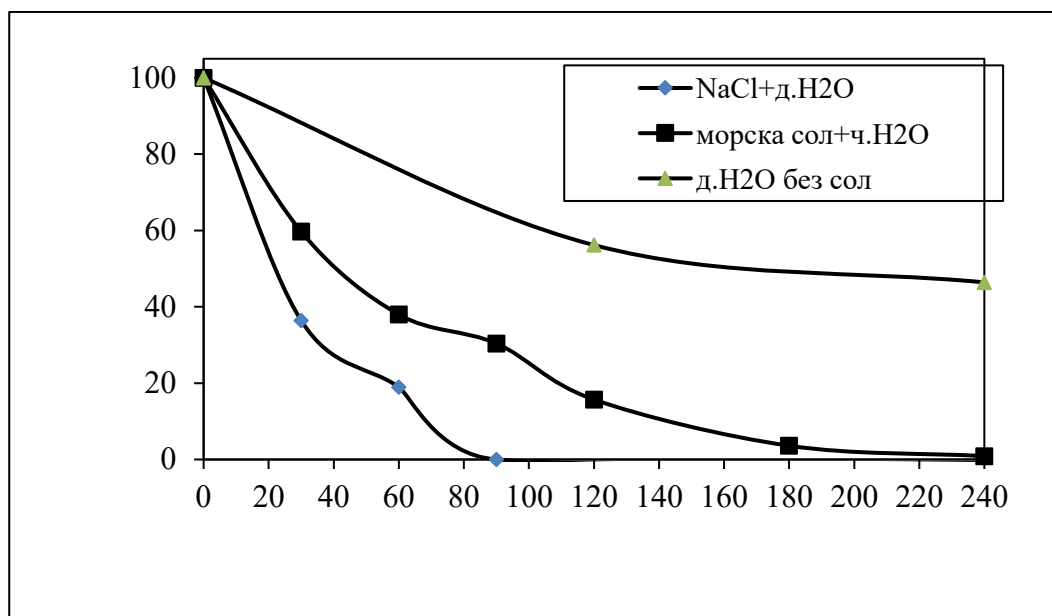
За целта е използван електронен микроскоп JSM 6390 (JEOL, Япония).

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

### 1. Влияние на състава на моделните разтвори върху процеса на окисление на сулфидни йони

На фиг. 1 е показано сравнение между окислението на сулфидни йони в различни моделни системи, при една и съща концентрация на сулфидите (65 mg/l). Моделен разтвор 1 е приготвен чрез разтваряне на NaCl в дестилирана вода (16,5 г/л), моделен разтвор 2 – морска сол в чешмяна вода и моделен разтвор 3 – чиста дестилирана вода, без сол.

Наличието на допълнителните йони, различни от  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , в моделен разтвор 2, забавят скоростта на окисление (фиг.1).

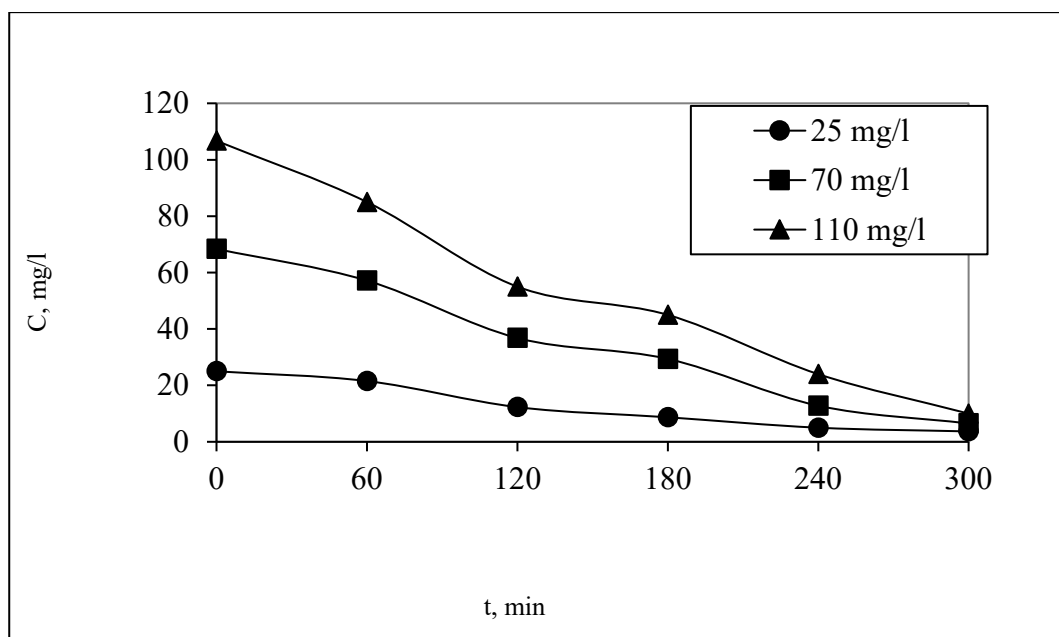


Фиг.1. Сравняване скоростта на окисление на сулфидните йони в моделни системи

Следващите експерименти са проведени с моделен разтвор на морска вода 3, с цел да се оцени възможността за каталитично окисление на сулфиди от морска вода и други природни източници, но допълнителните йони да не създават пречка за качествено и количествено определяне на целевите продукти на реакцията, а именно сулфатите, които се съдържат в морската сол.

## 1. Изследване на влиянието на концентрацията на сулфидните йони върху скоростта на окисление в моделни морски води

Изследвано е влиянието на началната концентрация на сулфида (25-125 mg/l) върху скоростта на окисление без използване на катализатор. Процесът на окисление на сулфидните йони е бавен (около 10 % намаляване на сулфидните йони за първите шестдесет минути) без използването на катализатор (фиг.2).



Фиг.2. Влияние на началната концентрация на сулфид върху степента на окисление, без катализатор

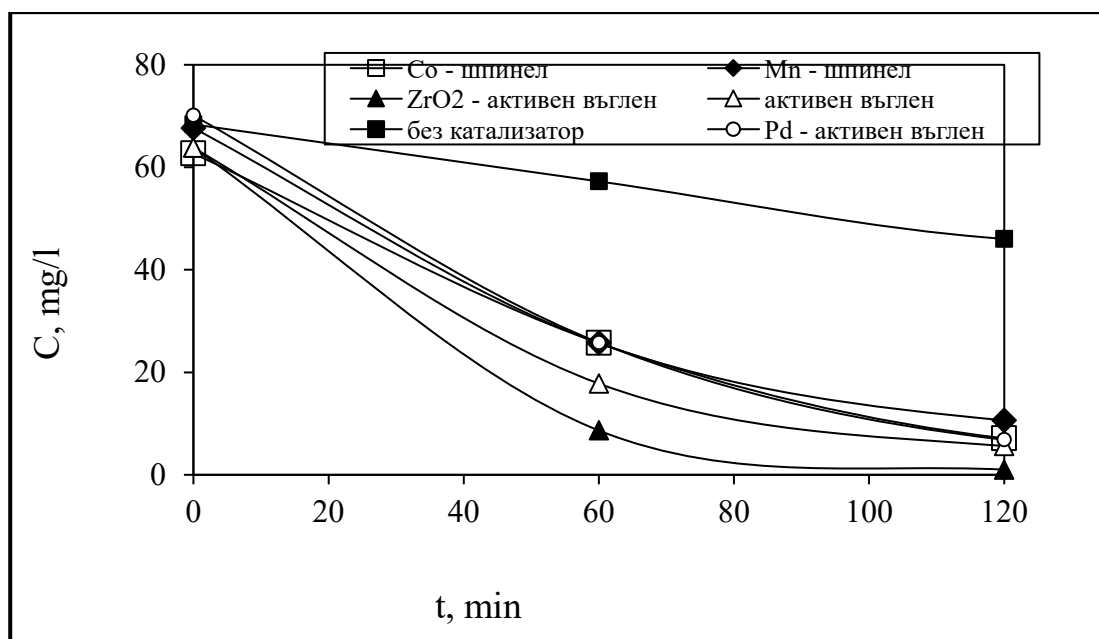
Във всички случаи намаляването на концентрацията е 50 % на втория час, 80 % на третия и 90% след четвъртия.

## 2. Избор на катализатор за процеса на окисление на сулфидни йони

За да се избере подходящ катализатор експериментите са проведени при стайна температура, една и съща скорост на разбъркване (200 rpm) и 200 ml обем на разтвора. Въвеждането на катализатор в обема на реактора води до значително ускоряване на процеса. На фиг.3 е показано влиянието на типа катализатор върху скоростта на окисление при начална концентрация на сулфиди 65 mg/l. Проведени са сравнителни експерименти с еднакво количество (0,1g) на няколко катализатора и активения въглен.

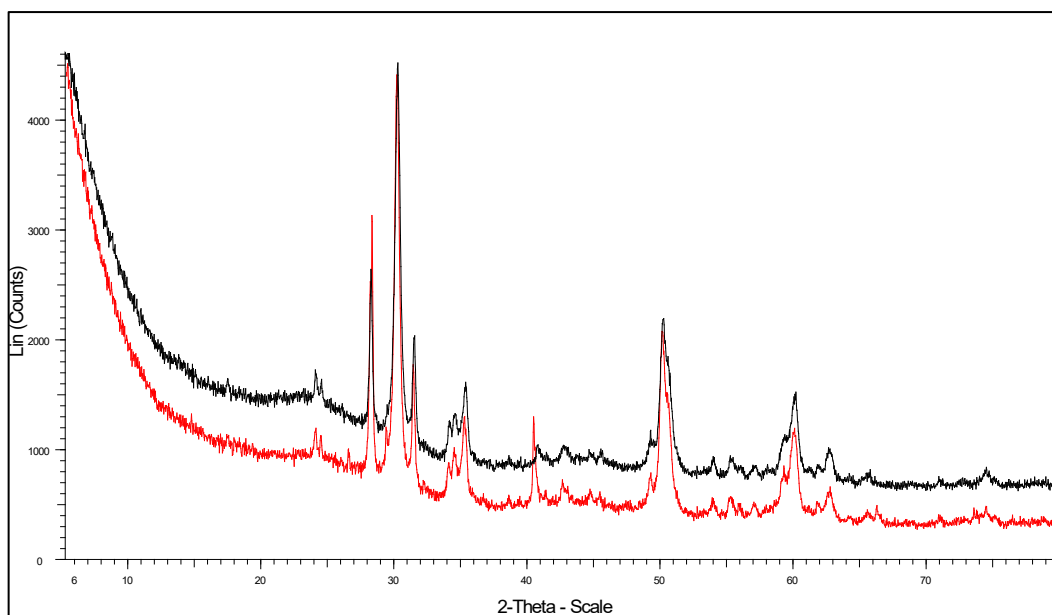
Всички катализатори са инкорпорирани върху матрица от активен въглен, като методът им на приготвяне е пропиване на органичен материал със съответната сол- прекурсор и последваща пиролиза с едновременна активация. За сравнение е показано и окислението при същата концентрация без наличие на катализатор. За охарактеризиране на каталитичната активност на различните катализатори се съди по изчерпването на сулфидните йони с времето.

Ефектът на различните катализатори е съизмерим, като активният въглен също показва добра каталитична активност (фиг.3).



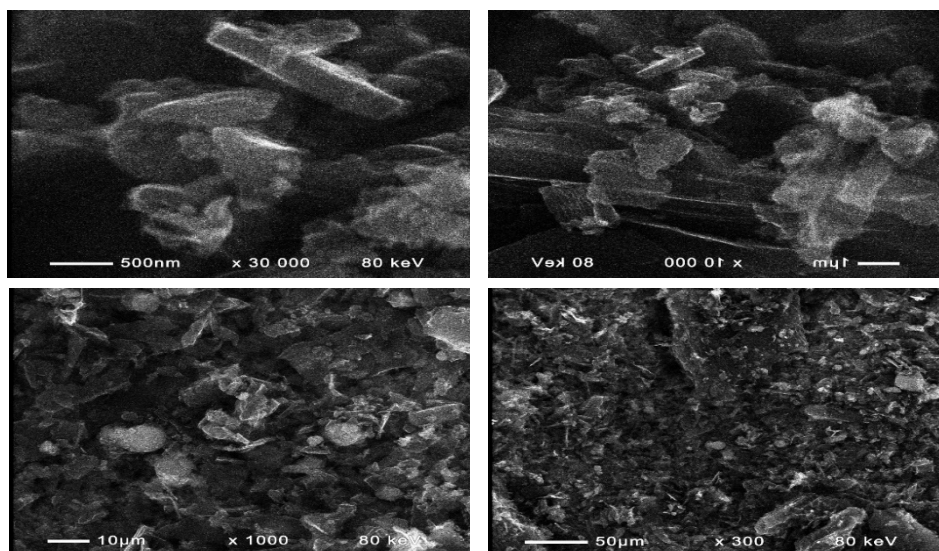
Фиг.3. Влияние на типа катализатор върху скоростта на окисление

ZrO<sub>2</sub> катализатор дава най – висока скорост на окисление в сравнение с тази на Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Pd катализатори. От всички тествани катализатори единствено ZrO<sub>2</sub> катализатор окислява сулфидните йони до сулфатни. За по-нататъшните експерименти е използван ZrO<sub>2</sub> катализатор, инкорпориран в матрица от активен въглен. Катализаторът е охарактеризиран чрез: адсорбция по йод, XRD преди и след окисление на сулфидни йони (фиг.4.), SEM (фиг.5) и BET (таблица 1). Специфичната повърхност по йод е 780 m<sup>2</sup>/g.



Фиг.4. Рентгенограма на използвания  $ZrO_2$  катализатор преди (-) и след работата (-) му в работната клетка

Рентгенограмата (фиг. 4) показва, че няма наличие на допълнителни съединения и промяна на състава (структурата) на катализатора вследствие окислението на сулфидни йони. Това говори за устойчивост на катализатора и показва възможността му за многократно експлоатация без пасивиране.



Фиг.5. SEM изображение на  $ZrO_2$ -катализатор

Таблица.1. Показатели за повърхност на катализатори чрез BET анализ

проба	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$S_{\text{mi}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$S_{\text{ext}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{t}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{mi}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$D_{\text{av}}$ nm
Активен въглен	319	262	57	0.18	0.11	2.2
Активен въглен с $\text{ZrO}_2$ -катализатор	493	345	147	0.30	0.18	2.4

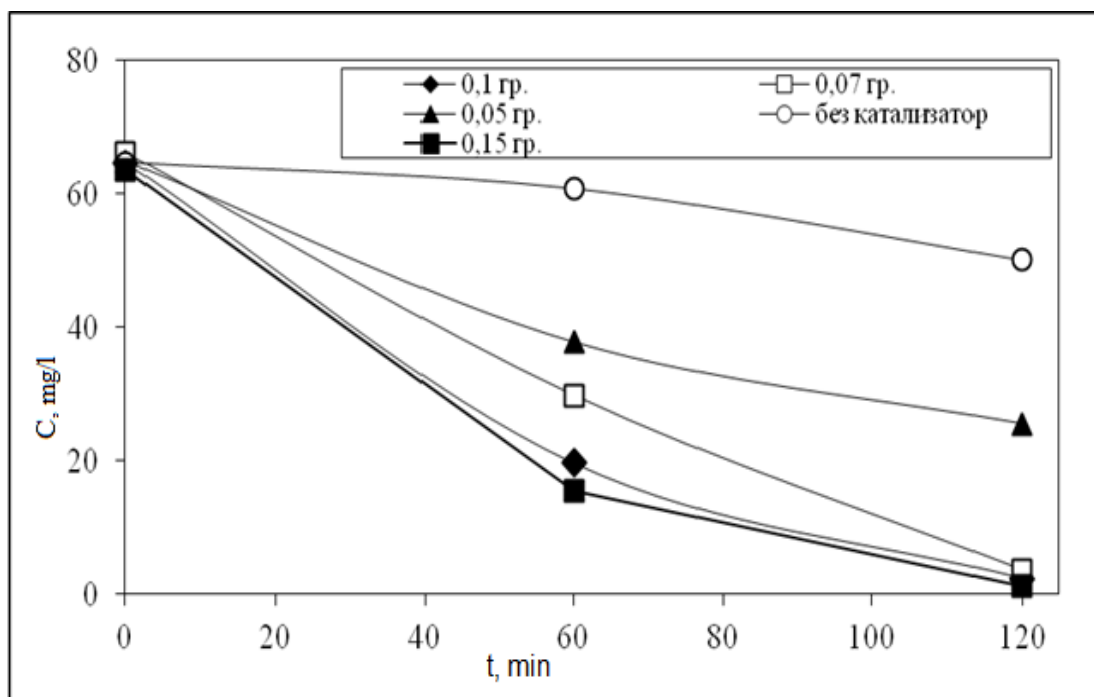
В таблица 1 са показани характеристиките на текстурата на катализаторите. Изотермите за адсорбция-десорбция на азот са анализирани за оценка на следните параметри: специфични повърхностни площи ( $S_{\text{BET}}$ ), специфична повърхност, свързана с микропорите ( $S_{\text{mi}}$ ), външна специфична повърхност ( $S_{\text{ext}}$ ), общ обем на порите ( $V_{\text{t}}$ ), обем на микропорите ( $V_{\text{mi}}$ ) и разпределението на размера на микропорите ( $D_{\text{av}}$ ).

### 3. Определяне на оптималното количество катализатор

Направени са експерименти при различно количество на  $\text{ZrO}_2$  катализатор.

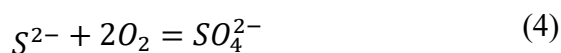
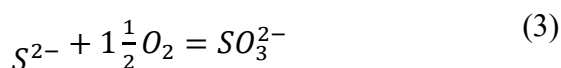
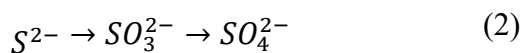
От фигура 6 се вижда, че при намаляване на количеството катализатор с 50%, скоростта на окисление пада от 75% на 50%.

Оптималното количество използван катализатор, който дава добра скорост на окисление е 0,1g за 200 ml обем на разтвора. С по – малко количество скоростта на окисление е ниска, а с по – голямо количество, скоростта на реакцията не се променя значително.



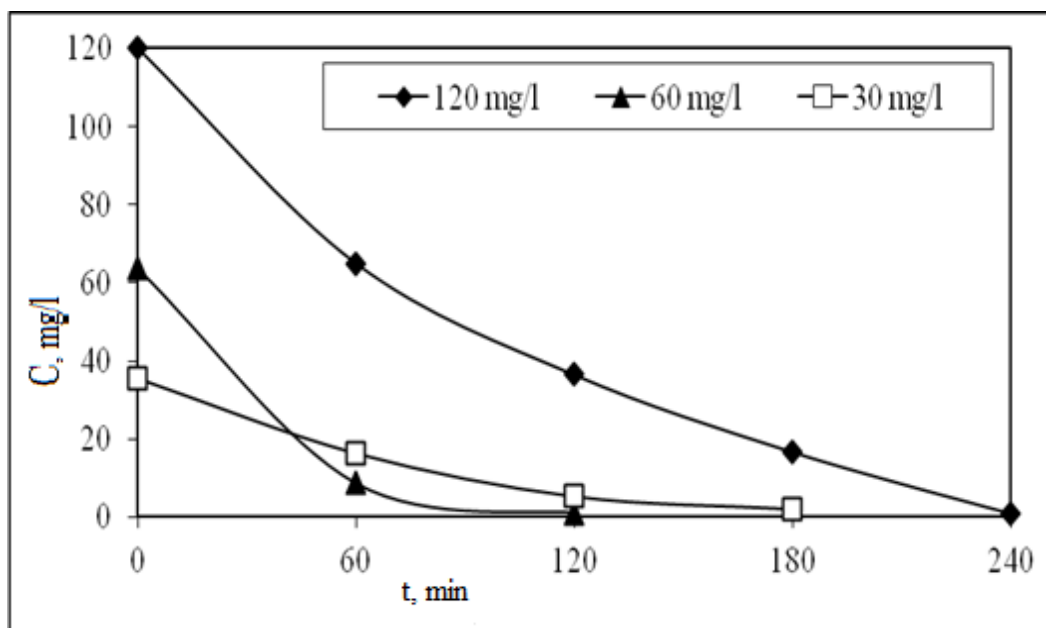
Фиг.6. Влияние на количеството  $ZrO_2$  катализатор върху скоростта на окисление при начална концентрация 60 mg/l

При всички проведени експерименти качествено не се открива сяра и тиосульфати. рН на разтворите е силно алкално (рН = 12) и затова се предполага, че най-вероятният механизъм за протичане на реакцията е:



Тиосульфатите са много стабилни при високи стойности на рН и окислението до сульфати става много бавно.

Изследвано е влиянието на началната концентрация на сулфиди при едно и също количество катализатор (фиг.7).



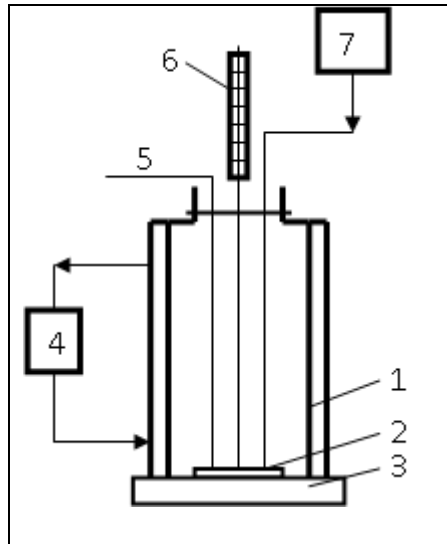
Фиг.7. Влияние на началната концентрация на сулфиди върху скоростта на окисление при едно и също количество  $ZrO_2$  катализатор

От фиг.7 се вижда, че подходяща сулфидна концентрация за водене на процеса е 60 – 70 mg/l. При ниската и високата концентрации 50% от сулфидите са окислени за 1 час, докато при 60 mg/l за същото време са окислени 90%. Причината за по – ниската скорост на окисление, при високите концентрации, вероятно е натрупването на междинни съединения и осъществяването на конкурентни реакции. Продуктите на реакцията, при използване на  $ZrO_2$  катализатор, са предимно сулфатни йони.

4. Определяне на кинетичните параметри на подбраният за процеса на окисление катализатор, при различни хидродинамични режими.

Експериментите за определяне на кинетичните параметри на процеса на окисление на сулфидни йони са проведени в затворена термостатирана клетка (фиг.8).

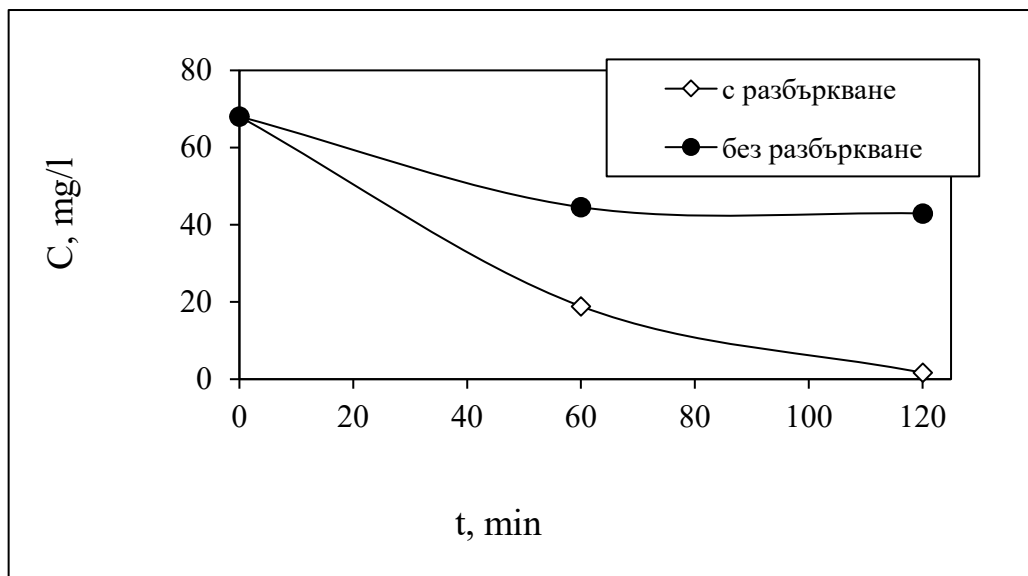




Фиг.8. Схема на термостатирана клетка. 1-термостатирана клетка; 2,3-магнитна бъркалка; 4-термостат; 5- пробоотборник; 6- термометър; 7- аератор

Реакторът е статичен с идеално смесване. При режим с аерация се подава непрекъснато поток от въздух с компресор 100 l/h. При това се постига насищане на водата с разтворен кислород.

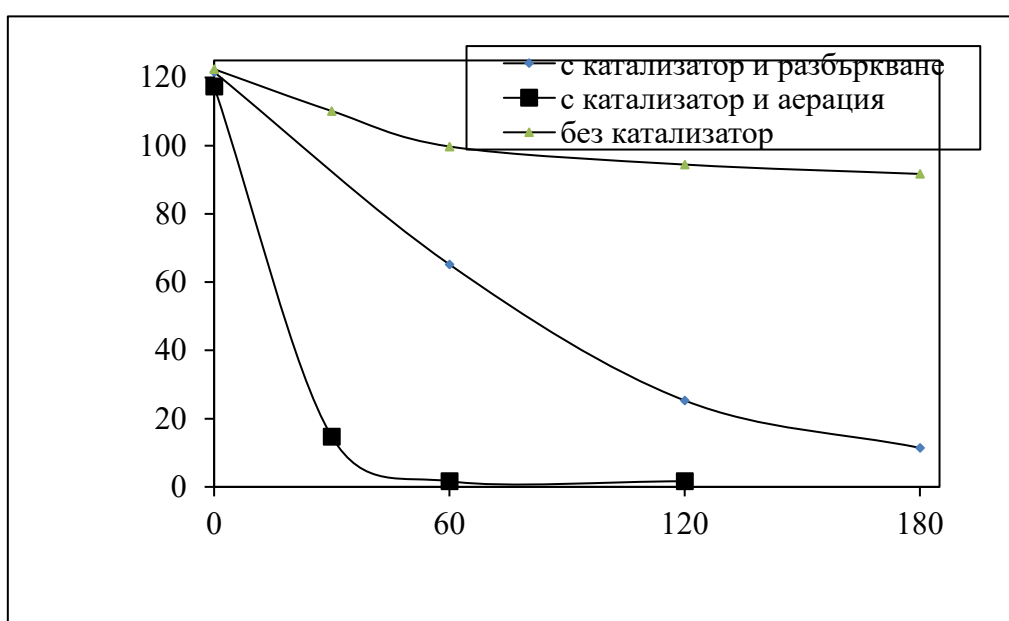
На фигура 9 е направено сравнение за влиянието на разбъркването върху процеса на окисление на сулфидни йони.



Фиг.9. Сравняване скоростта на окисление на сулфидните йони с и без разбъркване при 200 rpm

От фигурата се вижда, че процесът без разбъркване протича значително по-бавно. За първия час, без наличие на разбъркване, са окислени 10 % от сулфидните йони, докато при наличие на разбъркване са окислени 60% от тях. Причината за тази ниска скорост е факта, че без никакво разбъркване катализатора не се омокря.

На фигура 10 са представени резултатите за скоростта на окисление на сулфидни йони при два хидродинамични режима и стайна температура – аерация и разбъркване. Аерацията се осъществява при подаване на 100 l/h въздух в обема на разтвора, а разбъркването е при 200 грт. Обемът на разтвора, както и в останалите експерименти е 200 ml, а количеството катализатор е 0,1 g.



Фиг.10. Скорост на окисление на сулфидни йони при различни хидродинамични режима и стайна температура

От фигурата се вижда, че при режим на аерация сулфидните йони са на практика изчерпани още на първия час, докато при режим на разбъркване дори и след третия час концентрацията на сулфидните йони е 10% от първоначалната.

За определяне кинетиката на реакцията на окисление на сулфидни йони се разглежда реакция, описвана от кинетично уравнение (6) от псевдо-първи порядък. Следователно разглежда се само изразходването на сулфидните йони и хода на реакцията се описва само по степента на превръщане. Приема се, че концентрацията на разтворения кислород е постоянна и тя е в голям стехиометричен излишък и нейната

стойност влиза в стойността на т.нар ефективна скоростна константа ( $k$ ). Тя се определя по наклона на праволинейната графична зависимост в логаритмичен вид (7).

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot C, \quad (6)$$

$$\ln \left( \frac{C}{C_0} \right) = kt, \quad (7)$$

където  $t$  е времеви интервал.

Определени са кинетичните параметри при два режима на работа: непрекъснатата аерация и разбъркване с едни и същи обороти и три температури ( 20°, 30° и 60° C).

Скоростни константи на процеси на окисление, проведени без катализатор при:

Аерация	Разбъркване
$k=0.0021 \text{ мин}^{-1}$ за 20°C	$k=0.00115 \text{ мин}^{-1}$ за 20°C
$k=0.0027 \text{ мин}^{-1}$ за 30°C	$k=0.0013 \text{ мин}^{-1}$ за 30°C
$k=0.0044 \text{ мин}^{-1}$ за 60°C	$k=0.003 \text{ мин}^{-1}$ за 60°C

Скоростни константи на процеси на окисление на сулфидни йони с катализатор.

Аерация

$$k=0.0269 \text{ мин}^{-1} \text{ за } 20^\circ\text{C}$$

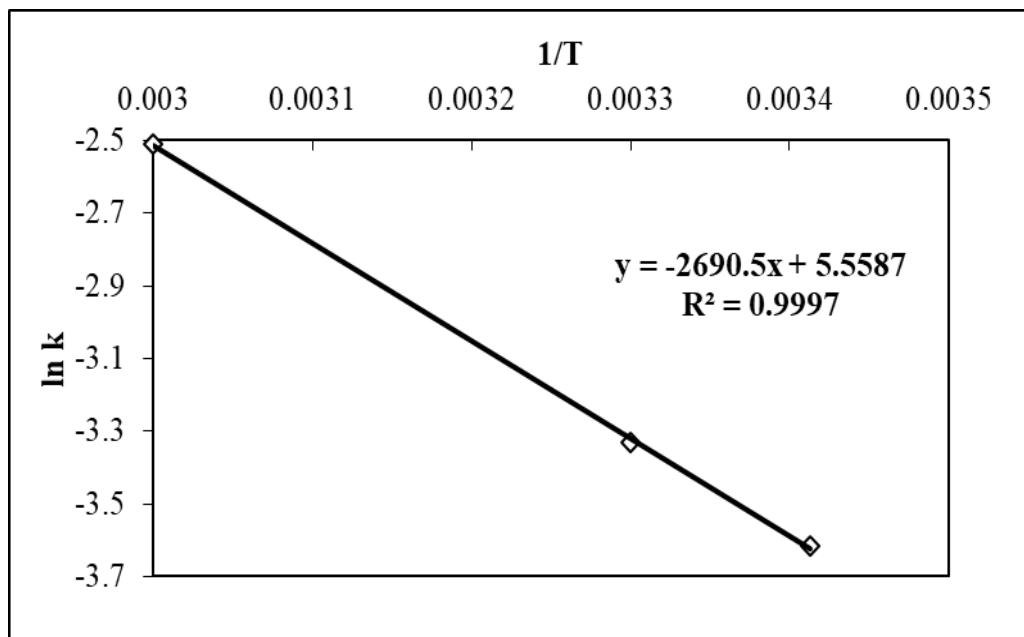
$$k=0.0358 \text{ мин}^{-1} \text{ за } 30^\circ\text{C}$$

$$k= 0.0813 \text{ мин}^{-1} \text{ за } 60^\circ\text{C}$$

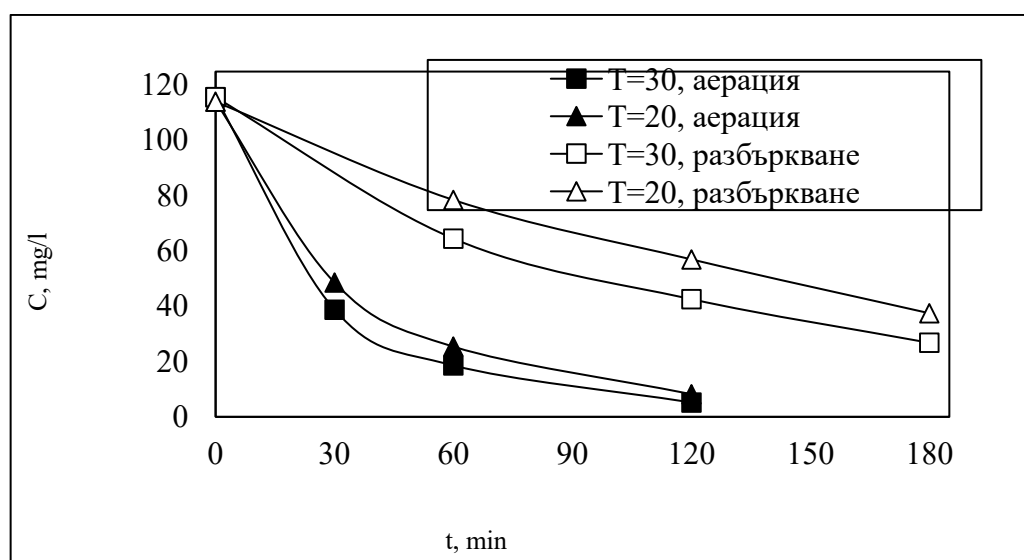
При постоянно разбъркване с една и съща скорост константите са еднакви за различните концентрации и кинетичните параметри не могат да бъдат определени с достатъчна точност, причината за което е, че процесът се ограничава от количеството на разтворен кислород в клетката.

Скоростните константи на процесите, проведени без катализатор са съизмерими и за двата режима на работа. При непрекъснатата аерация и в присъствие на катализатор, скоростната константа е на порядък по – висока. Процесът на окисление с непрекъснатата аерация следва кинетика на реакция от първи порядък с относително малка активираща

енергия –  $E_A = 22 \text{ kJ/mol}$ . Активиращата енергия се определя по наклона на правата (фиг.11).

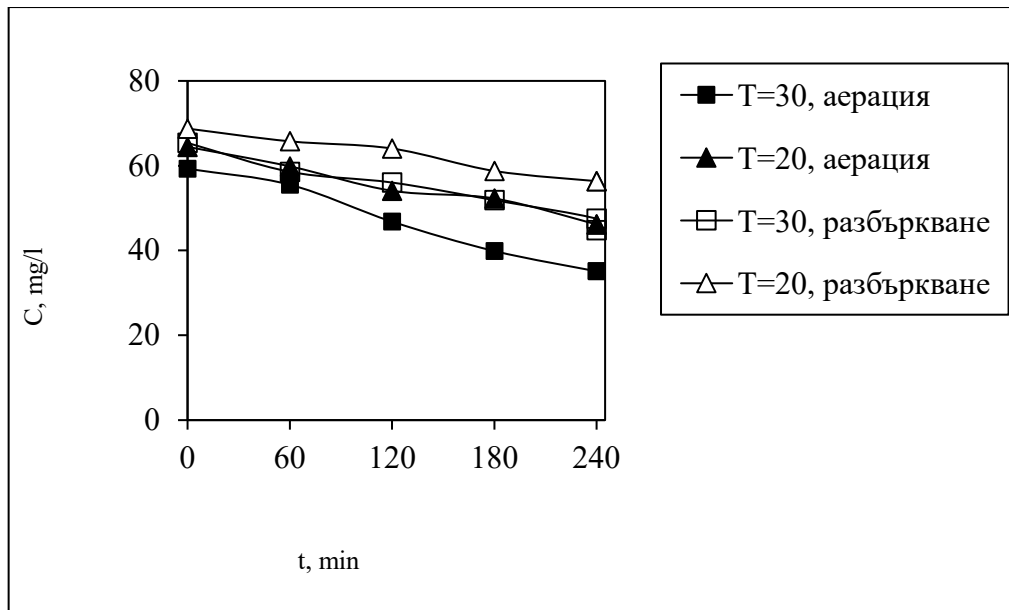


Фиг.11. Арениусова зависимост при непрекъсната аерация с  $ZrO_2$  катализатор



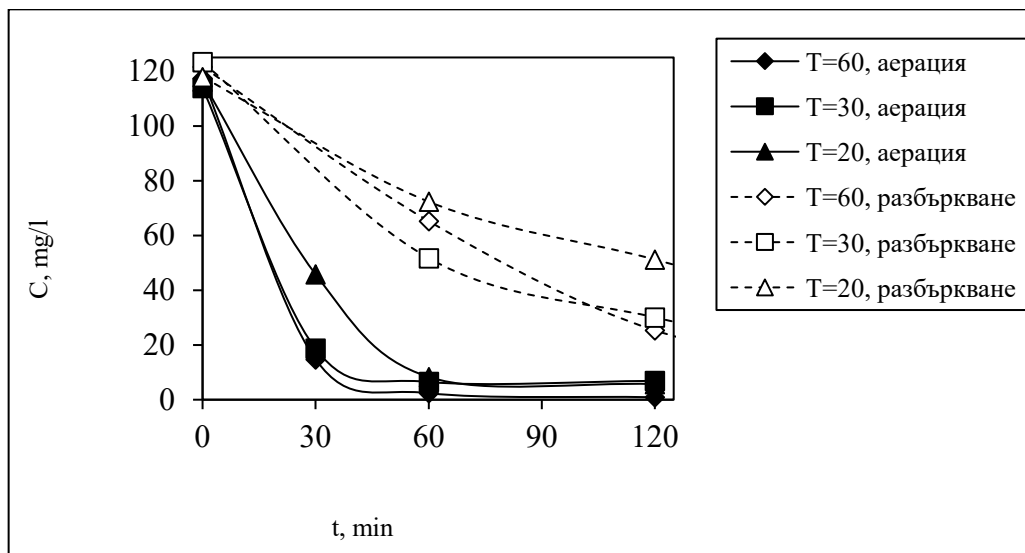
Фиг.12. Скорост на окисление на сулфидни йони с начална концентрация  $120 \text{ mg/l}$  с катализатор при аерация и разбъркване

От фигура 12 се вижда, че при процесите, проведени с аерация скоростта на окисление на сулфидни йони за първия един час е 80%, докато при процесите с разбъркване е 50% за същото време.



Фиг.13. Скорост на окисление на сулфидни йони с начална концентрация 65 mg/l без катализатор при аерация и разбъркване

Фигура 13 показва, че в отсъствие на катализатор процесът на окисление на сулфидни йони е значително по – бавен и не зависи съществено от условията на провеждане.



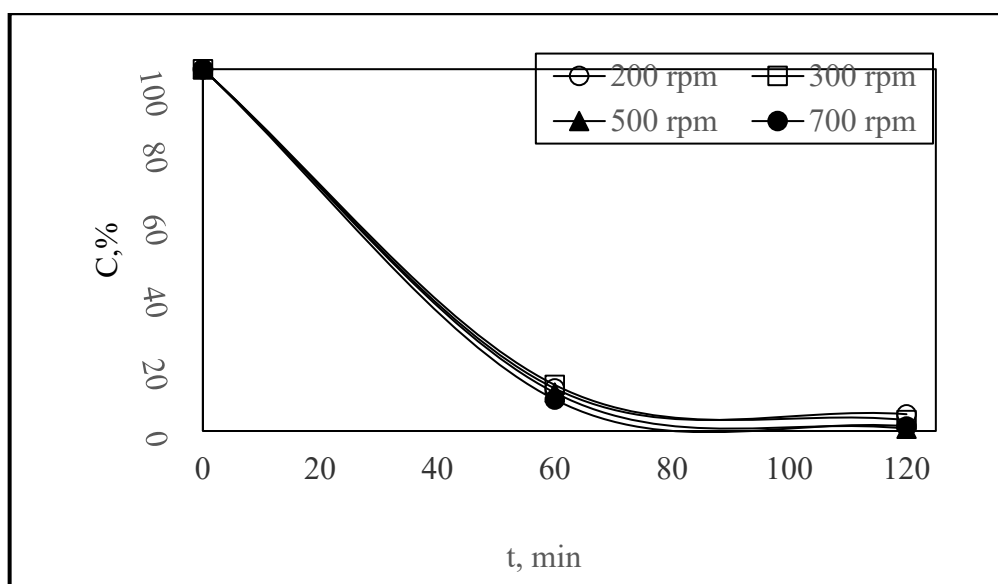
Фиг.14. Изчерпване на сулфидни йони с начална концентрация 120 mg/l при аерация и разбъркване

Скоростта на окисление при процеси с непрекъсната аерация е два пъти по – висока от тази при процеси на разбъркване с постоянна скорост без аерация. При

наличие на катализатор и процес с непрекъсната аерация сулфидните йони се окисляват за 1 час при 60°C и за 2 часа при 20°C, като продуктите на реакцията са 90% сулфатни йони, спрямо изходното количество сулфиди. При същите температури и концентрации, но при провеждане на процесите с разбъркване без аерация се получават значително количество междинни съединения – устойчиви редуктори и поради тази причина този вариант е неприемлив от екологична гледна точка. Скоростта на окисление на процесите, проведени без катализатор е с 50 – 80% по – ниска и при двата режима на работа. Експериментите са проведени при различни начални концентрации на сулфидните йони, три температури (20°C, 30°C и 60°C), 200 ml обем на разтвора и едно и също количество на катализатор (0,1g).

Процесът при постоянно разбъркване е около два пъти по-бавен от този с непрекъсната аерация (фиг.14). Вижда се, че при процесите, проведени с аерация, скоростта на окисление на сулфидни йони за първия един час е 80%, докато при процесите с разбъркване е 50% за същото време. Това е причината, поради която кинетичните параметри за аерация са получени за концентрации 120 mg/l и 200 mg/l, а тези за разбъркване при 60 mg/l и 120 mg/l.

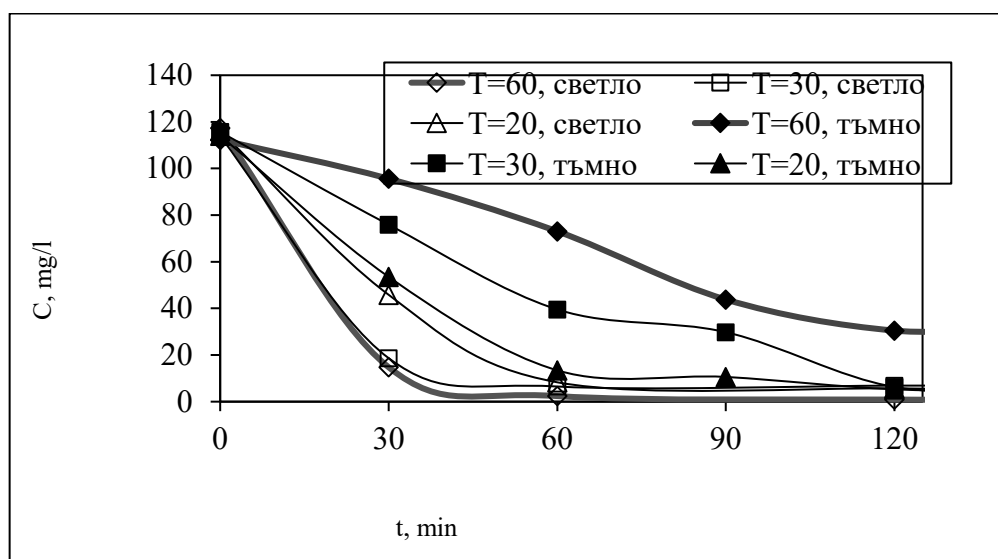
За проверка на твърдението, че при режим на разбъркване реакцията се лимитира от разтворимостта на кислорода са проведени редица експерименти с различни обороти на разбъркване.



Фиг.15. Влияние на оборотите върху степента на окисление на сулфидни йони

От фигура 15 се вижда, че оборотите не влияят върху степента на окисление на сулфидни йони. По тази причина, при режима на разбъркване, реакцията не е от псевдопърви порядък, а зависи от количеството разтворен кислород. Експериментите, за определяне на изчерпването на сулфиди, при разбъркване са проведени при най-ниските обороти – 200 rpm. Над тези обороти не съществуват дифузионни ограничения за провеждане на процеса на окисление.

Проведени са експерименти с цел изясняване на влиянието върху каталитичното окисление на сулфидни йони с  $ZrO_2$ -катализатор.



Фиг.16. Каталитично окисление с и без светлина при аерация

При каталитичното окисление на сулфидни йони, наличие на светлина и процес с непрекъсната аерация продуктите са 90% сулфатни йони спрямо изходното количество сулфиди, докато при разбъркване без аерация се получава значително количество междинни съединения – устойчиви редуктори. Каталитичното окисление на сулфидни йони без наличие на светлина и при непрекъсната аерация е от 2 до 3 пъти по – бавно от това при същите условия и наличие на светлина (фиг.16). Продуктите на реакцията в този случай са предимно сулфитни йони.

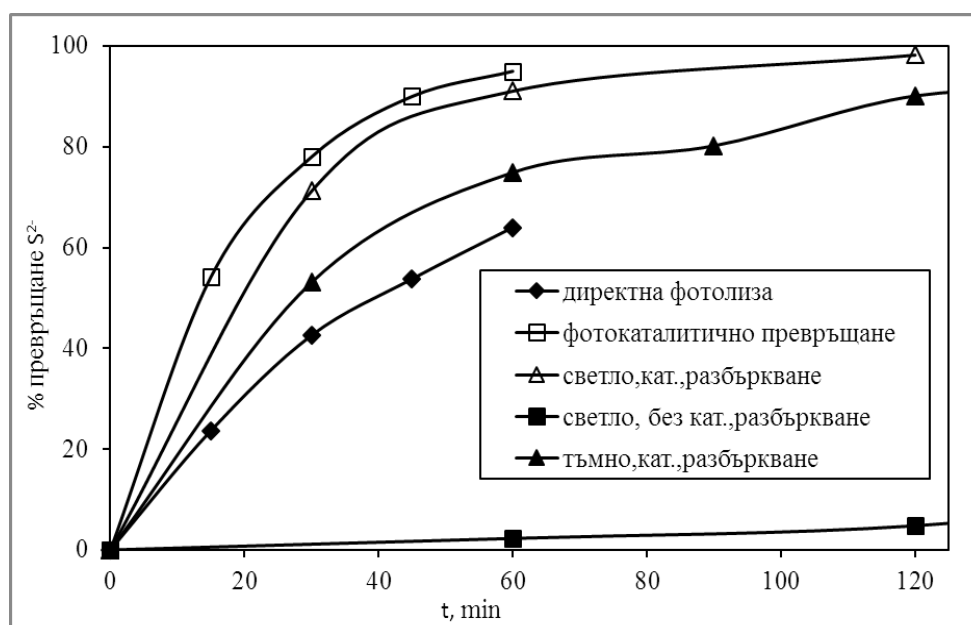
### Скоростни константи на процеси, проведени без катализатор при:

Аерация	Разбъркване
$k=0.0021 \text{ min}^{-1}$ за $20^\circ\text{C}$	$k=0.00115 \text{ min}^{-1}$ за $20^\circ\text{C}$
$k=0.0027 \text{ min}^{-1}$ за $30^\circ\text{C}$	$k=0.0013 \text{ min}^{-1}$ за $30^\circ\text{C}$
$k=0.0044 \text{ min}^{-1}$ за $60^\circ\text{C}$	$k=0.003 \text{ min}^{-1}$ за $60^\circ\text{C}$

### Скоростни константи на процеси на окисление на сулфидни йони с катализатор и аерация

Светло	Тъмно
$k=0.0269 \text{ min}^{-1}$ за $20^\circ\text{C}$	$k=0.011 \text{ min}^{-1}$ за $20^\circ\text{C}$
$k=0.0358 \text{ min}^{-1}$ за $30^\circ\text{C}$	$k=0.012 \text{ min}^{-1}$ за $30^\circ\text{C}$
$k=0.0813 \text{ min}^{-1}$ за $60^\circ\text{C}$	$k=0.014 \text{ min}^{-1}$ за $60^\circ\text{C}$

На фигура 17 е показана графика на използваните режими на работа. Най-бързо окисление на сулфидите (един час) се постига при режима на фотокаталитично превръщане.



Фиг.17. Влияние на светлината върху степента на окисление на сулфидни йони

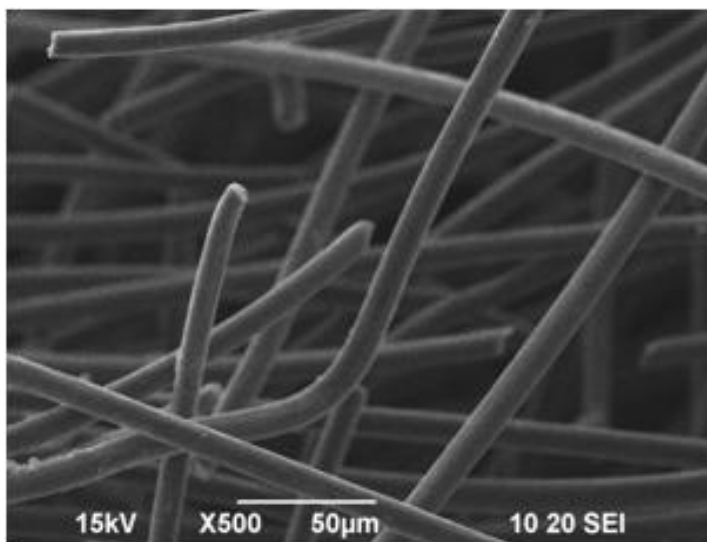
## 5. Изследване на структуриран катализатор

### 5.1. Каталитични свойства на $ZrO_2$ върху структуриран катализатор според метода на нанасяне

Тестват се два вида структуриран катализатор, с еднакъв геометричен размер (6 cm/2,5 cm), в зависимост от предварителната обработка. В първия случай материалът е предварително пиролизиран (SEM изображение на материала е показан на фигура 18), след което е нанесен катализатора. Във втория случай, катализаторът е нанесен директно

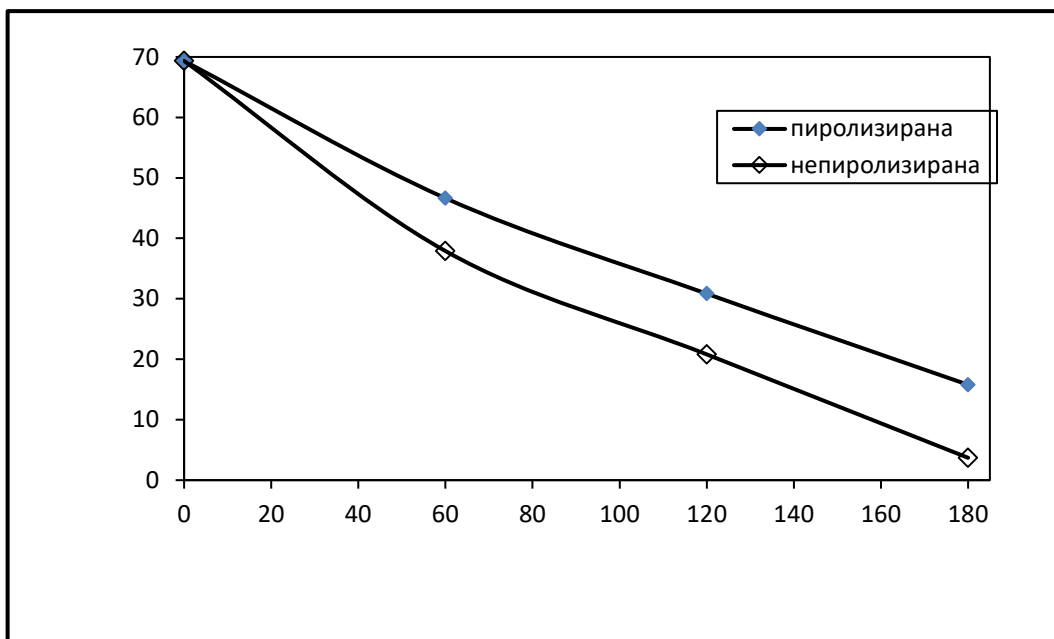


върху структурирания материал. И в двата случая след нанасяне на катализатора следва процес на пиролиза.



Фиг.18. SEM изображение на структурирания материал

На фигура 19 са показани резултатите за окисление на сулфидни йони при двата вида структуриран катализатор.

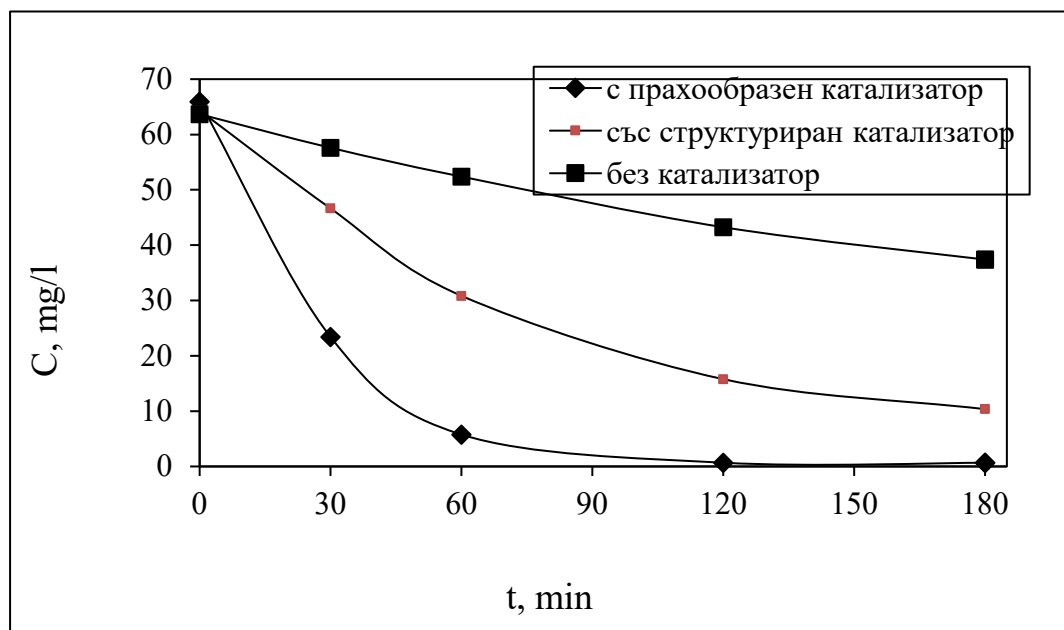


Фиг.19. Каталитично окисление на сулфидни йони според метода на нанасяне на  $ZrO_2$ – катализатор

Импрегнирането на катализатора, в предварително пиролизиран материал, е по-равномерно, но попада в микропорите на материала поради капилярни сили и по тази причина няма достъп до каталитичните центрове и окислението на сулфидни йони протича по-бавно. Намалените експлоатационни характеристики на пиролизираната подложка вероятно се дължат на намалената повърхност поради загубите по време на процеса на пиролиза (фиг.19). Въпреки това, за три часа и двете подложки показват приемлива скорост на изчерпване - 80% за непиролизираната и 70% за пиролизираната.

## 5.2. Сравняване на каталитичната активност на $ZrO_2$ –катализатор в прахообразна форма и нанесен върху структурирана въглеродна вата

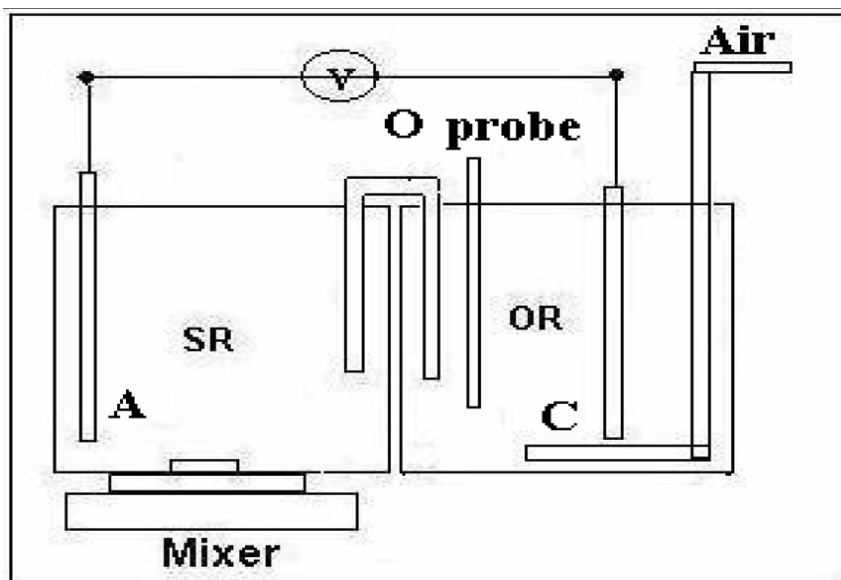
На фигура 20 е направено сравнение на ефективността на прахообразен и структуриран катализатор върху скоростта на окисление на сулфидни йони.



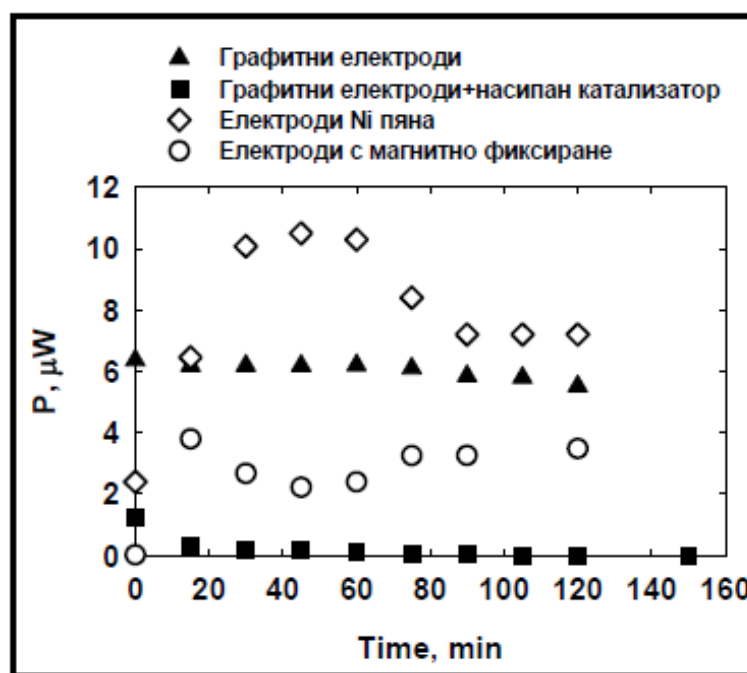
Фиг.20. Сравняване на каталитичната активност прахообразен и структуриран катализатор

Наблюдава се намаляване на каталитичната активност на структурирания катализатор поради дифузионни ограничения. Предимство на структурирания катализатор е възможността за работа като електрод в горивен елемент и улавянето и на други замърсители при самостоятелното му използване за пречистване. Когато е в горивен елемент, конструкцията, на която е представена на фиг. 21, насипания катализатор показва рязък спад в мощността (фиг. 22), тъй като окислението се извършва

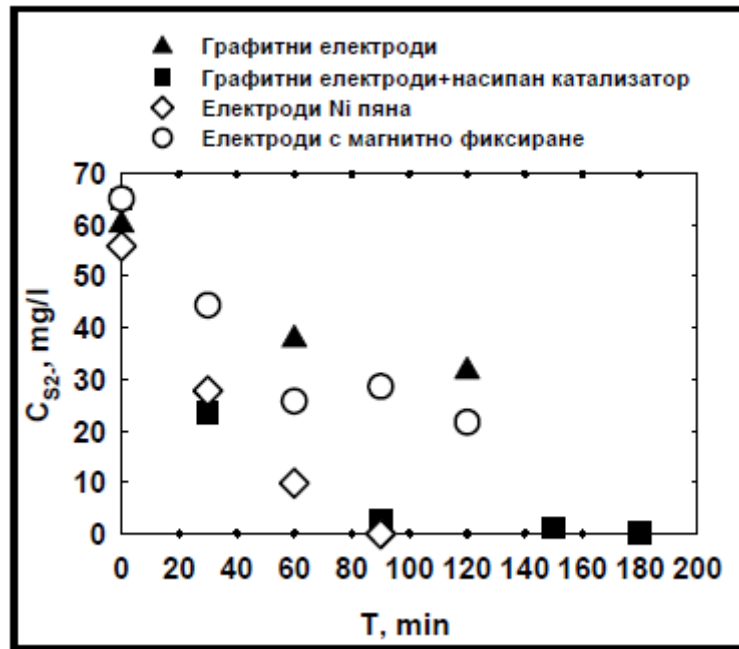
в обема, а не върху електрода. Докато концентрацията на сулфидните йони спада значително по-бързо, отколкото при всички останали електроди (фиг.23). По същата причина експериментите са проведени чрез разбъркване, а не с аерация.



Фиг.21. Схема на експериментален горивен елемент със агаров солеви мост



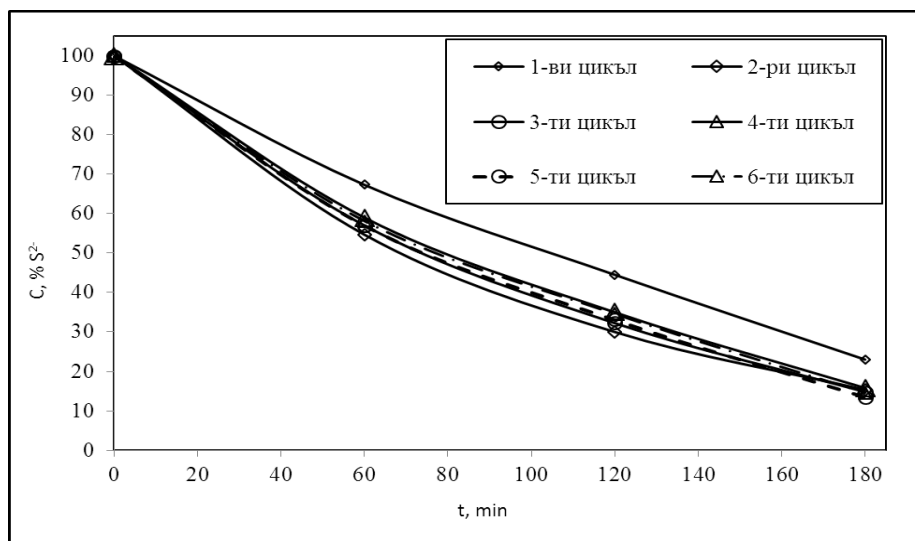
Фиг.22. Сравнение на получената мощност от горивен елемент с агаров солеви мост, при използване на различни електроди



Фиг.23. Сравнение на скоростта на окисление на сулфидните йони в горивен елемент с агаров солеви мост, при използване на различни електроди

6.3. Възможност за многократно използване на  $ZrO_2$  – катализатор, нанесен върху структурирана въглеродна вата

С цел проверка на възможността за многократно използване на структурирания катализатор за окисление на сулфидни йони е проведен експеримент с една и съща вата ( фиг. 24). Проведени са последователно шест цикъла на окисление на сулфидни йони с начална концентрация на разтворите 65 mg/l, 200 грm и стайна температура.

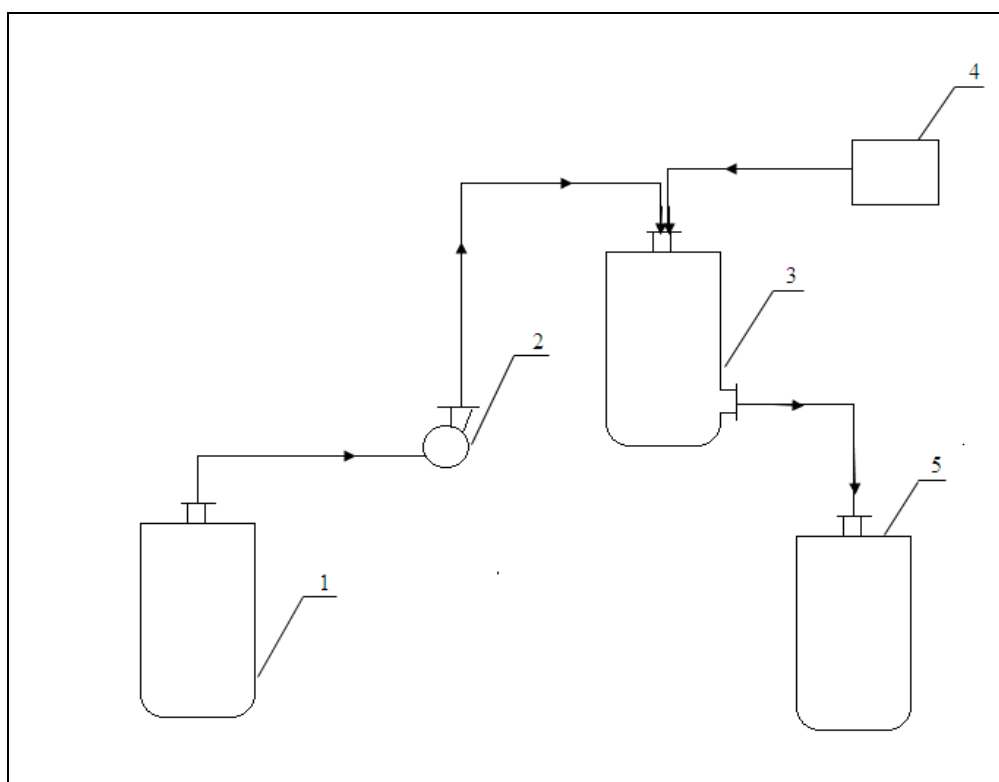


Фиг.24. Многократно използване на  $ZrO_2$ -катализатор

Една и съща вата, инпрегнирана с  $ZrCl_4$  и пиролизирана, при което се получава  $ZrO_2$ , е използвана поне 6 пъти. От фигура 24 може да се види, че действа еднакво при всичките експерименти, т.е. може да се използва многократно и ще бъде икономически изгодно.

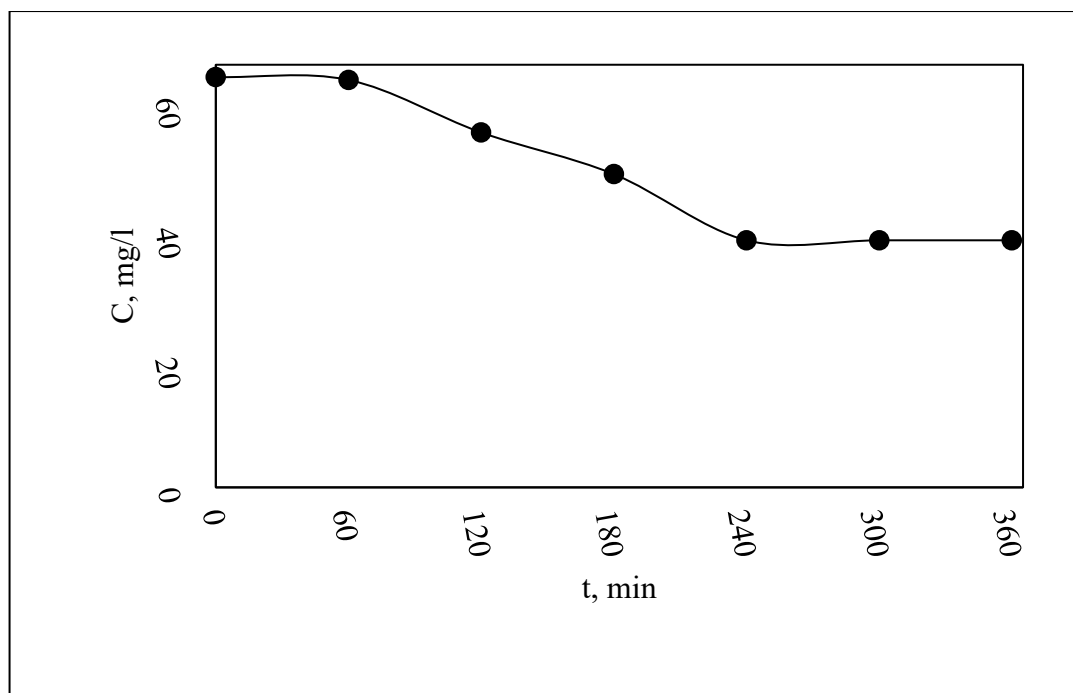
6. Непрекъснат процес на окисление на сулфидни йони при използване на структуриран катализатор

Схемата на инсталацията за провеждане на непрекъснат процес за окисление на сулфидни йони е показана на фигура 25:



Фиг.25. Схема на клетка за непрекъснат процес. 1-входен резервоар; 2-перисталтична помпа; 3-реактор; 4-аератор; 5- изходен резервоар

Обемът на разтвора в реактора е 100 ml. В него е поставен  $ZrO_2$ -катализатор, нанесен върху структурирана въглеродна вата. Началната концентрация е определената като най-подходяща от всички предходни експерименти ( 65 mg/l). Изходният разтвор се подава непрекъснато от затъмнен резервоар чрез перисталтична помпа с дебит 0,32 ml/s. Реакторът, в който се провежда процеса е затъмнен, за да се провери възможността за окисление на сулфидни йони от дълбоководни води, при които няма наличие на светлина. През цялото време на провеждане на експеримента се осъществява аериране на разтвора с дебит на въздушния поток 100 l/h.

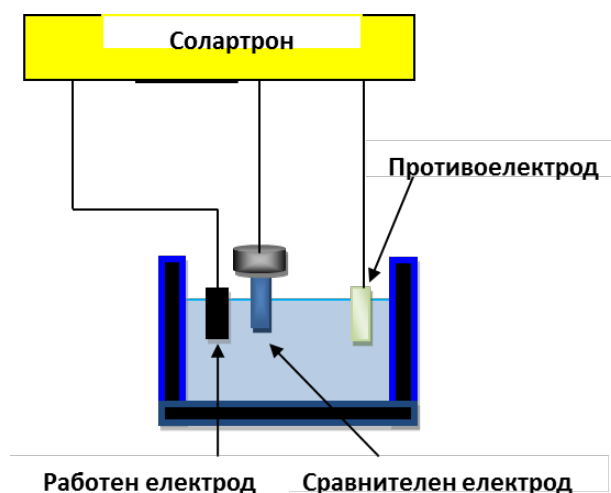


Фиг.26. Непрекъснат процес с  $ZrO_2$ -катализатор, нанесен върху структурирана въглеродна вата

От фигура 26 се вижда, че процесът се стационарира след 240 минута (четвъртия час). Достигнатата крайна концентрация е 38 mg/l, т.е. окислението е над 40% от началната концентрация на сулфидни йони.

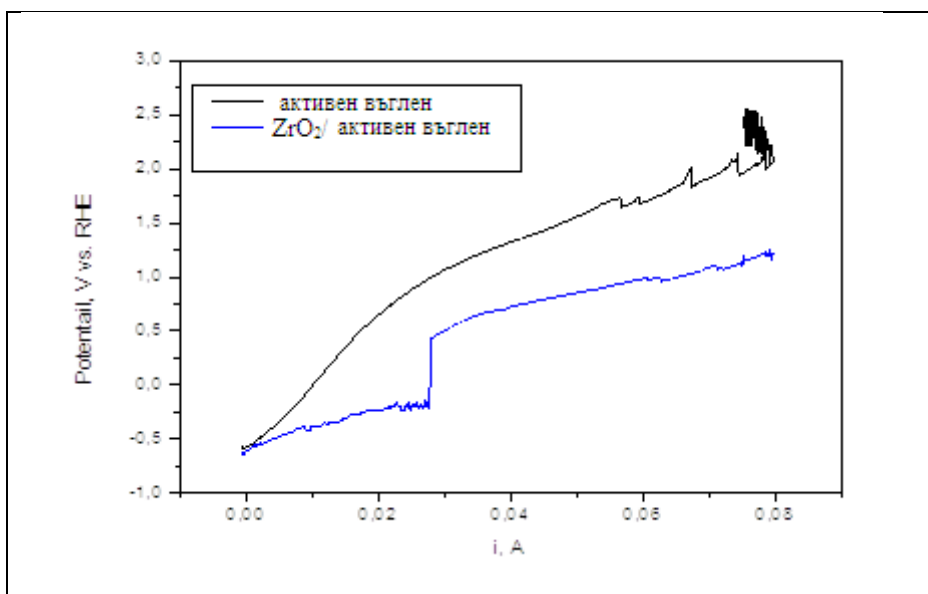
7. Електрохимични изследвания на процеса на окисление на сулфидни йони

Експериментите са извършени в триелектродна клетка, показана на фигура 27.

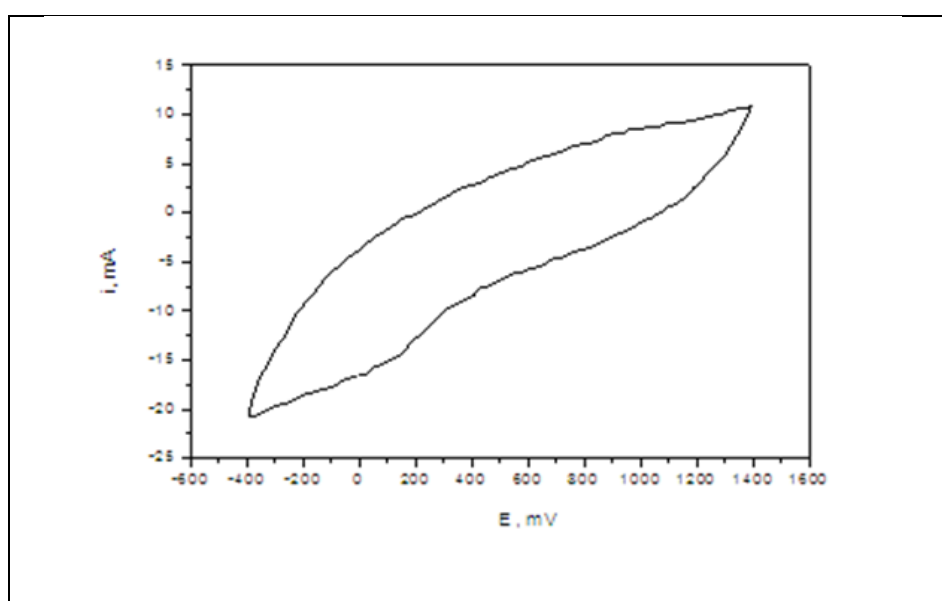


Фиг. 27. Схема на триелектродна клетка

Изработени са двустранно покрити електроди върху токовод от неръждаема стомана, чрез пресоване и нагряване при 300°C. Изследваните електроди са с геометрична площ от 1 cm<sup>2</sup>. Направени са електрохимични изследвания за окисление на сулфидни йони в моделен електролит – 60 mg/l S<sup>2-</sup> и 16 g/l NaCl. Електродите са изследвани електрохимично чрез циклична волтаперометрия, галваностатични измервания и Тафелови наклони. Зависимостта на потенциала от плътността на тока за работен електрод е показана на фигура 28. Електродите, съдържащи 40 mg/cm<sup>2</sup> от каталичината маса в електрода показват по-ниско свръхнапрежение на потенциала при галваностатични измервания.



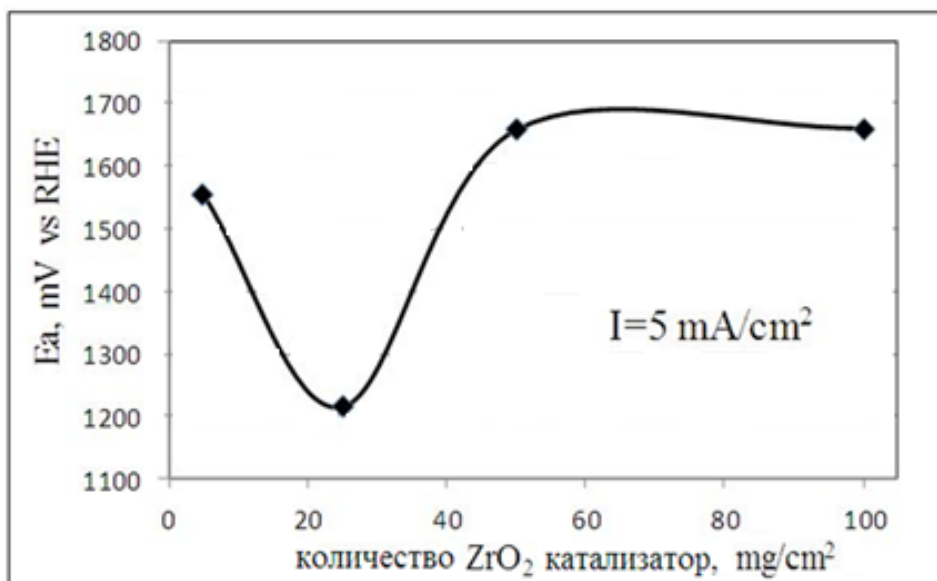
Фиг.28. Зависимост на потенциала от плътността на тока за работен електрод (18 mg  $ZrO_2$  –катализатор + 42 mg XC-35 +5 mg тefлон на прах) –  $S_{el.} = 1 \text{ cm}^2$ , електролит (65 mg/l  $S^{2-}$  +16 g/l NaCl)



Фиг.29. Циклична волтамперна характеристика на  $ZrO_2$  електрод, електролит (65 mg/l  $S^{2-}$  +16 g/l NaCl);  $t^{\circ} = 25^{\circ}C$

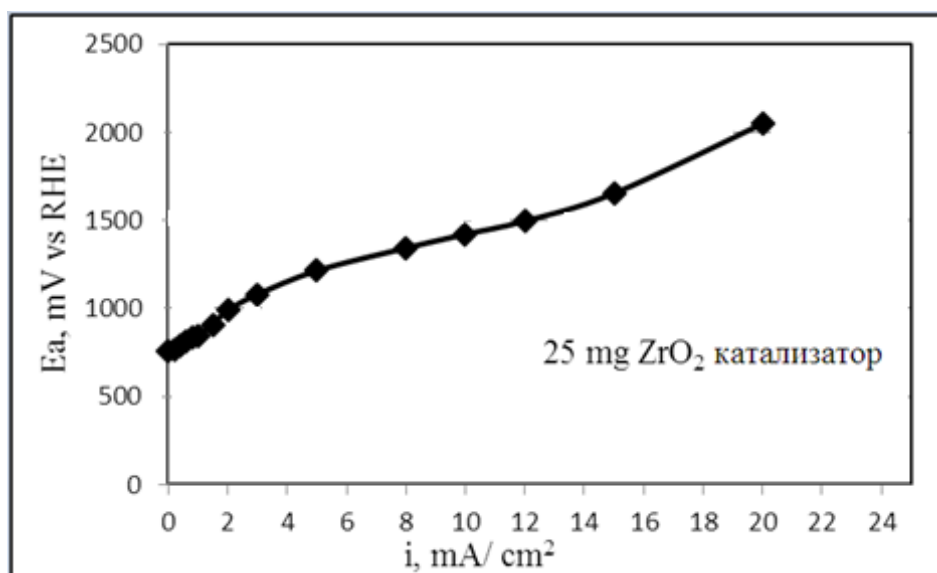
На фигура 29 е показана циклична волтамперна характеристика, при която не се наблюдават пикове, което означава, че катализатора е стабилен електрохимично.





Фиг.30. Оптимизиране на електродната структура при съотношение на катализатор/PTFE=10/1.5;  $t^{\circ}=25^{\circ}C$

На фигура 30 е показана оптимизационна крива по отношение на количеството циркониев катализатор при избрани стойности на потенциала и постоянна плътност на тока от  $5 mA/cm^2$ . От фигурата се вижда, че при количество  $25 mg/cm^2$  имаме най-ниска стойност на потенциала, което означава, че с това количество катализатор електрода работи най-добре.



Фиг.31. Зависимост на потенциала от плътността на тока, електролит ( $65 mg/l S^{2-} + 16 g/l NaCl$ );  $t^{\circ}=25^{\circ}C$

На фигура 31 е показана зависимостта на потенциала от плътността на тока за 25 mg циркониев катализатор, от което се вижда, че с увеличаване плътността на тока, потенциала на работния електрод се увеличава плавно, което показва, че електрокатализаторът при тези условия работи добре за процеса на окисление на сулфидни йони. Друг извод, който може да бъде направен е, че протичат два процеса първият до 3 mA/cm<sup>2</sup> и след 15 mA/cm<sup>2</sup> имаме втора реакция.

### Сравнение между скоростта на химичната и електрохимична реакции: по уравнението на Фарадей

Уравнение на Фарадей:

$$I = \frac{\Delta N_s F}{\Delta t}, Ah \quad (8)$$

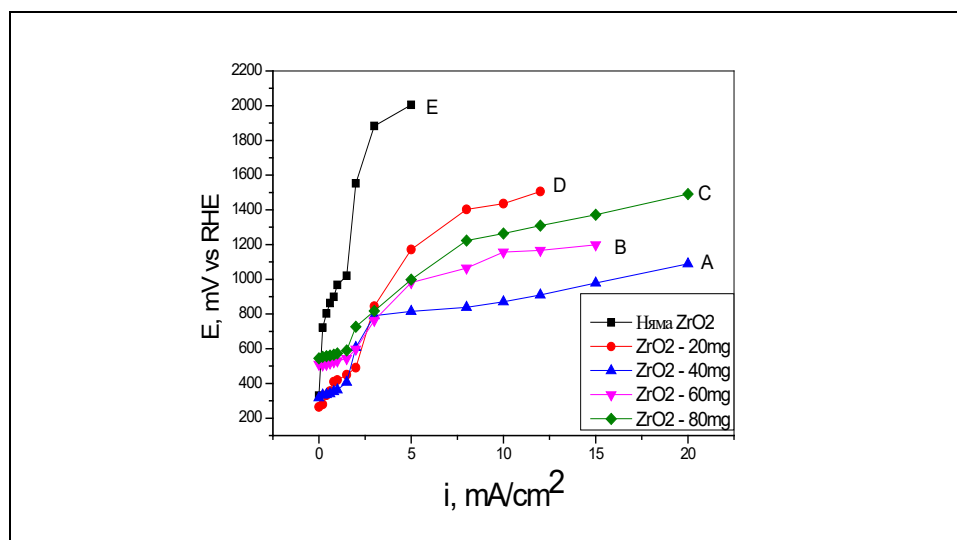
– скоростта на химичната реакция (средна)

$$I \sim 60 \text{ mA/ на } 100 \text{ mg катализатор}$$

– скоростта на електрохимичната реакция

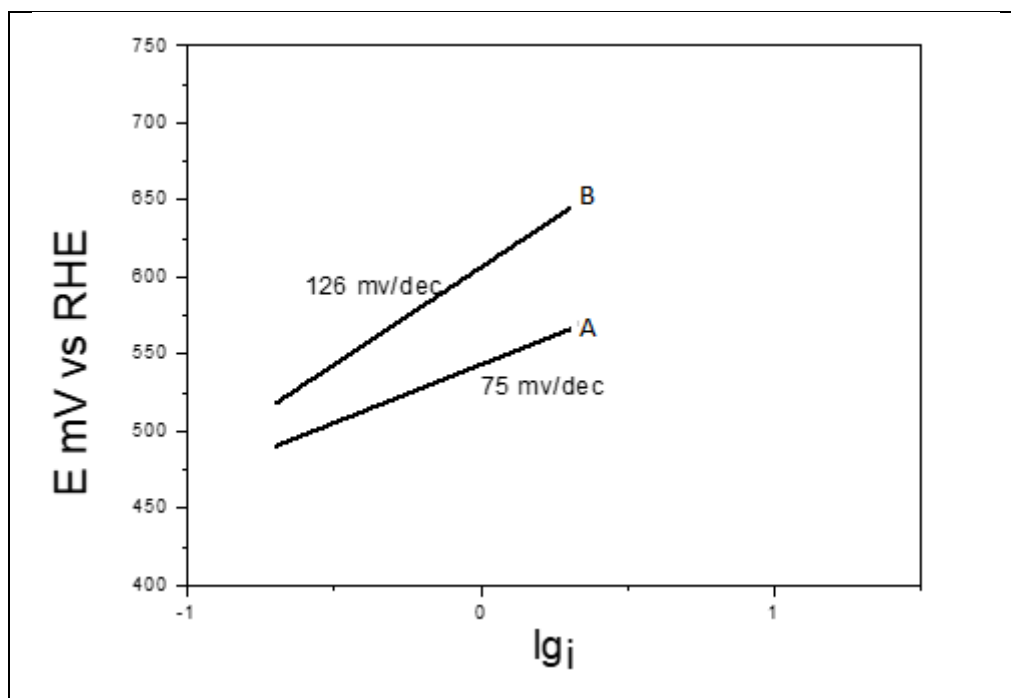
$$I = 60 \text{ mA/ на } 100 \text{ mg катализатор}$$

Скоростите на химичната и електрохимичната реакции са сходни. За изчисляване на скоростта на електрохимичната реакция е използвано уравнението на Фарадей, което дава връзката между протичащия електричен ток и промяната на веществото.



Фиг.32. Галваностатични поляризационни криви на електроди, по отношение на количеството на каталитичната маса на ZrO<sub>2</sub>-катализатор

На фигура 32 са показани поляризационните криви на електроди, получени от 20mg, 40mg, 60mg, 80mg  $ZrO_2$ -катализатор и без наличие на катализатор. От фигурата се вижда, че с най-добри електрохимични характеристики е електрод (А), съдържащ 40mg  $ZrO_2$ -катализатор и 60mg Вулкан ХС-72. При него имаме най-нисък свръхпотенциал. С малко по-големи свръхпотенциали и следователно с по-лоши характеристики е електрода, съдържащ 60mg  $ZrO_2$ -катализатор и 60mg Вулкан ХС-72 (В).



Фиг.33. Тафелови зависимости на електроди, изработени от 40 mg (А) и 60 mg (В)  $ZrO_2$ -катализатор

Тафеловите зависимости на фигура 33 показват, че електрокаталитичната активност на този вид катализатор силно зависи от съотношението на компонентите в електродите. Обработените тафелови наклони са на двата електрода (А и В), с най-добри електрохимични характеристики от поляризационните криви на фиг.32. От фигура 33 се вижда, че електрод А, съдържащ 40mg  $ZrO_2$ -катализатор и 60mg Вулкан ХС-72, показва по-добри кинетични параметри.

## ИЗВОДИ

1. Наличието на допълнителните йони ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , и др.), различни от  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , в моделен разтвор на морска вода, забавя окислението на сулфидните йони. Скоростта на окисление е по-висока в моделните разтвори, приготвени с дестилирана вода, отколкото в тези с морска вода.
2. Най – висока скорост на окисление на сулфидни йони има при концентрация 60 – 70 mg/l. Натрупването на междинни продукти и протичането на паралелни реакции понижава окислението при по-високи концентрации.
3. Установено е, че катализатори на база  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{ZrO}_2$  спомагат за окислението на сулфидните йони.  $\text{ZrO}_2$  показва най – добра селективност и единствено с този катализатор продуктите на реакцията са 90 % сулфатни йони. Оптималното количество използван катализатор, който дава добра скорост на окисление е 0,1g за 200 ml обем на разтвора.
4. Процесът на окисление с непрекъсната аерация следва кинетика на реакция от първи порядък с относително малка активизираща енергия –  $E_A = 22 \text{ kJ/mol}$ .
5. Процесът на окисление на сулфидни йони при постоянно разбъркване е около два пъти по-бавен от този с непрекъсната аерация. При процеси, проведени с аерация, скоростта на окисление на сулфидни йони за първия един час е 80%, докато при процеси с разбъркване е 50% за същото време. Процесът с разбъркване не се описва от уравнение от псевдопърви порядък и се лимитира от количеството разтворен кислород.
6. При каталитичното окисление на сулфидни йони, наличие на светлина и процес с непрекъсната аерация продуктите са 90% сулфатни йони спрямо изходното количество сулфиди, докато при разбъркване без аерация се получава значително количество междинни съединения – устойчиви редуктори. Каталитичното окисление на сулфидни йони без наличие на светлина и при непрекъсната аерация е от 2 до 3 пъти по – бавно от това при същите условия и наличие на светлина. Продуктите на реакцията в този случай са предимно сулфитни йони.
7. Скоростите на химичната и електрохимичната реакции са сходни. Електродът, съдържащ 40mg  $\text{ZrO}_2$ -катализатор и 60mg Вулкан ХС-72, показва най-добри електрохимични характеристики от поляризационните криви и добри кинетични параметри.
8.  $\text{ZrO}_2$ - катализаторът може да бъде използван многократно без да бъде разрушен и да се промени скоростта на окисление на сулфидните йони.

## ПРИНОСИ

- Подбран е евтин ефективен катализатор ( $ZrO_2$ ) за окисление на сулфиди до сулфати.
- Уточнени са основните кинетични параметри при различни условия на работа на подобрения катализатор.
- Изследвани са и са оптимизирани електроди за горивни елементи с вложен катализатор в тях.
- Изработен е и е изследван структуриран активен въглен с вложен катализатор, който може да се използва за окисление на сулфиди до сулфати, както за самостоятелно почистване на отпадъчни води, така и като електрод в горивен елемент.
- Проведен е непрекъснат експеримент със структуриран активен въглен с вложен катализатор в реактор с разбъркване, при най-неблагоприятни условия (на тъмно), за почистване на отпадъчни води от сулфиди.

## СПИСЪК НА НАУЧНИТЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. N. Dermendzhieva, E. Razkazova-Velkova, M. Martinov, L. Ljutzkanov, V. Beschkov, Study of the Influence of Different Catalysts on the Rate of Oxidation of Sulfide Ions from Model Solutions of Seawater, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 49, 5, pp. 459-462, 2014. **SJR:0.22 за 2020**, <http://dl.uctm.edu/journal/node/59>
2. Dermendzhieva N. Dr., Razkazova-Velkova E. N., Beschkov V. N., Kinetics of oxidation of sulfide ions in model solutions of sea water, Bulgarian Chemical Communications, 47, 3, 2015, ISSN: 0324-1130, 766 - 770. **ISI IF:0.329**
3. Dermendzhieva, N., Razkazova-Velkova, E., Ljutzkanov, L., Beschkov, V., Catalysts for sulfide and sulfite oxidation. Construction of electrodes for a fuel cells based on sulfide and sulfite oxidation, Journal of International Scientific Publications: Ecology & Safety, 10, 2016, ISSN:1314-7234,256-264.

## ЦИТАТИ

1. Dermendzhieva N. Dr., Razkazova-Velkova E. N., Beschkov V. N., Kinetics of oxidation of sulfide ions in model solutions of sea water, Bulgarian Chemical Communications, 47, 3, 2015, ISSN: 0324-1130, 766 - 770. **ISI IF:0.329**

### Цитира се в:

1. A. Enache, M.Dan, A. Kellenberger, N.Vaszilcsin, Anodic oxidation of sulphite in alkaline aqueous solution on graphite electrode , Bulgarian Chemical Communications, Volume 49, Special Issue C (pp.139–146), 2017

## ДОКЛАДИ И ПОСТЕРНИ СЪОБЩЕНИЯ

1. Dermendzhieva, N., Razkazova-Velkova, E., Martinov, M., Ljutzkanov, L., Beschkov, V., Oxidation of Sulfide Ions in Model Solutions of Sea Water Using of Metal Catalysts Built in Carbon Matrix, Юбилейна научна конференция с международно участие ХТМУ 60, 04.-05.06.2013, София, България (Постер).
2. Razkazova-Velkova, Elena N., Martinov, Martin S., Ljutzkanov, Ljutzkan A., Dermendzhieva, Nadezhda Dr., Beschkov, Venko N., Catalytic Oxidation of Sulfide Ions in Black Sea Water, 15th International Conference Materials, Methods & Technologies, 2013, 10-14.06 2013, Сл.бряг, България, (Постер).
3. Razkazova-Velkova, E., Martinov, M., Luckanov, L, Dermendzhieva, N, Beschkov, V., Energy Efficiency of an Electrochemical Fuel Cell for Oxidation of Sulfide Ions from Deep Black Sea Water: Part II. Design of the Electrodes, International Scientific Conference "Food science, Engineering and Technologies", 2013, 18-19.10.2013, Plovdiv, Bulgaria, (Постер).
4. Dermendzhieva, N., Razkazova -Velkova, E., Martinov, M., Ljutzkanov, L., Beschkov, V., Study of the Influence of Different Catalysts on the Rate of Oxidation of Sulfide Ions from Model Solutions of Seawater, Юбилейната научна конференция «50 години катедра Инженерна химия», 8.11.2013, София, България, (Постер).

5. Дерменджиева, Надежда, Разказова–Велкова, Елена, Бешков, Венко, Каталитично окисление на сулфидни йони в моделен разтвор на морска вода, VII -ми пролетен семинар на младите учени и докторанти от БАН, 25-27.04.2014, София, Витоша, България, (Доклад).
6. Дерменджиева, Надежда, Разказова – Велкова, Елена, Бешков, Венко, Люцканов, Люцкан, Кинетика на окисление на сулфидни йони от моделни разтвори на морска вода, III научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 13-15.05.2014, София, България (Постер).
7. Dermendzhieva, N., Razkazova – Velkova, E., Ljutzkanov, L., Beschkov, V., Comparison between zirconium catalysts for the oxidation of sulphide ions according to the method of production, Eighth National Conference on Chemistry, 26-27.06.2014, Sofia, Bulgaria, (Постер).
8. Дерменджиева, Н., Разказова – Велкова, Е., Бешков, В., Каталитично и некаталитично окисление на сулфидни йони от моделни разтвори на морска вода, II Научна конференция за студенти и докторанти „Предизвикателства в химията”, 21-22.11.2014, Пловдив, България, (Постер).
9. Дерменджиева, Надежда, Разказова-Велкова, Елена, Бешков, Венко, Окисление на сулфидни йони при различни хидродинамични режими, 4-ти Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 15-17.04.2015, София, България (Доклад).
10. Дерменджиева, Надежда, Разказова-Велкова, Елена, Бешков, Венко, Циркониев катализатор за окисление на сулфидни йони, 8-ми Пролетен семинар на млади учени и докторанти – БАН, 24-26.04.2015, (Доклад).
11. Dermendzhieva, N., Razkazova-Velkova, E., Beschkov, V., Photosensitivity of Catalytic Oxidation of Sulfide Ions, COST Action MP1305 - International Workshop Flowing Matter: Application, Dissemination and Outreach, 27-28.04.2015, София, България, (Постер).
12. Razkazova-Velkova, E, Martinov, M., Beschkov, V., Stefanov, S., Dermendzhieva, N.. Fuel Cell Based on Sulfides and Sulfites: Problems, Perspectives and Possibilities, 24-th International Conference “Ecology & Safety” 2015, 4-8.06.2015, (Постер).
13. Дерменджиева, Н., Каталитично окисление на сулфидни йони, 9-ти Пролетен семинар за млади учени и докторанти – БАН, 15-17.04.2016, ТД "Витоша", България, (Доклад).
14. Дерменджиева, Надежда. Подбор на условията за окисление на сулфидни йони в моделни разтвори на морска вода, Летен семинар за млади учени и докторанти - 2016, 10-12.06.2016, Копривщица, България (Доклад) - [12.06.2016].
15. Dermendzhieva, N., Razkazova-Velkova, E., Ljutzkanov, L., Beschkov, V.. Catalysts for sulfide and sulfite oxidation. Construction of electrodes for a fuel cells based on sulfide and sulfite oxidation, 25<sup>th</sup> International Conference ECOLOGY & SAFETY, 23-27.06.2016, Elenite Holiday Village, Bulgaria, (Постер).

**ЗАБЕЛЕЖКА:**

Номерата на таблиците и фигурите в автореферата не са идентични с тези в дисертацията.