

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

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЦИОННЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ЭНЕРГЕТИКИ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ЭТИЛМЕРКАПТАНА

Ключевые слова: этилмеркаптан, адсорбция, адсорбенты, шлам водоподготовительной установки, очистка газов, промышленные отходы, многокомпонентные сорбционные составы.

Газовые выбросы нефтеперерабатывающих предприятий обладают высокой калорийностью, однако содержат токсичные и коррозионно-активные сернистые соединения. Для их использования в энергетике необходима предварительная очистка. Адсорбционные технологии предпочтительны благодаря простоте, отсутствию сложной регенерации и минимальному использованию реагентов. Перспективным направлением является разработка сорбентов на основе промышленных отходов. Целью исследования является анализ эффективности очистки топливных газов от этантиола (этилмеркаптана) с использованием композитных сорбентов на основе шлама водоподготовительной установки (ВПУ) тепловых электрических станций (ТЭС). Для проведения исследований по определению динамической адсорбционной емкости была собрана лабораторная установка проточного типа. Сорбционные составы на основе обезвоженного и прокаленного шлама ВПУ ТЭС модифицированы добавками щелочи и оксидов металлов. Максимальная полная динамическая емкость достигла $13,162 \pm 1,974$ мг/г для состава с содержанием прокаленного шлама, обезвоженного шлама, щелочи, оксидов железа, марганца и цинка в процентном соотношении по массе 40 %, 10 %, 10 %, 10 %, 10 %, 20 %, соответственно. Максимальная емкость обеспечивается за счет синергетического эффекта многокомпонентного состава. Научная новизна состоит в разработке сорбционных составов на основе отхода энергетики в условиях экономики замкнутого цикла. Практическая значимость заключается в возможности существенного снижения затрат на очистку газообразного топлива от этилмеркаптана, используя недорогое вторичное сырье. Разработанные адсорбенты могут применяться на предприятиях топливно-энергетического комплекса для очистки топливных газов, попутного нефтяного газа и нефтехимических выбросов от сераорганических соединений.

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

EFFICIENCY OF USING SORPTION FORMULATIONS BASED ON ENERGY WASTE TO REMOVE ETHYL MERCAPTAN

Keywords: ethyl mercaptan, adsorption, adsorbents, sludge from a water treatment plant, gas purification, industrial waste, multicomponent sorption compounds.

Gas emissions from oil refineries are high in calories, but they contain toxic and corrosive sulfur compounds. For their use in the energy industry, pre-purification is necessary. Adsorption technologies are preferred due to their simplicity, lack of complex regeneration and minimal use of reagents. A promising area is the development of sorbents based on industrial waste. The purpose of the study is to analyze the efficiency of purification of fuel gases from ethanethiol (ethylmercaptan) using composite sorbents based on sludge from a water treatment plant (WTP) of thermal power plants (TPP). A flow-type laboratory unit was assembled to conduct research to determine the dynamic adsorption capacity. Sorption compositions based on dehydrated and calcined sludge of the WTP TPP are modified with additives of alkali and metal oxides. The maximum total dynamic capacity reached 13.162 ± 1.974 mg/g for a composition containing calcined sludge, dehydrated sludge, alkali, iron, manganese and zinc oxides as a percentage by weight 40 %, 10 %, 10 %, 10 %, 10 %, 20 %, accordingly. The maximum capacity is provided due to the synergistic effect of the multicomponent composition. The scientific novelty consists in the development of sorption formulations based on energy waste in a closed-cycle economy. The practical significance lies in the possibility of significantly reducing the cost of cleaning gaseous fuels from ethyl mercaptan using inexpensive secondary raw materials. The developed adsorbents can be used at enterprises of the fuel and energy complex to purify fuel gases, associated petroleum gas and petrochemical emissions from organosulfur compounds.

Введение

На сегодняшний день газовые выбросы нефтеперерабатывающих предприятий вызывают интерес с точки зрения их использования в качестве топлива на предприятиях энергетической отрасли. Однако, несмотря на высокую калорийность, данные газы характеризуются высоким содержанием сернистых соединений, таких как сероводород и меркаптаны, обладающие токсичностью и коррозионной активностью, что может негативно сказываться на работе оборудования, снижая его производительность и увеличивая затраты на ремонт. Поэтому использование газовых выбросов

нефтепереработки требует предварительной очистки от серосодержащих компонентов.

Использование адсорбционных технологий для очистки газообразного топлива, попутного нефтяного газа и газовых выбросов является одним из наиболее актуальных методов. В отличие от других методов газоочистки [1] адсорбция характеризуется простотой конструкции, минимальным использованием химических реагентов и отсутствием сложной регенерации, что существенно облегчает технологический процесс.

Наиболее распространенными адсорбентами для удаления серосодержащих компонентов, в том числе и меркаптанов, являются активированные угли (АУ)

и цеолиты. Эффективность АУ в основном обусловлена их развитой микропористой структурой, обеспечивающей высокий показатель физической адсорбции. Цеолиты, благодаря ионообменным свойствам, могут быть модифицированы, например, ионами таких металлов как Ag, Cu, Zn, для обеспечения хемосорбционного взаимодействия с серосодержащими компонентами [2-3].

Современные исследования направлены не только на улучшение физико-химических характеристик известных адсорбентов, но и на разработку новых сорбционных составов на основе природных материалов и отходов промышленности, позволяющих повысить ресурсосбережение и снизить экономические затраты [4-9].

В работе [4] показано, что отходы кофейного производства после карбонизации и активации могут служить эффективными углеродными адсорбентами для удаления сероводорода. Полученные материалы обладают развитой микропористой структурой, а их сорбционная емкость по H_2S сопоставима с коммерческими образцами, что подтверждает целесообразность использования данного вида отходов.

В обзорной статье [5] рассматривается удаление сероводорода из биогаза адсорбцией на сорбентах из отходов. Проанализированы различные типы вторичного сырья: осадки сточных вод, твердые бытовые отходы, остатки сельскохозяйственной переработки. Показано, что сорбенты из отходов могут успешно конкурировать с коммерческими материалами, а их использование одновременно решает проблему утилизации отходов и повышает эффективность очистки биогаза.

Исследование [6] посвящено удалению сероводорода с помощью сорбента, полученного из осадков сточных вод. Разработанный материал после пиролиза демонстрирует высокую степень очистки при комнатной температуре и имеет способность к регенерации, что делает его привлекательным для систем очистки биогаза на небольших установках, где важно минимизировать эксплуатационные расходы.

В работе [7] изучены адсорбенты, полученные из осадков сточных вод путем пиролиза при разных температурах. Показано, что материал, обработанный при 950 °C, обладает наилучшими текстурными характеристиками и высокой емкостью по сероводороду. При этом наличие оксидов металлов в золе осадка способствует каталитическому окислению H_2S до элементной серы, что повышает эффективность очистки биогаза.

В исследовании [8] изучено влияние металлических производных в адсорбенте, полученном из осадка сточных вод, на поглощение диоксида серы. Установлено, что присутствие соединений железа и алюминия повышает емкость по SO_2 за счет химической адсорбции с образованием сульфатов. Таким образом, состав исходных отходов напрямую определяет эффективность очистки газовых выбросов.

По результатам работы [9] получены углеродные материалы из осадков сточных вод путем

химической активации серной кислотой с последующей термообработкой. Сорбенты обладают щелочной реакцией поверхности и высокой каталитической активностью в окислении сероводорода. Емкость по сероводороду достигает 100 мг/г, что значительно превышает значения для коммерческих активных углей, особенно во влажных условиях.

В патенте [10] представлен способ получения недорогого сорбента – микрокристаллического гидроксида кальция – из отходов производства известкового молока для очистки уходящих газов. Согласно результатам исследований удельная поверхность находится в пределах 50–60 м²/г, что сопоставимо с удельной поверхностью активированного угля, а сорбционная способность по сере превосходит показатели АУ в 2,2 раза и составляет 1,28 г серы/кг сорбента.

В патенте [11] описывается технология получения сорбента, включающая следующие этапы: сначала глину подвергают заилению, гранулированию и сушке, затем на ее поверхность наносят пиролизит – процесс опушивания, после чего материал прокалывают. Полученный сорбент демонстрирует высокую эффективность в поглощении таких загрязнителей, как оксиды азота, углерода и серы, а также формальдегид и бутилмеркаптан.

Авторы в патенте [12] предлагают использование опок – природных алюмосиликатов с высоким содержанием диоксида кремния (75–80 %) и оксида алюминия (18–22 %) – в качестве исходного материала для приготовления сорбента для очистки углеводородов от соединений серы. Технология получения сорбента включает несколько этапов. Сначала опоки измельчают и фракционируют, далее подвергают обработке 5 % раствором HCl для удаления сульфидов, карбонатов и оксидов металлов. Затем, после промывки и сушки материалов, для улучшения сорбционных свойств насыщают солями переходных металлов. Далее опоки обрабатывают гидроксидом натрия для получения гидроксидов переходных элементов. Заключительным этапом является прокалывание при температуре 350–400 °C, в ходе которого гидроксиды превращаются в оксиды, закрепляясь на поверхности и в порах сорбента. Полученный материал отличается высокими сорбционными характеристиками по отношению к серосодержащим соединениям.

В патенте [13] представлено описание сорбента для очистки газов, в том числе попутных нефтяных газов (ПНГ), от сероводорода и подготовки ПНГ к потреблению. Сорбент содержит оксиды железа и марганца и горелик, полученные из отходов станций водоподготовки. Авторы [14] предлагают использование шлама водоподготовительной установки (ВПУ) для получения адсорбента-индикатора, позволяющего очистить газообразное топливо от сернистых соединений. Разработанный адсорбент содержит 65 % масс. шлама ВПУ, 20 % масс. карбоната кальция и 15 % масс. воды и характеризуется высокими сорбционными

свойствами и способностью к индикации, а также позволяет снизить производственные затраты.

В работе [15] авторы представили композитный адсорбент на основе шлама ВПУ с сероемкостью 418 мг/г. Также были исследованы физико-химические характеристики, такие как необходимое время контакта адсорбата с адсорбентом, эффективность, интегральная и дифференциальная теплота адсорбции. Полученные результаты позволяют положительно оценить эффективность использования данного сорбционного состава, а также проводить расчеты технологий очистки газовых отходов, газообразного топлива, биогаза и других газообразных продуктов в промышленных условиях.

Таким образом, промышленные отходы представляют интерес с точки зрения их использования в качестве основы для получения сорбционных композитных материалов для улавливания меркаптанов из топливных газов.

Цель данного исследования заключается в проведении анализа эффективности очистки топливных газов от этантиола с использованием разработанных композитных сорбентов на основе отходов энергетики.

Научная новизна исследования определяется разработкой сорбционных составов с использованием отходов энергетического сектора в условиях реализации принципов экономики замкнутого цикла. Практическая значимость состоит в возможности существенного сокращения экономических затрат, связанных с очисткой газообразного топлива от этилмеркаптана.

Материалы и методы

Для проведения лабораторных экспериментов была собрана установка на основе проточной системы (рис.1). Спиртовой раствор этантиола испарялся в трехгорлой колбе (2). Для равномерности процесса поддерживалось постоянное перемешивание с помощью магнитной мешалки DLAB MS-H-ProA (3). Образующиеся пары этилмеркаптана продуваются азотом (особо чистый), который поступает из баллона (1), и направляются в адсорбер (4), заполненный анализируемым сорбционным материалом. Далее очищенный газ поступает в поглотительный водный раствор хлористого кадмия концентрацией 100,4 г/дм³. Количественное определение меркаптановой серы в поглотительном растворе осуществлялось по ГОСТ 22387.2-2021 «Газ природный. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы». Эксперимент проводили до полного насыщения сорбента этилмеркаптаном. По завершении экспериментов проводилась статистическая обработка результатов.

Полученные количественные значения меркаптановой серы пересчитывали на остаточное количественное значение этилмеркаптана по формуле

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}) = \frac{m(\text{S})}{1000} \cdot \frac{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})}{M(\text{S})}, \text{ мг/мл} \quad (1)$$

где m – количество меркаптановой серы в поглотительном растворе, мкг; $M(\text{S})$ – молярная масса серы, г/моль; $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})$ – молярная масса этилмеркаптана, г/моль.

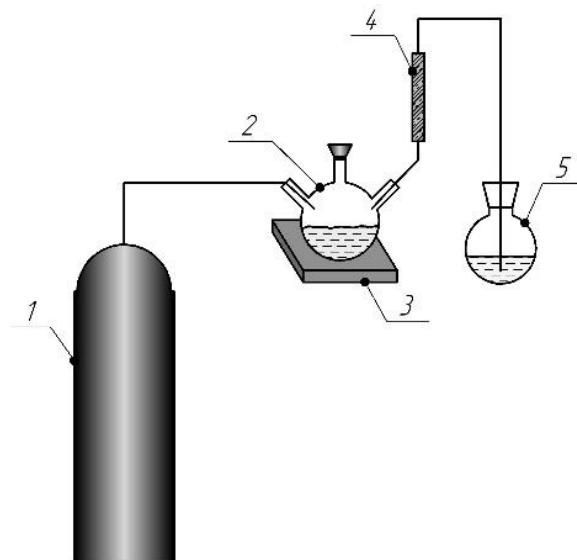


Рис. 1 – Лабораторная установка: 1 – баллон с азотом; 2 – трехгорлая колба; 3 – магнитная мешалка; 4 – адсорбер; 5 – колба с поглотительным раствором

Fig. 1 – Laboratory setup: 1 – nitrogen cylinder; 2 – three-neck flask; 3 – magnetic stirrer; 4 – adsorber; 5 – flask containing the absorbent solution

Начальное количество этантиола рассчитано по формуле

$$m_0 = V_0 \cdot C_0, \text{ мг} \quad (2)$$

где V_0 – начальный объем пробы, мл; C_0 – начальная концентрация в пробе, мг/мл.

Полную динамическую емкость сорбционного состава рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{1}{m} \sum_{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})_n=0}^{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})_n=m_0} (m_0 - m(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})_n), \text{ мг/г} \quad (3)$$

где m_0 – начальное количество этантиола, мг; $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})_n$ – остаточное количество этантиола.

Для приготовления сорбционных составов использовали обезвоженный и прокаленный шлам ВПУ ТЭС при температуре 1000 °С в течение 2 часов в муфельной печи с последующим равномерным остыванием. Далее шлам смешивали с различными химическими соединениями (табл. 1) до образования равномерной суспензии, гранулировали и высушивали.

Результаты

Данные о составах разработанных адсорбентов сведены в таблицу 1. Помимо этого, в таблице представлены результаты экспериментальных

исследований по определению их полной динамической емкости по этилмеркаптану.

Таблица 1 – Состав сорбционных материалов и результаты проведения сорбции этантиола

Table 1 – Composition of sorbent materials and results of ethanethiol sorption experiments

№	Состав	Полная динамическая емкость, мг/г
1	Прокаленный шлам 50 %, красная глина 41,5 %, NaOH 8,5 %	0,250±0,038
2	Прокаленный шлам 70 %, NaOH 8,5 %, ZnO 21,5 %	1,323±0,198
3	Прокаленный шлам 50 %, обезвоженный шлам 10 %, NaOH 8,5 %, Fe ₂ O ₃ 31,5 %	0,596±0,089
4	Прокаленный шлам 31,5 %, обезвоженный шлам 10 %, NaOH 17 %, Fe ₂ O ₃ 41,5 %	0,500±0,075
5	Обезвоженный шлам 10 %, NaOH 15,3 % ZnO 74,7 %	11,265±1,690
6	Прокаленный шлам 40 %, обезвоженный шлам 10 %, NaOH 10 %, Fe ₂ O ₃ 10 %, MnO 10 %, ZnO 20 %	13,162±1,974
7	Прокаленный шлам 50 %, ZnO 41,5 %, NaOH 8,5 %	6,179±0,927

Представленные в таблице 1 результаты экспериментального исследования сорбционных материалов демонстрируют значительную вариативность их полной динамической емкости по этилмеркаптану в зависимости от компонентного состава.

Наибольшая емкость, равная 13,162±1,974 мг/г, достигнута для образца № 6, что обусловлено синергетическим действием многокомпонентного состава, включающего как щелочь, так и оксиды переходных металлов, способные образовывать активные центры хемосорбции за счет координации с серосодержащими молекулами этилмеркаптана.

Близкий по эффективности результат показал состав № 5, его полная динамическая емкость составила 11,265±1,690 мг/г. Высокое содержание оксида цинка в данном образце играет ключевую роль, поскольку ZnO широко известен как эффективный адсорбент меркаптанов благодаря образованию сульфида цинка. При этом добавление шлама и умеренного количества NaOH способствует повышению дисперсности и удельной поверхности, а также снижению себестоимости за счет использования промышленного отхода. Сравнение образцов № 5 и № 7 показывает, что замена части оксида цинка на прокаленный шлам снижает емкость

более чем вдвое – до 6,179±0,927 мг/г. Образец № 2, содержащий 70 % прокаленного шлама, 8,5 % NaOH и 21,5 % ZnO показал еще более низкое значение емкости – 1,323±0,198 мг/г. На рисунке 2 представлена зависимость динамической емкости от процентного содержания оксида цинка по массе в сорбционном составе.

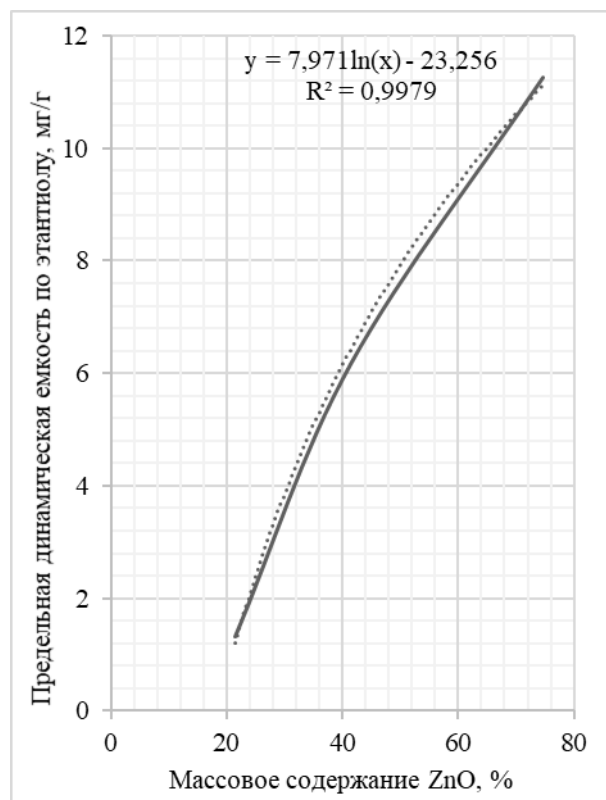


Рис. 2 – Зависимость динамической адсорбционной емкости от содержания оксида цинка

Fig. 2 – Relationship between dynamic adsorption capacity and zinc oxide content

Согласно графику, зависимость имеет логарифмический характер. Таким образом, при снижении массовой доли оксида цинка и повышении количества пористого материала в сорбционном составе снижается хемосорбция.

Минимальные значения зафиксированы для составов на основе красной глины и оксида железа без добавления оксида ZnO. Таким образом, оксид цинка выступает важным компонентом, обеспечивающим высокую емкость по этилмеркаптану за счет хемосорбции, а введение смеси оксидов марганца и железа в сочетании с прокаленным шламом ВПУ ТЭС, обеспечивающего пористость сорбционного материала и включающий в свой состав оксиды металлов, позволяет дополнительно усилить сорбционные свойства, за счет синергетического эффекта.

Закключение

Проведенные эксперименты подтверждают эффективность использования отходов энергетики – шлама ВПУ ТЭС – в качестве активной основы для

создания композитных адсорбентов для очистки топливных газов от этилмеркаптана. Использование промышленных отходов является ресурсосберегающим и экономически целесообразным подходом. Модификация шлама щелочью и оксидами металлов позволяет создать материалы с высокой динамической адсорбционной емкостью, достигающей $13,162 \pm 1,974$ мг/г. Механизм очистки является преимущественно хемосорбционным. Введение NaOH обеспечивает нейтрализацию этиантиола с образованием меркаптидов, а оксиды переходных металлов значительно увеличивают емкость за счет комплексообразующих свойств.

Данное исследование практически значимо для предприятий топливно-энергетического сектора. Его результаты предлагают технологию создания высокоэффективных, стабильных и недорогих адсорбентов для удаления меркаптанов из топливных газов, природного газа и нефтехимических газообразных отходов.

Благодарности

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

Литература

1. О.Х. Панжиев, Б.Н. Кенжаев, М.З. Завкиев, *Universum: химия и биология*, **12**(78), 89-94 (2020).
2. С.В. Афанасьев, А.А. Садовников, В.Л. Гартман, А.В. Дульнев, А.В. Обысов, *Neftegaz.RU. Деловой журнал*, **10**, 88-95 (2018).
3. Н.Н. Рахмоналиева, Ш.М. Хошимов, Н.К. Маратов, А.Б. Абдикамалова, И.Д. Эшметов, *Universum: химия и биология*, **10-2** (136), 5-10 (2025).
4. P. Nowicki, P. Skibiszewska, R. Pietrzak, *Chemical Engineering Journal*, **248**, 208-215 (2014).
5. W. Ahmad, S. Sethupathi, G. Kanadasan, L.C. Lau, R. Kanthasamy, *Reviews in Chemical Engineering*, **37**, 3, 407-431 (2021).

6. D. Papurello, A. Lanzini, M. Bressan, M. Santarelli, *Processes*, **8**(2), 130 (2020).
7. W. Yuan, T.J. Bandosz, *Fuel*, **86**(17-18), 2736-2746 (2007).
8. Yb. Zhai, Xx. Wei, Gm. Zeng, Dj Zhang, *Journal of Central South University of Technology*, **11**, 55-58 (2004).
9. A. Bagreev, S. Bashkova, D.C. Locke, T.J. Bandosz, *Environmental Science & Technology*, **35**(7), 1537-1543 (2001).
10. Пат. РФ 2757115 (2021).
11. Пат. РФ 2336945 (2008).
12. Пат. РФ 2358800 (2009).
13. Пат. РФ 2541081 (2015).
14. Пат. РФ 2846534 (2025).
15. I. Iliev, A. Filimonova, A. Vlasova, R. Kamaliev, I. Beloev, *E3S Web of Conferences*, **638**, 01015 (2025).

References

1. O.H. Panzhiev, B.N. Kenzhaev, M.Z. Zavkiev, *Universum: Chemistry and Biology*, **12**(78), 89-94 (2020).
2. S.V. Afanasyev, A.A. Sadovnikov, V.L. Hartman, A.V. Dulnev, A.V. Obysov, *Neftegaz.RU. Business Journal*, **10**, 88-95 (2018).
3. N.N. Rakhmonaliev, Sh.M. Khoshimov, N.K. Maratov, A.B. Abdikamalova, I.D. Eshmetov, *Universum: Chemistry and Biology*, **10-2** (136), 5-10 (2025).
4. P. Nowicki, P. Skibiszewska, R. Pietrzak, *Chemical Engineering Journal*, **248**, 208-215 (2014).
5. W. Ahmad, S. Sethupathi, G. Kanadasan, L.C. Lau, R. Kanthasamy, *Reviews in Chemical Engineering*, **37**, 3, 407-431 (2021).
6. D. Papurello, A. Lanzini, M. Bressan, M. Santarelli, *Processes*, **8**(2), 130 (2020).
7. W. Yuan, T.J. Bandosz, *Fuel*, **86**(17-18), 2736-2746 (2007).
8. Yb. Zhai, Xx. Wei, Gm. Zeng, Dj Zhang, *Journal of Central South University of Technology*, **11**, 55-58 (2004).
9. A. Bagreev, S. Bashkova, D.C. Locke, T.J. Bandosz, *Environmental Science & Technology*, **35**(7), 1537-1543 (2001).
10. Russian Federation Patent 2757115 (2021).
11. Russian Federation Patent 2336945 (2008).
12. Russian Federation Patent 2358800 (2009).
13. Russian Federation Patent 2541081 (2015).
14. Russian Federation Patent 2846534 (2025).
15. I. Iliev, A. Filimonova, A. Vlasova, R. Kamaliev, I. Beloev, *E3S Web of Conferences*, **638**, 01015 (2025).

© А. А. Филимонова – д.т.н., доцент, зав. кафедрой «Автономная распределенная энергетика и химия», Казанский государственный энергетический университет (КГЭУ), Казань, Россия, aachichirova@mail.ru. Р. Ф. Камалиева – инженер кафедры «Атомные и тепловые электрические станции», КГЭУ; А. Ю. Власова – к.т.н., доцент кафедры «Атомные и тепловые электрические станции», КГЭУ.

© А. А. Filimonova – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, Head of the Department of Autonomous Distributed Energy and Chemistry, Kazan State Power Engineering University (KSPEU), Kazan, Russia, aachichirova@mail.ru. R. F. Kamaliev – Engineer of the Department of Nuclear and Thermal Power Plants, KSPEU; A. Yu. Vlasova – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the Department of Nuclear and Thermal Power Plants, KSPEU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 23.04.26.

Дата принятия рукописи в печать – 09.06.26.