

УДК 544.526.5

Влияние концентрации сульфида натрия на кинетику адсорбции и фотокаталитического окисления на оксиде цинка

Е. И. КАПИНУС, С. В. КАМЫШАН, Е. В. МАНУЙЛОВ

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 13, Киев 03164 (Украина)**E-mail: eugenekapinus@yahoo.com*

(Поступила 19.03.13; после доработки 17.10.13)

Аннотация

Исследована кинетика процессов адсорбции и фотокаталитического окисления сульфид-ионов в водном растворе на оксиде цинка. Установлено, что константы скорости адсорбции и фотокаталитического окисления сульфида натрия на оксиде цинка уменьшаются с ростом концентрации субстрата. Таким образом, происходит автоингибирование этих процессов, обусловленное блокировкой поверхности оксида цинка сульфидом натрия.

Ключевые слова: сульфид натрия, оксид цинка, кинетика адсорбции, кинетика фотокаталитического окисления

ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды и сероводород широко используются в различных технологических процессах. Например, Na_2S применяется как восстановитель органических нитросоединений, для приготовления сернистых красителей, вместе с другими сульфиды используется в кожевенном производстве, в производстве люминофоров и др. Сероводород применяется в органическом синтезе при производстве тиосоединений, таких как тиофены, меркаптаны и др.

Сернистый водород – сильный нервный яд. Его предельно допустимая концентрация составляет 0.01 мг/л, а в присутствии углеводов – 0.003 мг/л [1].

Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов могут отщеплять сероводород в желудочно-кишечном тракте, что и определяет их токсичность. Кроме того, при работе с этими сульфиды не исключено отравление газообразным H_2S [1]. В этой связи удаление сероводорода и сульфидов из отработанных

промышленных растворов представляет собой важную и актуальную проблему.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики сорбционного и фотокаталитического удаления сульфидов из водных растворов с использованием оксида цинка в зависимости от их концентрации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами изучения служили водные растворы сульфида натрия. В качестве фотокатализатора использовался мелкодисперсный оксид цинка с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 56 \text{ м}^2/\text{г}$. Облучение проводили светом ртутной лампы низкого давления БУВ-30 мощностью 30 Вт, основное излучение которой представляет УФ-свет с длиной волны 254 нм. Фотокаталитические эксперименты проводили при облучении исследуемых растворов через стенку кварцевого реактора при перемешивании раствора магнитной мешалкой с частотой примерно 100 мин^{-1} .

Для определения концентрации сульфида натрия через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора, центрифугировали с целью удаления остатка оксида цинка. При определении концентрации сульфида натрия в серосодержащих растворах выбран метод, основанный на образовании наноразмерного сульфида меди. Благодаря этому удалось в значительной мере сдвинуть в длинноволновую область свет, прошедший через анализируемый раствор, что важно, если в растворе имеются какие-либо компоненты (например, поверхностно-активные вещества), поглощающие УФ-свет. Так, ион S^{2-} имеет длинноволновую полосу поглощения, примерно равную 230 нм [2]. Для смещения полосы поглощения системы в более удобную для регистрации длинноволновую область спектра использован метод, который основан на образовании наночастиц сульфида меди в реакции между сульфидом натрия и сульфатом меди, взятым в небольшом избытке в присутствии стабилизатора наночастиц. В качестве стабилизаторов наночастиц сульфидов могут применяться желатина, полиэтиленгликоли, поливиниловый спирт (ПВС), альбумин, полифосфат натрия, ПАВ и т. п. [3–8]. Исследования нанокolloидов CuS , стабилизированных желатиной и полиэтиленгликолями в водных растворах, показали, что наночастицы со средним размером почти 10 нм обладали кристаллической структурой ковелита [6].

Поливиниловый спирт с молекулярной массой 85 000–124 000 демонстрирует улучшенную стабилизацию наноразмерного сульфида меди по сравнению с другими стабилизаторами. Наночастицы, стабилизированные в его растворе, остаются агрегационно-стойкими на протяжении нескольких суток (а при хорошо подобранных условиях стабилизации – нескольких недель). В растворе происходит незначительное рассеивание ПВС, которое можно легко скомпенсировать, если использовать раствор ПВС в качестве раствора сравнения.

Коллоидные растворы CuS с размерами частиц порядка нескольких микрометров имеют коричнево-черный цвет [5]. В зависимости от концентрации и природы стабилизатора цвет коллоидов наноразмерного CuS варьирует от желто-коричневого до коричневого, что обусловлено гипсохромным смеще-

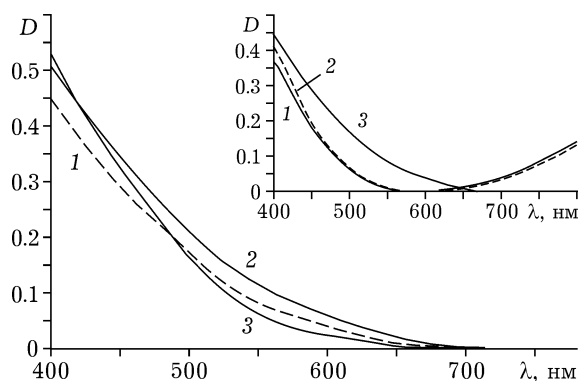


Рис. 1. Спектры поглощения свежеприготовленных коллоидных растворов сульфида меди (II) с формальной концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, стабилизированных 2,5 % ПВС (1), 2,5 % р-ром полиэтиленоксида (2) и хлоридом метилбензотозония 0,5 г/л (3). На вставке: трансформация спектров поглощения коллоидов CuS при хранении при комнатной температуре в присутствии кислорода воздуха (формальная концентрация CuS $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л): 1 – свежеприготовленный р-р; 2, 3 – р-р через 8 и 32 сут соответственно.

нием края полосы поглощения вследствие квантово-размерного эффекта. Однако в целом спектры поглощения раствора наноразмерного сульфида меди слабо зависят от природы стабилизатора (рис. 1).

При хранении в контакте с воздухом при комнатной температуре цвет раствора наноразмерного сульфида меди приобретает зеленый оттенок. Это обусловлено появлением полосы поглощения в ближней ИК-области спектра (см. вставку на рис. 1). Высказывалось предположение [3, 10], что на поверхности наночастиц сульфида меди в реакции с кислородом образуется слой оксида меди (II).

На основе проведенных исследований предложена следующая методика определения концентрации сульфида натрия в водных растворах. Отбирается проба объемом примерно 6 мл, далее реакционная смесь центрифугируется для удаления из раствора взвеси ZnO , а прозрачный раствор декантируется. Из него отбирается проба объемом 4 мл, к которой приливается 1 мл раствора ПВС (5 %). Раствор тщательно перемешивается, к нему приливается 200 мкл насыщенного раствора $CuSO_4$, в результате чего появляется коричневатое окрашивание, обусловленное образованием наночастиц CuS . Это явление, по видимому, имело место в работе [11], где описана методика спектрофотометрического

определения водорастворимых сульфидов путем добавления растворов солей меди, серебра, ртути и других металлов к водным растворам сульфидов в присутствии гуммиарабика. Последний, как ясно сейчас, может выполнять роль стабилизатора наночастиц. Образовавшийся коллоидный раствор сульфида меди должен храниться не более 1 сут, дабы при определении концентрации сульфида натрия исключить ошибки, связанные с окислением сульфида меди.

Относительная концентрация CuS определялась фотометрически на фотоколориметре КФК-2МП в спектральном диапазоне 400–430 нм с фиолетовым светофильтром в кюветках с длиной оптического пути $l = 10$ мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика адсорбции сульфида натрия на дисперсном оксиде цинка

Сульфид натрия адсорбируется на оксиде цинка. На начальной стадии (до 2000 с) кинетика этого процесса подчиняется уравнению первого порядка (рис. 2), независимо от начальной концентрации сульфида натрия. Наблюдаемая константа скорости адсорбции ($k_{\text{сорб}}$) линейно уменьшается с ростом начальной концентрации сульфида. Снижение скорости адсорбции с ростом концентрации сульфида натрия, по-видимому, связано с уменьшением доли поверхности оксида цинка, на которую может адсорбироваться сульфид натрия.

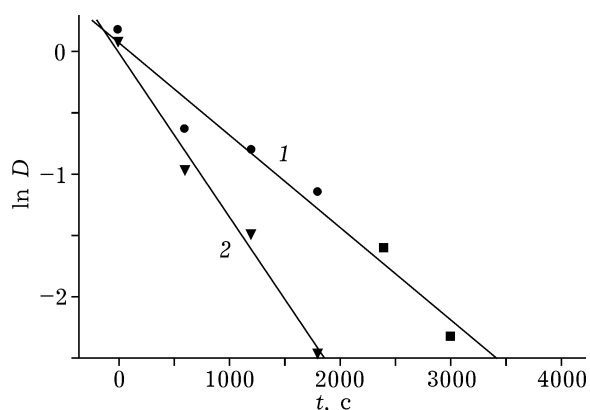


Рис. 2. Зависимости $\ln D$ от времени для сорбции (1) и фотокаталитического окисления (2) Na_2S на оксиде цинка. Исходная концентрация Na_2S 12.92 ммоль/л.

В теории мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра принято, что скорость адсорбции выражается уравнением

$$v = \alpha \mu (1 - \theta)$$

где μ — число молекул субстрата, ударяющихся об единицу поверхности в 1 с; α — доля молекул, адсорбируемых при столкновении с поверхностью (коэффициент аккомодации); θ — доля поверхности, покрытая адсорбированными молекулами к моменту времени t .

При автоингибировании наблюдаемая константа скорости адсорбции могла быть переменной величиной, которая уменьшается во времени по мере адсорбции сульфида натрия, однако этого не наблюдается экспериментально (см. рис. 2). При временах < 3000 с для всех начальных концентраций сульфида натрия характерна практически линейная зависимость $\ln D$ от времени (см. рис. 2). Следовательно, константа скорости не изменяется при адсорбции субстрата, хотя концентрация субстрата может сильно снижаться при адсорбции. Например, для процесса, который описывается рис. 2, концентрация сульфида натрия в растворе уменьшается более чем в три раза через 30 мин после добавления оксида цинка к раствору сульфида натрия.

При адсорбции сульфида натрия константа скорости адсорбции остается постоянной, поэтому можно предположить, что в процессе адсорбции сульфида натрия не изменяется и доля поверхности оксида цинка, не занятой субстратом ($1 - \theta$). По-видимому, это связано с тем, что адсорбция сульфида натрия происходит в два этапа. На первой стадии субстрат сорбируется на поверхности оксида цинка и формируется мономолекулярный слой сульфида натрия. Далее происходит полимолекулярная адсорбция сульфида натрия на оксиде цинка, когда сульфид натрия сорбируется уже не свободной поверхностью, а слоем ранее адсорбированного субстрата. Как следствие, доля поверхности оксида цинка, не занятая сульфидом натрия, не изменяется в процессе адсорбции. Энергетически полимолекулярная адсорбция соли на уже адсорбированном слое сульфида натрия более выгодна по сравнению с адсорбцией на оксиде цинка.

При полимолекулярной адсорбции солей большое значение имеет кулоновское притя-

жение молекулярных диполей солей, благодаря которому и образуется полимолекулярный адсорбированный слой. Вследствие полимолекулярной адсорбции константа скорости практически не изменяется при адсорбции субстрата, поскольку размер области поверхности сорбента, занятой сульфидом натрия, остается практически постоянным в ходе адсорбции сульфида натрия. При переходе к системам с большей начальной концентрацией сульфида натрия поверхность, занятая адсорбированным сульфидом натрия, расширяется и, соответственно, уменьшается константа скорости адсорбции.

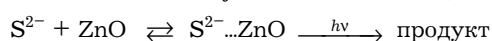
Кинетика фотокаталитического окисления сульфида натрия на оксиде цинка

Облучение водной взвеси мелкодисперсного оксида цинка в присутствии сульфида натрия приводит к окислению последнего в фотокаталитическом процессе с образованием серы и, возможно, продуктов более глубокого окисления. Таким образом, УФ-облучение можно использовать для удаления водорастворимых сульфидов из водных растворов. При длительной УФ-обработке раствора сульфида натрия без оксида цинка концентрация Na_2S в растворе не уменьшается.

Для фотокаталитической системы характерен довольно быстрый и глубокий процесс сорбции по сравнению, например, с фотокатализом красителей и бихромат-иона на TiO_2 [8, 13]. При достижении сорбционного равновесия остаточная концентрация сульфид-ионов приближается к пределу чувствительности спектрофотометра, и изучение кинетики фотокаталитических процессов становится невозможным. По этой причине в данной работе предварительная адсорбция субстрата не проводилась, а облучение начиналось непосредственно с момента приготовления реакционной смеси. Таким образом, процессы адсорбции и фотокатализа шли параллельно, а приведенные кинетические кривые фактически отражают общее падение концентрации сульфид-ионов в растворе в результате обоих процессов.

Кинетика фотокаталитического превращения сульфида на оксиде цинка подчиняется

уравнению первого порядка (см. рис. 2). Константа скорости фотокаталитической реакции, измеренная по уменьшению концентрации сульфида в растворе, превышает константу скорости адсорбции (измеренную в независимом темновом эксперименте), хотя и по величине близка к ней (см. рис. 2). Это объясняется тем, что фотокаталитическая стадия конкурирует с диссоциацией сорбционного комплекса между S^{2-} и оксидом цинка:



“Истинные” константы скорости фотокаталитического процесса, определяемые как разность наблюдаемых констант скорости фотокаталитического процесса и скорости адсорбции, практически линейно зависят от начальной концентрации сульфида натрия в растворе.

Наблюдаемая константа скорости превращения сульфида натрия в растворе при облучении УФ-светом, равная сумме констант скорости адсорбции и “истинного” фотокаталитического процесса, уменьшается с ростом концентрации сульфида натрия в растворе. Аналогично снижается и фотокаталитическая составляющая этого процесса, равная разности констант скорости суммарного процесса и скорости адсорбции (рис. 3). В обоих случаях имеет место практически линейная зависимость константы скорости от концентрации сульфида. Снижение константы скорости фотокаталитического процесса с ростом началь-

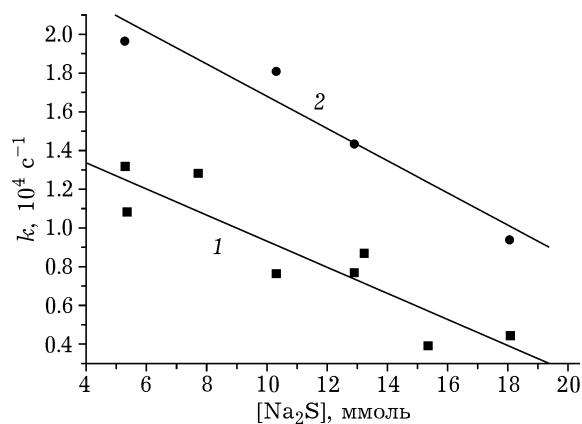


Рис. 3. Зависимости константы скорости сорбции (1) и константы скорости фотокаталитического окисления (2) сульфида натрия от начальной концентрации сульфида натрия в реакционной смеси.

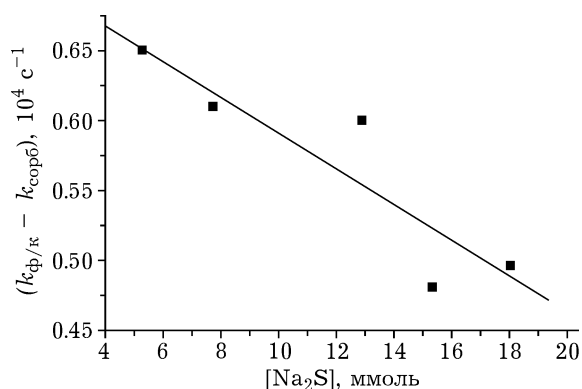


Рис. 4. Зависимость константы скорости расщепления сульфида натрия в фотокаталитическом процессе $k_{ф/к} - k_{сорб}$ от концентрации сульфида натрия. Исходная концентрация сульфида натрия $18.09 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

ной концентрации сульфида натрия, согласно [12], обусловлено автоингибированием фотокаталитического процесса. В работе [13] впервые установлено, что при изначально низкой концентрации сафранина константа скорости фотокаталитического восстановления сафранина растет с повышением его концентрации, а затем уменьшается. Для бихромата калия не наблюдалось первоначального роста константы скорости с увеличением его концентрации. Для этой системы, как и для фотокаталитического окисления сульфида натрия, характерно только уменьшение константы скорости с ростом концентрации субстрата.

Несомненно, явление автоингибирования связано с сорбцией субстрата фотокатализатором. Дело в том, что при сорбции сульфида натрия на поверхности оксида цинка часть поверхности оксида цинка становится недоступной, а это затрудняет как сорбцию, так и фотокаталитический процесс. Вполне возможно, что тормозящее действие оказывает и сера, образующаяся при фотокаталитическом окислении аниона S^{2-} . Из данных рис. 2 следует, что при $t < 2000$ с зависимость $\ln D$ от времени практически линейная и характеризует суммарный процесс.

В литературе приводятся противоречивые данные о роли адсорбции в фотокаталитических процессах. Так, в работах [14, 15] отмечалась корреляция скорости фотокаталитических превращений с величинами сорбции.

Однако известно [16], что родамин 6Ж быстро разрушается в фотокаталитических процессах, но не сорбируется на диоксиде титана. Данные рис. 4 свидетельствуют о корреляции константы скорости фотокаталитического окисления сульфида натрия с константой его адсорбции на ZnO (коэффициент корреляции 0.915). Таким образом, адсорбция сульфида натрия является необходимой стадией фотокаталитического окисления этого субстрата. С другой стороны, уменьшение концентрации сульфида невозможно объяснить одной лишь сорбцией, что следует из кинетических зависимостей для темновой сорбции и для фотокатализа. Детальный анализ продуктов окисления сульфид-иона при фотокатализе на ZnO не входил в число задач настоящего исследования, в первую очередь потому, что вероятный первичный продукт – элементарную серу – достаточно сложно отделить от оксида цинка. Тем не менее, дополнительные эксперименты позволяют судить о некоторых продуктах: после окончания фотокаталитического процесса реакционную смесь отделяли от осадка (ZnO и, возможно, сера), а супернатант осаждали хлоридом бария. Выпавший осадок при подкислении азотной кислотой частично растворялся с газовой выделением, что указывает на наличие сульфата (нерастворимая в кислоте часть осадка), тиосульфата (разлагающегося, как известно, с выделением диоксида серы) и, возможно, сульфита.

ВЫВОДЫ

1. Модифицирован способ фотометрического определения концентрации сульфидных анионов в водных растворах, основанный на образовании стабилизированного наноразмерного сульфида меди, который обладает поглощением от УФ- до ИК-области.

2. Адсорбция сульфида натрия на оксиде цинка подчиняется кинетическому уравнению первого порядка, причем наблюдаемая константа скорости адсорбции зависит от начальной концентрации сульфида (линейно уменьшается с ее ростом), но остается действительно постоянной (в пределах экспериментальной ошибки) в каждом отдельном экспе-

рименте. Таким образом, при всех начальных концентрациях сульфида натрия имеется практически линейная зависимость $\ln D$ от времени. Это свидетельствует о том, что процесс адсорбции субстрата не влияет на константу скорости.

3. Облучение водной взвеси мелкодисперсного оксида цинка в присутствии сульфида натрия приводит к окислению последнего с образованием серы и продуктов более глубокого окисления. Константа скорости фотокалалитического превращения сульфида натрия уменьшается с ростом начальной концентрации сульфида натрия. Это снижение константы скорости является проявлением автоингибирования фотокалалитического процесса.

4. Выявлена корреляция константы скорости фотокалалитического окисления сульфида натрия с константой его адсорбции на ZnO, следовательно, адсорбция субстрата является необходимой стадией фотокалалитического окисления сульфида натрия.

Авторы признательны С. В. Халамейде за измерения оптической плотности коллоидных растворов сульфида меди на фотоколориметре КФК-2МП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Вредные вещества в промышленности. Т. 3. Неорганические и элементоорганические соединения, Л.: Химия, 1977.
- 2 Справочник химика. Том 4. Аналитическая химия. Спектральный анализ. Показатели преломления. М.-Л.: Химия, 1965.
- 3 Свиридов Д. В. Фотоиндуцированный перенос заряда в микрогетерогенных системах на основе полупроводников и молекулярно-организованных структур: Автореф. дис. ... д-ра хим наук. Минск, 1999.
- 4 Zhang J. Z. // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 7239.
- 5 Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1972.
- 6 Brelle M. C., Torres-Martinez C. L., McNulty J. C., Mehra R. K., Zhang J. Z. // Pure Appl. Chem. 2000. Vol. 72. P. 101.
- 7 Стрюк А. Л. Напівпровідниковий нанофотокаталіз: природа, особливості, фотокаталітичні системи та реакції: Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. Київ, 2010.
- 8 Капинус Е. И., Викторова Т. И., Халывка Т. А. // Теорет. эксперим. химия. 2006. Т. 42. С. 276.
- 9 Стародуб В. А. // Успехи химии. 1999. Т. 68. С. 883.
- 10 Раевська О. Є. Фотокаталітичне та каталітичне окислення сіркувмісних іонів киснем за участю нанорозмірних частинок CdS та CuS: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Київ, 2003.
- 11 Treiber E., Koren H., und Gierlinger W. // Microchemie ver. mit Microchem. acta. 1952. B. 40. S. 32.
- 12 Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
- 13 Капинус Е. И., Камышан С. В. // Теорет. эксперим. химия. 2011. Т. 47. С. 297.
- 14 Lachheb H., Puzenat E., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J.-M. // Appl. Catal. B. Environ. 2002. Vol. 39. P. 75.
- 15 Martyanov I. N. and Savinov E. N. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2000. Vol. 134. P. 219.
- 16 Anderson G. and Bard A. J. // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 9882.