

СВОЙСТВА АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

© К. О. Денисова, А. А. Ильин*, К. А. Верес, А. П. Ильин

Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7

* E-mail: ilyin@isuct.ru

Поступила в Редакцию 31 июля 2021 г.

После доработки 1 декабря 2021 г.

Принята к публикации 18 января 2022 г.

В работе определены условия синтеза адсорбента сероводорода на основе оксида цинка из основного карбоната цинка с целью получения прочных, пористых и непьюлящих гранул серопоглотительной массы. Предложено приготовление поглотителя методом смешения нанокристаллического и крупнодисперсного ZnO. Доказано, что введение растворов карбоксиметилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы в экстразионную пасту позволяет снизить долю пластических деформаций в суспензии ZnO с 79.8 до 56.1%. В работе исследованы реологические свойства оксида цинка. Согласно модели Максвелла–Шведова и Кельвина, все исследуемые системы относятся к четвертому структурно-механическому типу. Испытания серопоглотителя на основе суспензий оксида цинка показали, что в интервале температур 300–400°C в реакционной газовой смеси H₂S — 10%, N₂ — 90% на выходе полностью отсутствуют соединения серы. Установлено, что формуемость пасты на основе ZnO возможна при оптимальной влажности 33.4%.

Ключевые слова: оксид цинка; сероочистка; адсорбент; реология; пластичность; активность

DOI: 10.31857/S0044461822010133

Очистка природного газа от соединений серы — важный процесс химической промышленности. Соединения серы являются ядами для медьсодержащих катализаторов конверсии СО в производстве аммиака, синтеза метанола и никелевых катализаторов паровой и паровоздушной конверсии природного газа. При сжигании газов, не очищенных от серы, образуется сернистый ангидрид, который загрязняет атмосферу.

Широко используемым адсорбентом для удаления H₂S является ZnO, характеризующийся высокой статической и динамической сероёмкостью, развитой удельной поверхностью и повышенной адсорбционной ёмкостью. Степень очистки газа от серосодержащих соединений с использованием этого сорбента составляет около 100% при температурах 200–450°C

[1]. В промышленности разработаны и используются поглотители на основе оксида цинка (ПС-4, НТЗ-5, НИАП-01-01К и др.). Для тонкой очистки концентрированного газа разработан низкотемпературный поглотитель на основе оксидов цинка и меди ГИАП-10-2 [2].

Значительным недостатком цинкоксидных хемосорбентов является невысокая механическая прочность гранул [3]. Пористость и механическая прочность формованного серопоглотителя зависит от пластичности и прочности массы на стадии формования и состава твердой фазы.

Для повышения механической прочности и сорбционной ёмкости хемосорбенты на основе оксида цинка подвергают промотированию металлами и

оксидами (железом, кобальтом, марганцем, SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ZrO_2) [4–6], а также поверхностно-активными веществами (ПАВ): поливиниловым спиртом, глицерином, триэтаноламином, карбоксиметилцеллюлозой. Следует отметить, что добавки с использованием в качестве связующего SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaO значительно увеличивают механическую прочность, однако при этом снижается сероёмкость [7, 8]. Функциональное действие поверхностно-активных веществ в процессе экструзионного формования оксидных масс заключается в пластификации, модификации деформационных свойств массы и связывании экструдата. Основной количественной характеристикой ПАВ является поверхностная активность — способность вещества снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкое–твёрдое тело [9].

При разработке технологии катализаторов важным является определение условий наиболее быстрого протекания на стадии смешения процесса разрушения крупных агрегатов до более мелких частиц. Качество диспергирования определяется большим числом факторов, из которых наиболее важными являются количественное соотношение между твёрдой и жидкой фазами, концентрация поверхностно-активных веществ в растворе, реологические свойства системы [9]. Учет влияния этих параметров на технологический процесс возможен только на основе изучения закономерностей процесса структурообразования в катализаторной суспензии.

Цель работы — определение химико-реологических характеристик серопоглотителя на основе оксида цинка.

Экспериментальная часть

Для проведения эксперимента использовали крупнодисперсный ZnO (х.ч., ООО «ВитаРеактив»), TiO_2 (ос.ч., ЗАО «Русхимсеть»), H_2SO_4 (х.ч., АО «Апатит»), H_2S (техн., 99.5%, ООО «БК Групп»), карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) (марка 75/400, CP Kelco), гидроксипропилцеллюлозу (ГПЦ) (марка НРС, Nisso Chemical Europe GmbH), дистиллированную воду (дистиллятор Cyclon008, Fistream).

Нанодисперсный ZnO получали по аммиачно-карбонатной технологии из крупнодисперсного ZnO по методике [10].

Исследования процесса развития деформаций во времени проводили на пластометре с параллельно смещающейся пластиной BN-4026 (Wuhan Bonnin Technology Ltd) согласно методике [11]. Масса навески оксида цинка составляла 20 г. Процесс развития деформаций при постоянных напряжениях

сдвига описывали уравнением Максвелла–Шведова и Кельвина:

$$\varepsilon = \frac{P}{E_1} + \frac{P}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{\tau E_2}{\mu_1}} \right) + \frac{P - P_{K1}}{\mu_1} \tau, \quad (1)$$

где ε — суммарная относительная деформация (%), E_1 — условно мгновенный модуль быстрой эластической деформации ($\text{дм} \cdot \text{см}^{-2}$), E_2 — модуль медленной эластичной деформации ($\text{дм} \cdot \text{см}^{-2}$), μ_1 — наибольшая пластическая вязкость ($\text{Па} \cdot \text{с}$), P_{K1} — условный статический предел текучести (Па), P — нагрузка (Па), τ — время процесса развития деформации (с).

Удельную поверхность и пористость поглотителей определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера по низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на приборе Sorbi®-MS (ЗАО «МЕТА»).

Показатель сероёмкости поглотителей определяли по поглощению H_2S статическим методом. Поглотитель фракции 0.5–0.25 мм помещали в реактор, находящийся в электропечи с регулируемой температурой. Осернение цинковых поглотителей проводили в течение 10–12 ч при температуре 100–400°C. После окончания осернения хемосорбент дробили, отбирали среднюю пробу, которую разлагали H_2SO_4 , а образовавшийся H_2S определяли иодометрически [12]. Сероёмкость a (%) рассчитывали по формуле

$$a = \frac{A \cdot 100}{g}, \quad (2)$$

где A — количество серы во всей осерненной массе (г), g — исходная навеска хемосорбента (г).

Активность образцов адсорбента исследовали на установке проточного типа ПКУ-2. Адсорбент фракции 0.25–0.5 мм загружали в стальной реактор. Состав исходной реакционной смеси: H_2S — 10%, N_2 — 90%; объемная скорость газа 20 000 ч^{-1} , температура в реакторе 100–550°C. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа Кристаллюкс-4000М (ООО «НПФ «Мета-хром»).

Обсуждение результатов

Пространственная структура пасты ZnO , полученная по аммиачно-карбонатной технологии, отличается сильно развитой межфазной поверхностью. Структурно-механические свойства такой системы полностью определяются числом контактов между частицами в единице объема и их прочностью. Свойствами контактов между частицами твёрдой фазы можно управлять путем введения в систему не-

значительных добавок ПАВ, снижающих прочность сцепления частиц ZnO [13, 14]. Изучение реологических свойств пасты ZnO с добавками растворов карбоксиметилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы показало, что данные системы неустойчивы и разрушаются при экструзионном формовании.

При относительной влажности 32–37% в системах на основе ZnO с добавками растворов карбоксиметилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы образуется значительное количество свободной воды, и с увеличением влагосодержания пластичная система переходит в суспензию (рис. 1). При введении в систему ZnO–H₂O поверхностно-активных добавок уменьшается количество воды, необходимой для получения однородной пасты адсорбента.

Система ZnO–H₂O имеет ярко выраженные пластические свойства, величина пластических деформаций в общей сумме составляет 75.6% (рис. 2). Преобладание пластических деформаций вызвано высокой оптимальной формовочной влажностью. Наличие высокоразвитых пластичных деформаций приводит к хрупкости гранул. Полученные гранулы поглотителя имеют большое количество дефектов в виде трещин. Для регулирования свойств такой системы необходимо снизить величину пластических деформаций и повысить долю эластических деформаций.

Улучшение структурно-механических свойств системы ZnO–H₂O осуществляется введением добавок

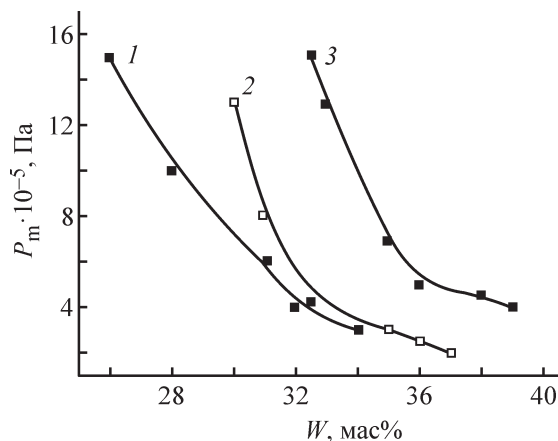


Рис. 1. Зависимость пластичности от влажности пасты. 1 — суспензия ZnO–H₂O, 2 — ZnO–1.5%-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы, 3 — ZnO–1.5%-ный водный раствор гидроксипропилцеллюлозы.

оксидов металлов, имеющих меньшую оптимальную формовочную влажность [1, 4]. Так, например, добавка TiO₂ в дисперсионной среде раствора карбоксиметилцеллюлозы позволяет увеличить значение медленных эластических деформаций и снизить пластические деформации [9]. Однако введение TiO₂ в серопоглотитель нецелесообразно, так как TiO₂ может уменьшить его сероемкость. В связи с этим использовалась добавка крупнодисперсного ZnO,

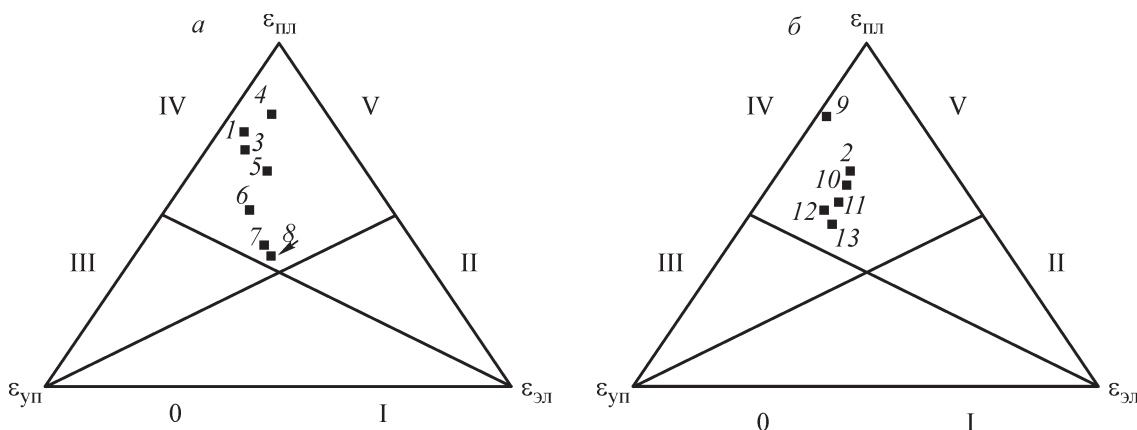


Рис. 2. Развитие деформаций в системах ZnO–1.5%-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (а), ZnO–1.5%-ный водный раствор гидроксипропилцеллюлозы (б).

1–3 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка), 4 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 10% ZnO (крупнодисперсный), 5 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 20% ZnO (крупнодисперсный), 6 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 30% ZnO (крупнодисперсный), 7 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 40% ZnO (крупнодисперсный), 8 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 50% ZnO (крупнодисперсный), 9 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 10% ZnO (крупнодисперсный), 10 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 20% ZnO (крупнодисперсный), 11 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 30% ZnO (крупнодисперсный), 12 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 40% ZnO (крупнодисперсный), 13 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 50% ZnO (крупнодисперсный).

0–V — типы структурно-механической деформации согласно модели Максвелла–Шведова и Кельвина.

которая не оказывает отрицательного влияния на поглощательные свойства системы.

Применение в качестве связующих 1.5%-ных водных растворов карбоксиметилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы позволяет получить гранулы сорбента с площадью удельной поверхности $34 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и, следовательно, большим размером частиц, а поглотитель из нанодисперсного ZnO, полученного по аммиачно-карбонатной технологии, имеет удельную поверхность $52 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Введение крупнодисперсного ZnO изменяет условия структурообразования, вызывает увеличение пластической вязкости и некоторое уменьшение предела текучести (рис. 2). Согласно модели Максвелла–Шведова и Кельвина, все исследуемые в работе системы относятся к четвертому структурно-механическому типу, вследствие чего массы данных систем характеризуются достаточно хорошими экструзионными свойствами (рис. 2).

Изотермы адсорбции–десорбции азота образцов гранул ZnO в различных дисперсионных средах относятся к IV типу, такого рода изотермы свойственны материалам, имеющим преимущественно переходные поры (мезопоры) [14] по классификации Дубинина (с диаметром от десятков до сотен нанометров). Резкая десорбция при $P/P_0 = 0.6$ свидетельствует о процессе испарения адсорбата из пор цилиндрической формы. Показано, что в пористой структуре ZnO–1.5%-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы преобладают микropоры размером до 2 нм, причем их доля в ZnO–КМЦ составляет 0.5%, а в ZnO–ГПЦ — 0.2% (рис. 3). Образец ZnO–КМЦ имеет более высокую пористость (51.6%) за счет наличия большего количества макропор. Площадь

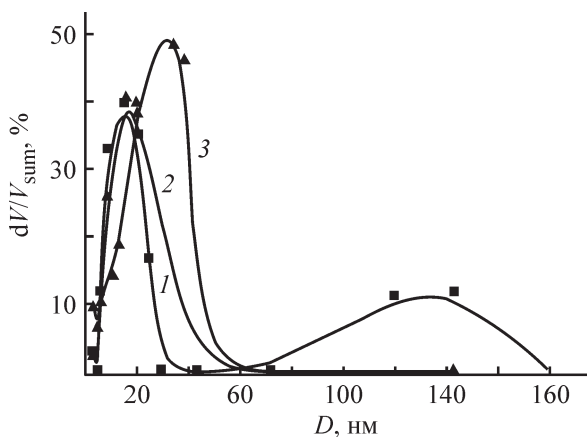


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор относительно их общего объема.

1 — ZnO–1.5%-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы, 2 — ZnO–1.5%-ный водный раствор гидроксипропилцеллюлозы, 3 — суспензия ZnO–H₂O.

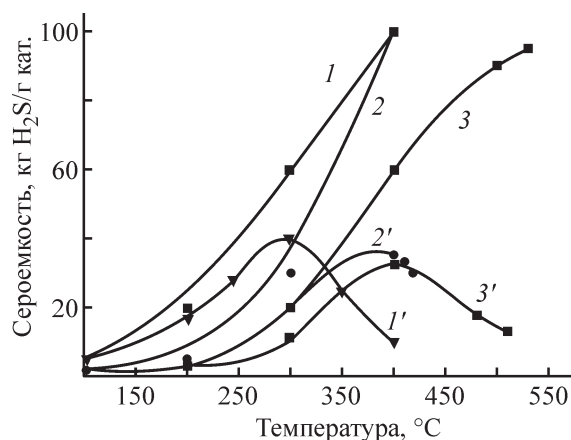


Рис. 4. Зависимость сероёмкости общей (1–3) и дифференциальной (1'–3') от температуры для образцов ZnO–1.5%-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (1, 1'), ZnO–1.5%-ный водный раствор гидроксипропилцеллюлозы (2, 2') и суспензии ZnO–H₂O (3, 3').

поверхности образцов составляет $31.9\text{--}44.6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что в совокупности с развитой пористой структурой обеспечивает их высокую сероёмкость 40–35%.

Зависимость сероёмкости исследованных образцов от температуры (рис. 4) показывает, что при достаточно высоком содержании в системе суспензии ZnO–H₂O не создаются прочные структуры, препятствующие получению однородной массы адсорбента. Растворы гидроксипропилцеллюлозы и карбоксиметилцеллюлозы упрочняют структуру поглотителя на основе ZnO [14]. Содержание ZnO в образцах адсорбентов с добавкой водного раствора карбоксиметилцеллюлозы (ZnO–КМЦ) оказывает влияние на общую сероёмкость на всем интервале температур 100–350°C. Максимум сероёмкости на дифференциальной кривой зависимости сероёмкости от температуры ZnO с добавкой водного раствора карбоксиметилцеллюлозы на 100°C ниже, чем при применении водного раствора гидроксипропилцеллюлозы. Можно полагать, что смещение максимума дифференциальной кривой в область низких температур свидетельствует о большей реакционной способности, а следовательно, и адсорбционной активности образца ZnO–КМЦ.

Выводы

Для улучшения химико-реологических характеристик серопоглотителя на основе нанодисперсного ZnO в работе использовали механическую обработку системы с поверхностно-активными добавками растворов карбоксиметилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы, что позволило снизить долю пластических деформаций, повысить эластичность и получить

прочные гранулы адсорбента. Показана возможность получения формованного серопоглотителя из оксида цинка, полученного разложением основного карбоната цинка. Оптимальное содержание твердой фазы при диспергировании составило 40–50 мас% суспензии ZnO в растворах поверхностно-активных веществ. При добавлении к массе нанодисперсного ZnO добавки крупнодисперсного ZnO в количестве 30 мас% улучшаются структурно-механические свойства пасты. Для образцов суспензий ZnO, содержащих 1.5%-ные водные растворы карбоксиметилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы, максимум дифференцирования сероемкости приходится на температуры 300 и 400°C соответственно.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР и при стипендиальной поддержке Президента РФ. Темы № FZZW-2020-0010 и № 15493ГУ/2020. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Денисова Кристина Олеговна, к.т.н., м.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4768-963X>

Ильин Александр Александрович, д.т.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5233-4123>

Верес Ксения Андреевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3294-1932>

Ильин Александр Павлович, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3884-6880>

Список литературы

- [1] Balsamo M., Cimino S., Flcao G., Erto A., Lisi L. ZnO–CuO supported on activated carbon for H₂S removal at room temperature // Chem. Eng. J. 2016. V. 304. P. 399–407. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.085>
- [2] Голосман Е. З., Дульнев А. В., Ефремов В. Н., Круглова М. А. Инновационные катализаторы для химической, нефтехимической, металлургической и других отраслей промышленности // Катализ в пром-сти. 2017. Т. 17. № 6. С. 487–493. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-6-487-509>
- [3] Прокофьев В. Ю., Ильин А. П., Басова Т. В. Исследование ранних стадий приготовления хемосорбента на основе оксида цинка // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 4. С. 9–95.
- [4] Chao Y., Jian W., Hui-Ling F., Ju S., Jie M., Chao H. Contributions of tailored oxygen vacancies in ZnO/Al₂O₃ composites to the enhanced ability for H₂S removal at room temperature // Fuel. 2018. V. 215. P. 695–703. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.037>
- [5] Christian F., Pekka S., Noora K., Esa K., Mary-Leena K. Desulfurization of biomass syngas using ZnO-based adsorbents: Long-term hydrogen sulfide breakthrough experiments // Energy Fuels. 2020. V. 34. N 3. P. 3316–3325. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04276>
- [6] Balsamo M., Cimino S., Flcao G., Erto A., Lisi L. ZnO–CuO supported on activated carbon for H₂S removal at room temperature // Chem. Eng. J. 2016. V. 304. P. 399–407. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.085>
- [7] Garces H. F., Galindo H. M., Garces L. J., Hunt J., Morey A., Suib S. L. Low temperature H₂S dry-desulfurization with zinc oxide // Microp. Mesopor. Mater. 2010. V. 127. N 3. P. 190–197. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.07.022>
- [8] Прокофьев В. Ю., Разговоров П. Б., Ильин А. П. Основы физико-химической механики экструдированных катализаторов и сорбентов: монография / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. М.: КРАСАНД, 2013. С. 163–165.
- [9] Пат. РФ 2580731 (опубл. 2016). Способ получения ультрадисперсного оксида цинка.
- [10] Ильин А. А., Ильин А. П., Румянцев Р. Н., Смирнов Н. Н. Разработка метода получения оксида цинка с применением механохимического синтеза // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 1. С. 82–85.
- [11] Белкина Е. И., Орехова С. М. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учеб.-метод. пособие. СПб: Университет ИТМО, 2017. С. 37.
- [12] Ndue K., Devabrata M., Gaballah I., Bernard D. Thermal decomposition of zinc carbonates hydroxide // Thermochim. Acta. 2004. V. 410. P. 93–100. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00396-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00396-4)
- [13] Moezzi A., Cortie M., Dowd A., McDonagh A. On the formation of nanocrystalline active zinc oxide from zinc hydroxide carbonate // J. Nanopart. Res. 2014. V. 16. N 4. P. 2–7. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-014-2344-z>
- [14] Хейфец Л. И., Неймарк Д. В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. С. 150–151.