

Experimental Studies of Hydrogen Sulfide Adsorbents Based on Sludge from a TPP Water Treatment Plant

Filimonova A.A., Vlasova A.Yu., Kamaliev R.F.

Kazan State Power Engineering University
Kazan, Russian Federation

Abstract. The paper is devoted to the problem of purification of gaseous fuels used in thermal power plants. It is not uncommon for stations to use gaseous waste from petrochemical enterprises as an additive to the main fuel as part of a resource-saving policy. However, natural gas and gaseous waste need to be pre-cleaned of sulfur compounds to reduce the operating load on equipment and reduce the negative impact on the environment. The purpose of this article is to develop and justify the choice of a sorption material with a high sulfur content and physical characteristics that meet the requirements of GOST. This goal is achieved through the implementation of the following tasks: analysis and selection of components of sorption materials based on TPP water treatment sludge, activation of waste from the plant's water treatment plant, preparation of complex compounds with different percentages of the main active substances, determination of the synergistic effect between the components of the composition. The most important results are the determination of the balance between an effective combination of components in a composition that provides a high sulfur content; the definition of a list of metal oxides that can increase the absorption capacity of sulfur compounds; the development of an adsorbent with a high sulfur content and acceptable physical characteristics. The significance of the results obtained lies in the fact that the proposed desulfurization method is not only economically feasible, but also environmentally beneficial due to the reuse of station waste. The conducted research has made it possible to expand knowledge in the field of purification of gaseous fuels from sulfur compounds and identify effective adsorbent components that increase sulfur capacity.

Keywords: gaseous fuel of thermal power plants, petrochemical waste, purification from sulfur compounds, adsorbent, water treatment sludge.

DOI: <https://doi.org/10.52254/1857-0070.2025.1-65.10>

UDC: 544.723.21

Studii experimentale ale adsorbantilor de hidrogen sulfurat pe bază de nămol de la o stație de tratare a apei a Centralei Termice

Filimonova A.A., Vlasova A.Yu., Kamaliev R.F.

Universitatea de Stat de Inginerie Energetică din Kazan, Kazan, Federația Rusă

Razumat. Lucrarea este dedicată problemei purificării combustibililor gazoși utilizați în centralele termice. În cadrul unei politici de economisire a resurselor, nu este neobișnuit ca centralele să utilizeze deșeurile gazoase provenite de la întreprinderile petrochimice ca aditiv la combustibilul principal. Cu toate acestea, gazele naturale și deșeurile gazoase trebuie să fie curățate în prealabil de compușii de sulf pentru a reduce sarcina de funcționare a echipamentelor și a reduce impactul negativ asupra mediului. Scopul acestui articol este de a dezvolta și justifica alegerea unui material de sorbție cu un conținut ridicat de sulf și caracteristici fizice care îndeplinesc cerințele GOST. Acest obiectiv este atins prin punerea în aplicare a următoarelor sarcini: analiza și selectarea componentelor materialelor de sorbție pe baza nămolului de tratare a apei TPP, activarea deșeurilor din stația de tratare a apei a instalației, prepararea compușilor complecși cu diferite procente din principalele substanțe active, determinarea efectului sinergic între componentele compoziției. Cele mai importante rezultate sunt determinarea echilibrului dintre o combinație eficientă de componente într-o compoziție care oferă un conținut ridicat de sulf; definirea unei liste de oxizi metalici care pot crește capacitatea de absorbție a compușilor sulfuroși; dezvoltarea unui adsorbant cu un conținut ridicat de sulf și caracteristici fizice acceptabile. Semnificația rezultatelor obținute constă în faptul că metoda de desulfurare propusă nu este doar fezabilă din punct de vedere economic, ci și benefică pentru mediu datorită reutilizării deșeurilor stației.

Cuvinte-cheie: combustibil gazoș al centralelor termice, deșuri petrochimice, purificare de compuși ai sulfului, adsorbant, nămol de tratare a apei.

**Экспериментальные исследования адсорбентов сероводорода на основе шлама
водоподготовительной установки ТЭС**

Филимонова А.А., Власова А.Ю., Камалиева Р.Ф.

Казанский государственный энергетический университет
Казань, Российская Федерация

Аннотация. Работа посвящена проблеме очистки газообразного топлива, используемого на тепловых электрических станциях. Не редко в рамках политики ресурсосбережения на станциях также используют газообразные отходы нефтехимических предприятий в качестве добавки к основному топливу. Но природный газ и газообразные отходы нуждаются в предварительной очистке от сернистых соединений для снижения эксплуатационной нагрузки на оборудование и уменьшение негативного воздействия на окружающую среду. Целью данной статьи является разработка и обоснование выбора сорбционного материала с высокой сероёмкостью и удовлетворяющих требованиям ГОСТ физическим характеристикам. Поставленная цель достигается за счет реализации следующих задач: анализ и подбор компонентов сорбционных материалов на основе шлама водоподготовки ТЭС, активация отхода водоподготовительной установки станции, приготовление сложноконпонентных составов с различным процентным содержанием основных активных веществ, определение синергетического эффекта между компонентами состава. Наиболее важными результатами являются определение баланса между эффективной комбинацией компонентов в составе, обеспечивающий высокую сероёмкость; определение перечня оксидов металлов, позволяющих увеличивать поглощающую способность по сернистым соединениям; разработка адсорбента с высокой сероёмкостью и приемлемыми физическими характеристиками. Достижение данных результатов позволило разработать рецептуру высокоэффективного адсорбента с содержанием шлама водоподготовительной установки станции, достигающим 50%, что значительно снижает его себестоимость и удешевляет процесс подготовки топлива. Значимость полученных результатов состоит в том, что предложенный способ десульфуризации является не только экономически целесообразным, но и экологически выгодным за счет повторного использования отхода станции. Проведенные исследования позволили расширить знания в области очистки газообразного топлива от сернистых соединений и определить эффективные компоненты адсорбента, которые повышают сероёмкость.

Ключевые слова: газообразное топливо тепловых электрических станций, нефтехимические отходы, очистка от сернистых соединений, адсорбент, шлам водоподготовки.

ВВЕДЕНИЕ

Тепловые электрические станции (ТЭС), работающие на газе, нуждаются в его предварительной очистке от загрязнений для обеспечения экологически чистого и эффективного процесса генерации энергии. Согласно ГОСТ 5542-2014 массовая концентрация сероводорода не должна превышать значения 20 мг/м³. Содержание серы и иных примесей в топливном газе негативно сказывается на работе оборудования, снижая его производительность и увеличивая затраты на ремонт. Поэтому использование газообразного топлива требует организации предварительной очистки от нежелательных компонентов.

В настоящее время в качестве топлива для ТЭС могут быть также использованы газообразные нефтехимические отходы, что открывает новые горизонты в области устойчивого развития и эффективного управления ресурсами. Газообразные отходы, образующиеся в процессе каталитической и термической переработки нефти, могут стать ценным энергетическим ресурсом,

обеспечивая энергетическую автономию, снижая негативное воздействие на окружающую среду. Поскольку традиционные источники энергии все чаще становятся причиной загрязнения и истощения природных ресурсов, переход на альтернативные варианты, такие как газообразные отходы нефтехимических производств, становится особенно актуальным решением. Эти отходы характеризуются высокой теплотворной способностью и могут быть использованы для генерации электроэнергии на тепловых станциях. Развитие технологий вторичного использования ресурсов позволяет не только повышать эффективность энергетических циклов, но и поддерживать стремление к созданию более чистой и устойчивой энергетической системы будущего.

Использование как топливного газа, так и газообразных отходов накладывает требования на осуществление предварительной очистки с применением сорбционных методов. Наиболее эффективны и просты с технологической точки зрения адсорбционные методы очистки. В качестве

адсорбентов используют материалы различного действия: физическая адсорбция, хемосорбция, комбинированные. Но на сегодняшний день внедрение безопасных и ресурсосберегающих методов требует разработки новых материалов, которые позволят выйти на новый уровень промышленной нейтральности.

I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В настоящее время не все промышленные предприятия, заинтересованные в эффективной очистке от сернистых соединений, обладают современными установками сероочистки, которые соответствуют требованиям стандартов. Для данных предприятий альтернативным решением является использование адсорбционных блоков с засыпкой полифункциональных материалов, которые сочетают в себе несколько свойств.

При разработке новых технологий очистки с применением современных материалов необходимо ориентироваться на так называемый экологический коэффициент E , который ввел Роджер Шелдон [1]. Согласно данному коэффициенту, учитывается оценка воздействия производственных процессов на окружающую среду, а расчетное значение данного коэффициента находится с помощью отношения количества отходов на килограмм полезного продукта. Для снижения данного коэффициента в рамках предприятий топливного сектора актуальны решения ресурсосбережения и повторного использования отходов в промышленном цикле, отходы одного процесса являются сырьем для получения полезного продукта. Ценным отходом на ТЭС для повторного использования является шлам предварительной очистки, который представляет собой сложный состав, преимущественно состоящий из карбоната кальция, соединений железа, алюминия.

Для решения вопросов сероочистки с применением адсорбционных технологий рассматриваются материалы с использованием комплексных соединений на основе переходных металлов, таких как: Cu , Ni , Co , Fe , Zn [2-3]. Эффективность адсорбционной десульфуризации зависит от сероёмкости, адсорбционной селективности, способности к регенерации, пористости, удельной поверхности материала. Для

промышленности данный способ очистки предпочтителен за счет простоты технологии, низких капитальных и эксплуатационных затрат, легкой адаптации под любую мощность предприятия. Учитывая высокий потенциал адсорбционных технологий для очистки углеводородного газообразного топлива от сернистых соединений, особое внимание уделяется созданию новых высокоэффективных адсорбирующих материалов. В современной научной литературе последних лет активно обсуждаются мезопористые структуры и их композиты, которые используются для сероочистки [4-6].

В процессе приготовления адсорбционного состава за счет варьирования количественного соотношения активных элементов можно получить материалы с различными физико-химическими свойствами. В литературе встречается информация, что при наличии в составе оксидов переходных металлов, сероёмкость увеличивается за счет пористости полученного материала.

В работах авторов [7] были рассмотрены сорбенты с различным соотношением активных элементов Zn/Mg , нанесенные на матрицу методом пропитки. В качестве активных соединений использовали нитраты цинка и магния с последующим прокаливанием при температуре $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. При прокаливании нитраты подвергались полному разложению на оксиды металлов. Исследование адсорбционных изотерм показало, что оксиды металлов, нанесенные на поверхность, снижают пористую структуру адсорбента. Увеличение мольной доли MgO способствовало уменьшению удельной поверхности и пористости материала, что объясняется закупориванием микропор оксидом магния и ростом показателя мезопористости. Рентгенографический анализ поверхности адсорбентов после процесса адсорбции подтвердил взаимодействие ZnO с H_2S , тогда как MgO не вступал в реакцию с сероводородом при комнатной температуре. С помощью спектральных методов было установлено образование ZnS , элементарной серы и сульфатов в процессе удаления сероводорода. При варьировании молярного соотношения оксидов магния и цинка была достигнута высокая степень удаления сероводорода (113.4 мг/г) сорбентом.

В литературных источниках часто встречается информация об эффективности улавливания серосодержащих соединений адсорбентом на основе оксида цинка. Автором [8] было предложено математическое моделирование процесса взаимодействия оксида цинка с сероводородом. Данный процесс включает несколько этапов:

- диффузия молекул H_2S к поверхности оксида цинка;
- химическое взаимодействие на границе между прореагировавшим слоем хемосорбента и его непрореагировавшей частью;
- диффузия образовавшейся воды в газовый поток;
- внедрение сульфид-ионов в гексагональную кристаллическую решетку оксида цинка с последующим переходом в кубическую структуру ZnS , что сопровождается уменьшением пористости хемосорбента.

Авторы [9] изучали возможность модификации углеродного адсорбента пропиткой раствором нитрата магния с последующей прокалкой при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$. Исследования показали, что после пропитки существенно снижается пористость пропитанных образцов, за счет заполнения пор более тяжелыми оксидами. Но с помощью адсорбции азотом также доказано, что образец сохраняет мезопористую структуру с высоким объемом пор. Большое количество пор в сорбентах может эффективно поглощать продукты десульфурзации, что способствует повышению их адсорбционной емкости. Исследование способности адсорбентов, модифицированных неорганическими солями и щелочами, продемонстрировало их высокую эффективность в удалении H_2S . Адсорбционная способность этих материалов в 4-6 раз превосходит таковую у традиционных промышленных сорбентов, основанных на активированном угле.

В работе [10] показано, что сернистые соединения связываются с помощью комплексообразователей, таких как цинк (II) или железо (III). Аналогичные исследования были проведены по включению оксидов железа (III) в состав адсорбционной композиции. Исследования показали, что при увеличении температуры в диапазоне от 100 до $300\text{ }^\circ\text{C}$ сероемкость повышается. Также

важным критерием для связывания сернистых соединений является то, что используемый металл должен находиться в высшей степени окисления.

Введение оксидов металлов или их смесей в пористые структуры сорбентов усиливает способность к адсорбции сероводорода (H_2S) даже при низких температурах благодаря образованию прочных связей между металлом и серой. Однако избыточное количество оксида металла может привести к закупорке пор или агрегации частиц, что снижает эффективность процесса десульфурации. Поэтому создание более совершенных пористых материалов с увеличенными пустотами или каналами для размещения активных центров, без утраты пористости, является ключевым фактором для улучшения газо-твердофазных реакций и минимизации сопротивления диффузии H_2S .

Следует отметить, что поиск пористого сорбента, обладающего всеми необходимыми свойствами, такими как высокая адсорбционная способность, селективность и возможность полной регенерации, остается сложной задачей. Кроме того, важно учитывать, что модификация пористых сорбентов оксидами металлов часто требует применения высоких температур, что может ограничивать их практическое использование.

Авторы [11] предложили для очистки газовых сред на нефтеперерабатывающих предприятиях и химической промышленности адсорбент на основе оксида цинка, алюминия и натрия. Исследования проводили при различном мольном соотношении компонентов и определяли сероемкость. По результатам исследования были представлены наиболее эффективные составы. Недостатком данного адсорбента является сложная регенерация путем пропускания водорода обратным током при температуре $320\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 часов.

Использование отходов, образующихся в большом объеме, – перспективное направление как с экономической, так и с экологической точки зрения [12-24]. На угольных электростанциях после сжигания топлива остается немалое количество негорючих минеральных примесей, которые складывают на золошлакоотвалах. Проводились исследования по использованию отходов станции (шлама, золошлака) в качестве сорбционного

материала для очистки топливных газовых потоков [25].

По результатам анализа литературных источников и имеющихся разработок можно сделать вывод, что наличие в составе адсорбента оксидов металлов существенно увеличивает сероёмкость материала. Важно также предусмотреть оптимальное процентное соотношение между компонентами для получения наибольшего синергетического эффекта. Но сорбенты на основе оксидов металлов довольно дорогостоящие, поэтому при разработке состава важно удешевить материал, но сохранить высокую сероёмкость. Поэтому авторами данной работы были разработаны сложнкомпонентные адсорбционные составы, направленные на десульфуризацию газообразного топлива. Уникальность разработанных материалов заключалась в том, что отход ТЭС использовался как один из активных компонентов, содержащий преимущественно оксиды металлов, активных в отношении сероводорода. Составы были апробированы в лабораторных условиях, определена сероёмкость, а также необходимые физические характеристики: пористость, истираемость, насыпная плотность, проницаемость.

II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основная задача авторов состояла в разработке эффективного адсорбента сернистых соединений из доступного и бесплатного отхода - шлама водоподготовительной установки ТЭС. Состав шламовых вод зависит от качества и количества примесей исходной (природной) воды, а также от концентрации химических реагентов, дозируемых в осветлитель (коагулянт, флокулянт, известковое молоко). Шлам водоподготовки преимущественно состоит из карбоната кальция и гидроксидов Ca, Mg, Fe и Al, а также содержит ионы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} и обладает щелочными свойствами, поэтому может вступать в реакцию с сероводородом и оксидами серы с образованием труднорастворимых сульфидов и сульфатов.

Для приготовления составов использовался как обезвоженный шлам, так и прокаленный. Прокаленный шлам получали путем нагрева в муфельной печи при температуре 1000 °С и выдержке не менее 2 часов. Нагрев

и остывание осуществляли при равномерном изменении температуры. При температуре свыше 840 °С происходит разложение карбонатов и гидроксидов металлов до оксидной формы. После прокаливания шлам использовался как активный компонент сорбционного состава.

Апробация в лабораторных условиях на сероёмкость разработанных составов заключалась в пропуске сероводорода через адсорбер. В качестве источника сероводорода использовали химическую реакцию взаимодействия сульфида натрия и кислоты. Полученный газ с общим потоком воздуха (1:3) из компрессора поступал в адсорбер с испытуемым составом. На выходе из адсорбера газовая смесь пропусклась через поглотительный раствор ацетата цинка. Данный способ позволяет уловить неадсорбированные сернистые соединения. Количественное определение сернистых соединений в поглощающем растворе осуществлялось по ГОСТ 22387.2-2021 «Газ природный. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы». Завершением процесса сорбции являлось спектрофотометрическое определение сульфидов в поглотительном растворе более 100 мкг. Для расчета сероёмкости использовали отношение массы сернистых соединений до и после адсорбера. Сероёмкость (η) выражали в мг/г (1):

$$\eta = \frac{M_a \cdot \beta \cdot 100\%}{m}, \quad (1)$$

где M_a – количество прошедшего через адсорбер H_2S , мг; β – доля поглощаемого H_2S улавливающим раствором, 86.1%; m – масса засыпки, г.

Для возможности проведения сравнительного анализа испытуемых сорбентов была рассчитана:

– насыпная плотность (ρ , г/см³) (2):

$$\rho = \frac{m_{\text{адс}}}{V}, \quad (2)$$

где $m_{\text{адс}}$ – масса адсорбента, г; V – объем адсорбента, см³;

– удельная сорбционная ёмкость (a_s , мкг $\text{H}_2\text{S}/\text{см}^2$) (3):

$$a_s = \frac{M_a}{(m_{\text{адс}} \cdot S_{\text{уд}})} \quad (3)$$

Удельную поверхность образцов ($S_{\text{уд}}$ см²/г) рассчитывали исходя из результатов экспе-

риментальных исследований на лабораторной установке по методу фильтрации газа через образец по уравнению Козени-Кармана.

Истираемость образцов определяли согласно ГОСТ 6555-88 «Поглотитель химический известковый ХП-И». Перед измерением образцы предварительно подготавливались и взвешивались с точностью до 0.1 г. Эксперимент осуществлялся при 75 об/мин, время перемешивания составляло 3 минуты. По окончании истирания образец просеивался и взвешивался. Истираемость образца (И, %) определяли как среднее арифметическое двух параллельных испытаний и рассчитывали по формуле 4:

$$И = \frac{m}{M} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где M — масса навески сорбента до опыта, взятая с сита после просеивания, г; m — масса навески сорбента после опыта, оставшаяся на сите после просеивания, г.

Полная пористость определялась по методу Мельчера с помощью порозиметра. До измерения образцы насыщаются керосином под вакуумом. Измеряются объемы в керосине целого образца и измельченного порошка. Разница между объемами соответствует пористости образца [26].

Важным показателем является проницаемость (k , m^2), которая зависит от структуры порового пространства, размера и соотношения закрытых и открытых пор. Измерение осуществлялось на лабораторной установке, которая имеет легко съемные и быстроразборные соединения, принцип действия которой основывается на измерении давления на входе и на выходе с контролированием расхода воздуха и времени эксперимента. В состав установки входит редуктор, манометр, стеклянный адсорбер. Для расчета использовали следующую формулу 5:

$$k = \frac{2P_0\mu_\Gamma L}{F} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (P_{\text{ВХ}}^2 - P_{\text{ВЫХ}}^2)_i \cdot Q_{0i}}{\sum_{i=1}^{i=n} (P_{\text{ВХ}}^2 - P_{\text{ВЫХ}}^2)_i^2}, \quad (5)$$

где P_0 — атмосферное давление, Па; μ_Γ — динамическая вязкость воздуха, Па·с; L — высота слоя сорбционного материала, м; F — сечение пористой среды, m^2 ; $P_{\text{ВХ}}$ — давление на входе, Па; $P_{\text{ВЫХ}}$ — давление на выходе, Па; Q_{0i} — расход, m^3/c .

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Составы разработанных сорбентов представлены в таблице 1, также указана масса исследуемых образцов, которая засыпалась в адсорбер и их определенная в эксперименте сероёмкость.

Таблица 1.

Исследуемые составы и их сероёмкость.

№	Состав	m , г	Сероёмкость, мг/г (%)
1	Шлам прокаленный 31.5% Красная глина 10% NaOH 17% Fe ₂ O ₃ 41.5%	16.93	0
2	Шлам прокаленный 50% ZnO 17.35% NaOH 15.3% Fe ₂ O ₃ 17.35%	17	0
3	Шлам прокаленный 50% Шлам непрокаленный 34.7% NaOH 15.3%	14.94	0
4	Шлам прокаленный 50% NaOH 15.3% AlCl ₃ 24.7% Fe ₂ O ₃ 10%	17	25.3 (2.53)
5	Шлам прокаленный 50% NaOH 8.5% Fe ₂ O ₃ 31.5% Метасиликат 20%	16	26.9 (2.69)
6	Шлам непрокаленный 50% NaOH 8.5% ZnO 41.5%	19.21	84.3 (8.43)
7	Шлам прокаленный 10% NaOH 15.3% ZnO 74.7%	42.00	96.36 (9.6)
8	Шлам непрокаленный 10% NaOH 15.3% Fe ₂ O ₃ 74.7%	22.00	97.84 (9.78)
9	Шлам непрокаленный 20% NaOH 15.3% ZnO 64.7%	27.00	182.9 (18.3)
10	CaO 10% ZnO 17.35% Fe ₂ O ₃ 17.35% MnO 10%	25.00	206 (20.6)

	NaOH 15.3% Шлам прокаленный 30% (прокаленный состав при 350°C)		
11	Шлам прокаленный 50% NaOH 8.5% Красная глина 41.5%	20.00	312.1 (31.2)
12	Шлам прокаленный 70% NaOH 8.5% ZnO 21.5%	20.00	387.6 (38.7)
13	Шлам непрокален- ный 10% NaOH 8.5% ZnO 50% MnO 10% Fe ₂ O ₃ 21.5%	29.33	388.96 (38.89)
14	Шлам прокаленный 50% Шлам непрокален- ный 10% NaOH 8.5% Fe ₂ O ₃ 31.5%	13.54	413.3 (41.3)
15	Шлам прокаленный 31.5% Шлам непрокален- ный 10% NaOH 17% Fe ₂ O ₃ 41.5%	20	452 (45.2)
16	Шлам непрокален- ный 10% NaOH 15.3% ZnO 74.7%	25.60	529.6 (52.96)
17	Шлам прокаленный 40% Шлам непрокален- ный 10% NaOH 10% Fe ₂ O ₃ 10% MnO 10% ZnO 20%	17.11	600 (60)
18	Шлам прокаленный 50% NaOH 8.5% ZnO 41.5%	22.00	686 (68)
19	Шлам прокаленный 50% NaOH 8.5% ZnO 31.5% CuO 10%	23.00	967.3 (96.7)
20	Шлам прокаленный 50% NaOH 8.5% Fe ₂ O ₃ 41.5%	14.56	980 (98)

При подборе компонентного состава адсорбента основная задача заключалась в определении, какие соединения увеличивают сероёмкость и проявляют синергетический эффект. В результате полученных результатов можно сделать вывод, что оксиды металлов (Fe, Zn, Cu, Mn) при оптимальном процентном соотношении способны увеличить поглощение сернистых соединений. Стоит также отметить, что все составы, имеющие максимальную сероёмкость (NN 17-20 из табл. 1) на 50% состоят из шлама, то есть на половину состоят из отхода водоподготовительной установки ТЭС. Такие составы экономически выгодны и затраты на их производство будут значительно ниже.

На основании полученных результатов были построены графические зависимости сероёмкости от процентного содержания шлама в составе (рис. 1).

Согласно полученным зависимостям видно, что оптимальным количеством, вводимым в состав для непрокаленного шлама является 10%, а для прокаленного – 50%. Увеличение шлама в составе выше оптимального снижает поглощающую способность по сернистым соединениям, предполагаем, что это связано с изменением физических характеристик, а именно пористости и прочности.

Ниже приведен ряд сродства исследуемых веществ к сероводороду по результатам проведенных экспериментальных исследований (рис. 2). Именно в такой последовательности распределились компоненты по активности взаимодействия.

Согласно таблице 1, наилучшие значения по улавливающей способности сернистых соединений показали составы под порядковыми номерами 16, 17, 18, 19, 20. У данных составов были определены такие характеристики как коэффициент проницаемости, величина пористости, удельная поверхность, насыпная плотность. Результаты представлены в таблице 2.

Анализ исследуемых физических характеристик показал, что состав с высокой сероёмкостью обладает высокой пористостью и самой низкой насыпной плотностью. Адсорбент на основе непрокаленного шлама, оксида железа и гидроксида натрия легкий и пористый. Сочетание высокой пористости со свойствами химической адсорбции позволяет получить максимальный результат по сероёмкости.

У лучших 10 составов по показателю сероёмкости была определена истираемость, результаты представлены в графическом виде (рис. 3).

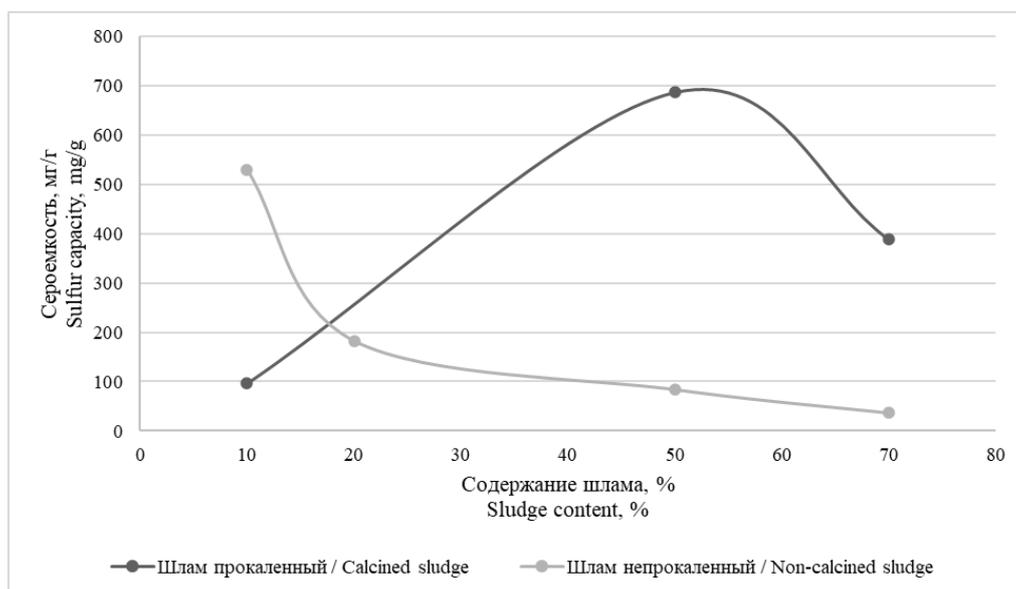


Рис. 1. Зависимость сероёмкости сорбента от процентного содержания шлама в составе.

Fig. 1. The dependence of the sorbent's sulfur capacity on the percentage of sludge in the composition.



Рис. 2. Ряд увеличения активности взаимодействия компонентов разработанных адсорбционных составов с сероводородом.

Fig. 2. A number of increases in the activity of the interaction of the components of the developed adsorption compositions with hydrogen sulfide.

Таблица 2.

Физические характеристики и внешний вид сорбционных материалов с высокой сероёмкостью.

Состав	Шлам непрокаленный 10% NaOH 15.3% ZnO 74.7%	Шлам прокаленный 40% Шлам непрокаленный 10% NaOH 10% Fe2O3 10% MnO 10% ZnO 20%	Шлам прокаленный 50% NaOH 8.5% ZnO 41.5%	Шлам прокаленный 50% NaOH 8.5% ZnO 31.5% CuO 10%	Шлам прокаленный 50% NaOH 8.5% Fe2O3 41.5%

Внешний вид					
Коэффициент проницаемости, м ²	$1,50949 \cdot 10^{-10}$	$8,32319 \cdot 10^{-11}$	$2,13579 \cdot 10^{-10}$	$1,96678 \cdot 10^{-10}$	$2,9376 \cdot 10^{-11}$
Величина пористости, %	17	32	48	50	57
Верхняя оценка удельной поверхности, м ² /м ³	4849,28	6530,51	20563,36	21428,74	10992,49
Нижняя оценка удельной поверхности, м ² /м ³	5647,98	7606,13	23950,27	24958,18	12803,02
Насыпная плотность, кг/м ³	983,03	541,27	636,49	738,41	487,98

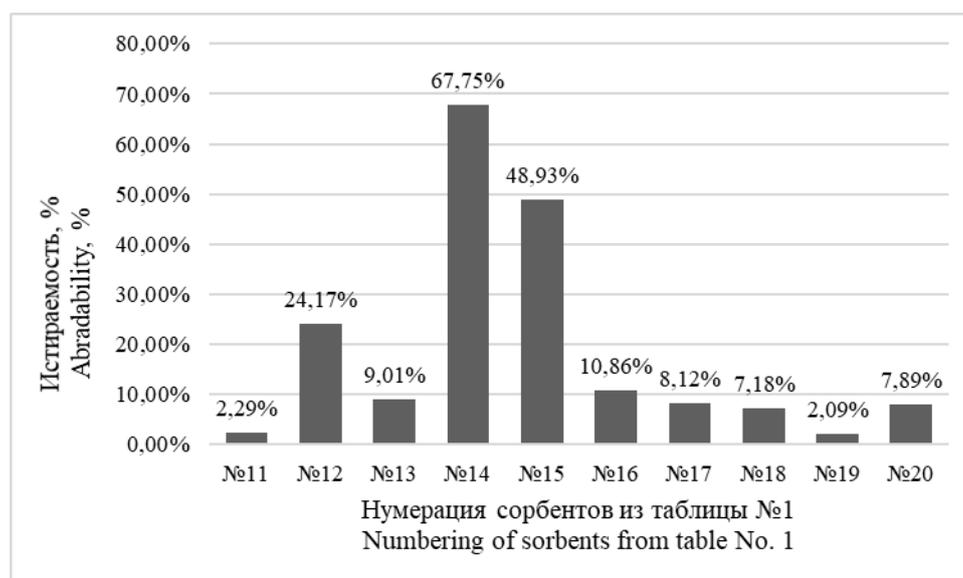


Рис. 3. Результаты истираемости составов NN11-20.

Fig. 3. Abrasion resistance results of NN11-20 formulations.

Все образцы, имеющие сероємкость более 50% (NN16-20), обладают довольно высокой прочностью, их истираемость не превышает 11%.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты позволили определить, что для получения адсорбента с высокой сероємкостью, состав должен быть многокомпонентным. Добавка шлама - отхода водоподготовки ТЭС в качестве активного вещества позволяет удешевить себестоимость готового продукта. Экспериментальным пу-

тем удалось определить оптимальное количество шлама, добавляемого в состав. Количество прокаленного шлама не должно быть более 50%, а непрокаленного - не более 10%. Добавка большего количества приводит к изменению физических характеристик адсорбента, и, как следствие, снижается сероємкость.

Среди разработанных адсорбентов пять составов обладают сероємкостью более 50% за счет оптимального баланса компонентов. Помимо высокой сероємкости данные составы имеют приемлемые физические характе-

ристики: пористость, проницаемость, истираемость, удельная поверхность. Оптимальная комбинация добавляемых компонентов позволяет достичь высоких показателей эффективности благодаря физическим и химическим характеристикам.

В результате эксперимента также удалось определить, что оксиды металлов: железа, цинка, меди, марганца позволяют увеличить сероемкость. Также за счет добавки данных оксидов сорбенты приобретают естественную индикацию при контакте с сернистыми соединениями. Сульфиды железа и марганца придают черный цвет выработанному сорбенту, а сульфиды меди и цинка развивают зеленый окрас.

Данная работа имеет практическую значимость для предприятий топливно-энергетического сектора. Предварительную очистку газообразного топлива (природный газ, нефтехимические газообразные отходы) возможно удешевить за счет повторного использования отходов водоподготовительной установки самой станции. Данное решение является перспективным, так как положительный эффект достигается не только в снижении стоимости готового продукта, но и в области снижения экологической нагрузки на окружающую среду за счет уменьшения объемов загрязняемых территорий, используемых под складирования шлама.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда №25-29-00026 <https://grant.rscf.ru/site/user/forms?rid=0000000000000010379092-1>.

БИБЛИОГРАФИЯ (REFERENCES)

- [1] *Faktor E* [Factor E]. Available at: <https://www.sheldon.nl/roger/efactor.html>. (accessed 23.06.2013).
- [2] Arcibar-Orozco J.A., Wallace R., Mitchell J.K., Badosz T.J. Role of surface chemistry and morphology in the reactive adsorption of H₂S on iron (HYDR) oxide/graphite oxide composites. *Langmuir*, 2015, vol. 31, pp. 2730-2742.
- [3] Geng Q., Wang L.J., Yang C., Zhang H.Y., Zhao Y.R., Fan H.L., Huo C. Room-temperature hydrogen sulfide removal with zinc oxide nanoparticle/molecular sieve prepared by melt infiltration. *Fuel Processing Technology*, 2019, vol. 185, pp. 26-37.
- [4] Habeeb O.A., Kanthasamy R., Ali G.A.M., Sethupathi S., Yunus R.B.M. Hydrogen sulfide emission sources, regulations, and removal techniques: a review. *Reviews in Chemical Engineering*, 2017, vol. 34, pp. 837-854.
- [5] Khabazipour M.; Mansoor A. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using porous materials: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, vol. 58, pp. 22133-22164.
- [6] Shah M.S., Tsapatsis M., Siepmann J.I. Hydrogen Sulfide Capture: From Absorption in Polar Liquids to Oxide, Zeolite, and Metal–Organic Framework Adsorbents and Membranes. *Chemical Reviews*, 2017, vol. 117, pp. 9755-9803.
- [7] Guo Y.-H., Pan G.-X., Xu M.-H., Wu T., Wang Y.-Y. Synthesis and Adsorption Desulfurization Performance of Modified Mesoporous Silica Materials M-MCM-41 (M = Fe, Co, Zn). *Clays and Clay Minerals*, 2019, vol. 67(4), pp. 325-333. doi: 10.1007/s42860-019-00030-3.
- [8] Hartmann V.L. Gas–solid reaction modeling as applied to the fine desulfurization of gaseous feedstocks. *Chemical Engineering Journal*, 2007, vol. 134(1-3), pp. 190-194. doi: 10.1016/j.cej.2007.06.013.
- [9] Wang X., Xie P., Wan K., Miao Y., Liu Z., Li X., Wang C. Mechanically Strong, Low Thermal Conductivity and Improved Thermal Stability Polyvinyl Alcohol–Graphene–Nanocellulose Aerogel. *Gels*, 2021, vol. 7, 170. doi: 10.3390/gels7040170.
- [10] Liu Q., Wang X., Ren Y., Yang X., Wu Z., Liu X., Li L., Miao S., Su Y., Li Y., Liang C., Huang, Y. Synthesis of Subnanometer-Sized Gold Clusters by a Simple Milling-Mediated Solid Reduction Method. *Chinese Journal of Chemistry*, 2018, vol. 36(4), pp. 329-332. doi: 10.1002/cjoc.201700750.
- [11] Krasny B.V. e.a. *Adsorbent dlya ochistki gazov ot serovodoroda* [Adsorbent for purification of gases from hydrogen sulfide]. Patent RF, no. 2094114, 1197.
- [12] Nowicki P., Skibiszewska P., Pietrzak R. Hydrogen sulphide removal on carbonaceous adsorbents prepared from coffee industry waste materials. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 248, pp. 208-215. doi: 10.1016/j.cej.2014.03.052.
- [13] Singh S., Wasewar K.L., Kansal S.K. Low-cost adsorbents for removal of inorganic impurities from wastewater. *Inorganic Pollutants in Water. Chapter 10*, 2020, pp. 173-203. doi: 10.1016/B978-0-12-818965-8.0.
- [14] Ahmad W., Sethupathi S., Kanadasan G., Lau L.C., Kanthasamy R. A review on the removal of hydrogen sulfide from biogas by adsorption using sorbents derived from waste. *Reviews in Chemical Engineering*, 2021, vol. 37, no. 3, pp. 407-431. doi: 10.1515/revce-2018-0048.
- [15] Papurello D., Lanzini A., Bressan M., Santarelli M. H₂S Removal with Sorbent

- Obtained from Sewage Sludges. *Processes*, 2020, vol. 8(2), 130. doi: 10.3390/pr8020130.
- [16] Ahmedna M., Marshall W.E., Rao R.M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresource Technology*, 2000, vol. 71(2), pp. 113-123. doi: 10.1016/S0960-8524(99)00070-X.
- [17] Yuan W., Bandosz T.J. Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents. *Fuel*, 2007, vol. 86(17-18), pp. 2736-2746. doi: 10.1016/j.fuel.2007.03.012.
- [18] Bhatnagar A., Minocha A.K., Kim S.-H., Jeon B.-H. Removal of some metal ions from water using battery industry waste and its cement fixation. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2007, vol. 16(9A), pp. 1049-1055.
- [19] López-Delgado A., Pérez C., López F.A. Sorption of heavy metals on blast furnace sludge. *Water Research*, 1998, vol. 32(4), pp. 989-996. doi: 10.1016/S0043-1354(97)00304-7.
- [20] Şener S. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 2008, vol. 138(1-3), pp. 207-214. doi: 10.1016/j.cej.2007.06.035.
- [21] Zhai, Yb., Wei, Xx., Zeng, Gm., Zhang Dj. Effects of metallic derivatives in adsorbent derived from sewage sludge on adsorption of sulfur dioxide. *Journal of Central South University of Technology*, 2004, vol. 11, pp. 55-58. doi: 10.1007/s11771-004-0012-7.
- [22] Gupta V.K., Ali I. Removal of endosulfan and methoxychlor from water on carbon slurry. *Environmental Science & Technology*, 2008, vol. 42(3), pp. 766-770. doi: 10.1021/es7025032.
- [23] Bagreev A., Bashkova S., Locke D.C., Bandosz T.J. Sewage Sludge-Derived Materials as Efficient Adsorbents for Removal of Hydrogen Sulfide. *Environmental Science & Technology*, 2001, vol. 35(7), pp. 1537-1543. doi: 10.1021/es001678h.

Сведения об авторах.



**Филимонова
Антонина Андреевна**, доктор технических наук, доцент. Область научных интересов: технологии создания ресурсосберегающих комплексов и систем.
E-mail: aachichirova@mail.ru



**Власова
Юрьевна, Алена** кандидат технических наук, доцент. Область научных интересов: водоснабжение и водоотведение, современные методы и технологии очистки сточных вод и газовых отходов.
E-mail: vlasovaay@mail.ru



**Камалиева
Фарсилловна, Рузина** инженер. Область научных интересов: технологии подготовки воды на ТЭС и АЭС.
E-mail: ruzzi@yandex.ru