

## АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА ГРАНУЛИРОВАННЫМ КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ

Л. А. Николаева, А. Н. Хуснутдинов

*ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань, Россия*

*Рецензент д-р техн. наук, профессор А. Г. Лантес*

**Ключевые слова:** адсорбер; газовые выбросы; гранулированный сорбционный материал; отходы производства; регенерация; сероводород; шлам химводоочистки.

**Аннотация:** Рассмотрена проблема разработки технологических решений защиты окружающей среды от отходов производственной деятельности. На промышленных предприятиях образуется значительное количество вредных газовых выбросов и сточных вод. Предложено проводить очистку газовых выбросов промышленных предприятий адсорбционным методом, что позволит уменьшить количество щелочных сточных вод. В качестве сорбционного материала использовали отход энергетики – карбонатный шлам химводоподготовки Казанской теплоэлектростанции-1, образующийся при коагуляции и известковании природной воды. Представлены химический состав карбонатного шлама и технология получения гранулированного сорбционного материала на его основе. Определены условия изготовления гранул на основе карбонатного шлама для очистки газовых выбросов от сероводорода. Построена изотерма адсорбции сероводорода материалом, определена его сорбционная емкость. Рассчитаны оптимальные характеристики адсорбера периодического действия с неподвижным слоем разработанного материала. Разработан проект модернизации существующей технологической схемы производства тиокола ОАО «Казанский завод синтетического каучука» в части очистки газовых выбросов от сероводорода с заменой абсорбционной очистки на адсорбционную и включением схемы регенерации адсорбтива. Проведен расчет экономического эффекта и предотвращенного экологического ущерба от модернизации технологической схемы очистки газовых выбросов от сероводорода.

---

Николаева Лариса Андреевна – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Технология воды и топлива»; Хуснутдинов Азат Назипович – старший преподаватель кафедры «Электротехнические комплексы и системы», e-mail: khusnutdinov.an.kgeu@mail.ru, ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань, Россия.

## Введение

С развитием промышленности большое внимание уделяется ее экологической составляющей, в частности проблемам очистки газовых выбросов (ГВ), загрязняющих атмосферу, и вторичного использования отходов производства. Повышенные требования к значениям предельно-допустимых концентраций вредных веществ в газовых выбросах требуют более эффективных и экологичных способов их очистки.

Одной из экологических проблем предприятий химической и нефтехимической промышленности является очистка газовых выбросов от сероводорода  $H_2S$ . Он токсичен, входит в Перечень загрязняющих веществ, подлежащих государственному учету и нормированию (по приказу Минприроды России от 31.12.2010 г. № 579). Для очистки ГВ промышленных предприятий применяют различные методы: абсорбционные, адсорбционные, каталитические. Абсорбционный метод характеризуется громоздкостью оборудования, сложностью в эксплуатации, большими капитальными затратами, образованием жидких стоков, твердых осадков, что затрудняет эксплуатацию оборудования [1, 2]. Одним из эффективных способов очистки ГВ является их адсорбция на микропористых сорбентах [3, 4]. Такая технология обеспечивает содержание вредных веществ в уходящих газах на уровне нормативов удельных выбросов в атмосферу и исключает образование жидких стоков.

В настоящее время активно проводится разработка методов снижения экологической нагрузки на окружающую среду с помощью вторичного использования отходов производства. Согласно Указу Президента РФ № 176 от 19.04.2017 г. «Стратегия экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года», Распоряжению Правительства РФ № 84-р от 25.01.2018 г. «Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» проекта Ф3 «О вторичных материальных ресурсах», организация упорядоченного обращения отходов производства и потребления превратилась в последние годы в одну из наиболее острых экологических проблем России.

В России ежегодно образуется примерно 4 млрд т отходов производства и потребления. Увеличивается количество отходов, которые не вовлекаются во вторичный хозяйственный оборот, а размещаются на полигонах и свалках, что приводит к выводу продуктивных сельскохозяйственных угодий из оборота [5]. К такому отходу производства относится карбонатный шлам химводоподготовки природной воды. Использование его в технологиях очистки ГВ может быть одним из приоритетных направлений, поскольку ежегодно происходит увеличение объемов карбонатных шламов, требующих утилизации.

## Материалы и методы исследований

Объекты исследования: гранулированный сорбционный материал (ГрСМ), разработанный на основе карбонатного шлама химводоподготовки Казанской теплоэлектростанции-1 (КТЭЦ-1), модельная газовая среда

с концентрацией  $0 \dots 1000 \text{ мг/м}^3$ . Использована модельная лабораторная установка, включающая реакционную колонку с неподвижным слоем ГрСМ. Применены рекомендованные в ведомственно-экологическом контроле методы газовой хромато-масс-спектрометрии, инфракрасной спектроскопии, рентгенографический фазовый анализ, гравиметрический метод анализа. При определении удельной поверхности гранул ГрСМ использовался порометр «Сорби-М».

### Результаты и их обсуждение

При использовании карбонатного шлама в качестве поглотителя вредных веществ решается комплекс задач: очистка газовых выбросов, ресурсосбережение, утилизация, переработка и вторичное использование отхода.

Карбонатный шлам является отходом, образующимся в процессе химводоподготовки на стадии известкования и коагуляции природных вод. Исследования [4, 6, 7] показали, что шлам хорошо подходит в качестве адсорбционного материала для удаления различных вредных примесей из газоздушных выбросов промышленных предприятий.

Для уменьшения гидравлического сопротивления в слое, через который пропускаются газовые выбросы, адсорбционный материал изготавливают в виде гранул.

Для получения гранул мелкодисперсный шлам с размером частиц  $0,01 \dots 0,09 \text{ мм}$  смешивается с жидким натриевым стеклом (ЖНС) при массовом и объемном соотношении 2:1 соответственно. Данное соотношение подобрано экспериментальным путем. При меньшем соотношении адсорбционная емкость уменьшается, при большем – увеличивается незначительно и происходит перерасход связующего. На рисунке 1 представлены результаты экспериментальных исследований сорбционных свойств ГрСМ от массового и объемного соотношения карбонатного шлама и ЖНС.

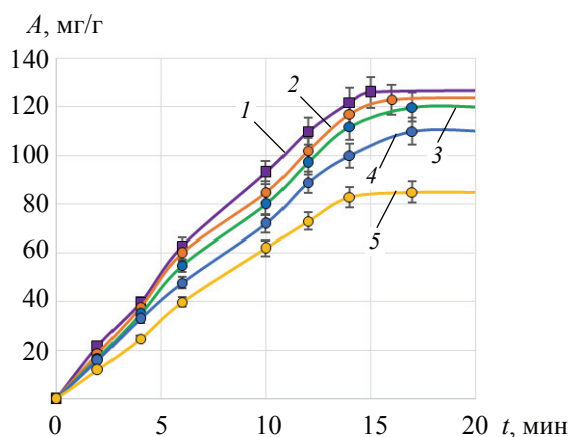


Рис. 1. Исследование сорбционных свойств ГрСМ от массового и объемного соотношения шлама и ЖНС:  
1 – 1:2; 2 – 1:1; 3 – 2:1; 4 – 2,5:1; 5 – 3:1

При изготовлении гранул с использованием ЖНС важен темп нагревания. Если давление насыщенного пара в глубинных слоях ЖНС окажется выше атмосферного давления, то произойдет вспучивание материала. Данным явлением пользуются для получения пористых материалов, резко снижая внешнее давление в нагретой системе в той стадии, когда жидкое стекло еще сохраняет пластичность. Такой же результат получается при быстром повышении температуры после гранулирования жидкого стекла, так как существует значительный градиент влажности материала от поверхности к центру гранулы [8].

Чтобы получить сорбционный материал, обладающий наибольшей сорбционной емкостью, необходимо определить оптимальные условия формирования гранул. Для этого проводится исследование зависимости удельной поверхности от температуры обработки гранул шлама. Для проведения эксперимента окатыванием изготавливаются гранулы карбонатного шлама размером 1,0...2,5 мм. Температура обработки варьируется в пределах 200...450 °С с шагом 50 °С. Термообработка проводится в муфельной печи «МФ-10» с электронным блоком управления. Время термообработки составляет 3 ч. Результаты представлены ниже и на рис. 2.

$T, ^\circ\text{C}$	20	200	250	300	350	400	450
$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{м}^3$	240	392	470	560	667	720	725

Определено, что при температуре 400 °С достигаются максимальные значения суммарного объема пор и удельной поверхности  $S_{\text{уд}}$ . Для определения удельной поверхности гранул ГрСМ использовался порометр «Сорби-М». Порометр определяет удельную поверхность сорбционного материала путем сравнения объемов газа азота (адсорбата), сорбируемого гранулами ГрСМ со стандартным материалом – силикагелем.

При температуре обработки 400 °С достигаются оптимальные значения суммарного объема пор и удельной поверхности [9, 10].

Технологические характеристики полученного ГрСМ: адсорбционная емкость по  $\text{H}_2\text{S}$  – 120 мг/г; суммарный объем пор – 0,450  $\text{см}^3/\text{г}$ ; удельная поверхность – 720  $\text{м}^2/\text{м}^3$ , прочность на истирание – 78 %.

Гранулированный шлам имеет высокую пористость, что особенно важно при использовании его адсорбционных свойств в режиме пропуска

газа. В таблице 1 представлена сравнительная характеристика ГрСМ с промышленными адсорбентами, применяемыми в технологиях газоочистки.

Низкая стоимость адсорбционного материала на основе шлама химводоочистки, доступность, возможность регенерации позволяют его использовать для очистки газовых выбросов с минимальными затратами и наибольшей эффективностью [11, 12].

Для исследования сорбционных свойств ГрСМ в газовой среде, приближенной по составу к газовым

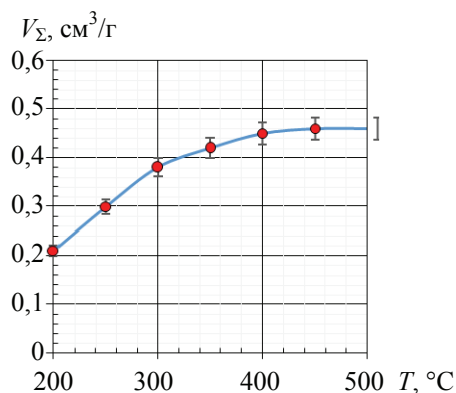


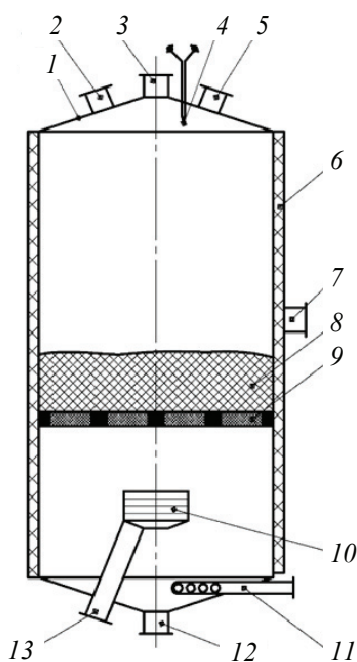
Рис. 2. Зависимость суммарного объема пор гранул шлама от температуры обработки

Таблица 1

**Сравнительная характеристика ГрСМ  
с промышленными адсорбентами**

Адсорбент Характеристика	Активированный уголь (СКТ-1)	Силикагель (ШСМГ)	Цеолит (NaA)	ГрСМ
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	600...1700	400...770	750...800	720
Размер гранул, мм	1,0...5,0	2,0...7,0	2,0...5,0	1,0...2,5
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	420	400...500	650	560
Адсорбционная емкость по H <sub>2</sub> S, кг/кг	0,30...0,60	0,20...0,35	0,25...0,45	0,12...0,20
Эффективность адсорбции по H <sub>2</sub> S, %	до 99,9	до 99,7	до 99,4	до 99,0
Прочность на истирание, %	70	80	98	78
Стоимость 1 кг сорбента, р.	100	60	150	12,1

выбросам, использовалась созданная на кафедре «Технология воды и топлива» Казанского государственного энергетического университета модельная установка с неподвижным слоем ГрСМ (рис. 3).



**Рис. 3. Реакционная колонна с неподвижным слоем ГрСМ**

В установку включен лабораторный адсорбер, в качестве которого применяли реакционную колонку, корпус 1 изготовлен из нержавеющей стали, что обеспечивает ее стойкость к агрессивным средам. Загрузку ГрСМ проводили через люк 5. Подвод и отвод газовой смеси осуществлялись штуцерами 3, 13. Подводящий штуцер с помощью резьбового соединения объединялся с диффузионным колпачком 10. Это обеспечивало равномерное распределение газов по слою ГрСМ 8, размещенного на сетке 9, и препятствовало выносу частиц. Для нагрева колонки использовался термостат с электронагревателем 6. Температура газовой среды контролировалась установленной термопарой 4 и составляла 40 °С. Регенерацию ГрСМ и продувку колонки проводили сжатым воздухом через штуцер 11. Адсорбтив после регенерации отводился из штуцера 2. Конденсат, образовавшийся в процессе эксперимента, скапливался в нижней части колонки и отводился через патрубок 12. Адсорбент, отработавший определенный цикл, выгружался через люк 7.

Газовая среда в течение экспериментов имела следующий состав, %:  $O_2$  – 4 – 5,7;  $H_2S$  – 75 – 79;  $H_2O$  – 3. Оставшуюся часть объема газовой смеси составлял  $CO_2$ . При адсорбции сероводорода равновесная концентрация  $C_p$  изменялась в диапазоне 0...1000 мг/м<sup>3</sup>. Расход газов, приведенный к нормальным условиям, составлял  $4 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/с. Сероводород получали в лабораторных условиях по реакции



Результаты исследования сорбционных свойств ГрСМ по отношению к сероводороду показали, что адсорбционная емкость  $A$  ГрСМ реализуется в течение первых минут контакта и по истечению 16 мин процесс практически завершается, что свидетельствует о наступлении сорбционного равновесия. Адсорбционная емкость достигает 120 мг/г по  $H_2S$ , что составляет 95 % (масс.). На рисунке 4 представлена зависимость сорбционной емкости ГрСМ от времени.

Основные результаты исследований адсорбционных свойств ГрСМ, а также оптимальные параметры промышленных установок очистки могут быть получены с помощью изотермы адсорбции (рис. 5). Выпуклая форма изотермы адсорбции относится к типу I по классификации Брунауэра,

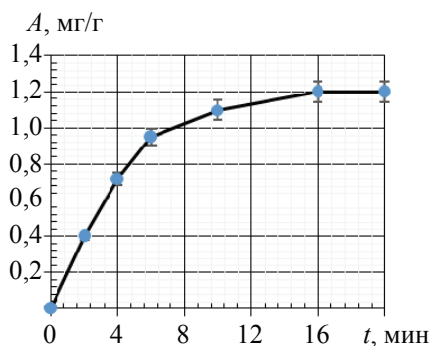


Рис. 4. Кинетическая зависимость процесса адсорбции сероводорода гранулированным сорбционным материалом

Деминга, Деминга и Теллера, соответствует изотерме Ленгмюра группы L-типа по классификации Смита и указывает на наличие в адсорбенте микропор [13, 14].

На базе проведенных исследований предложено усовершенствование существующей технологической схемы очистки газовых выбросов на ОАО «Казанский завод синтетического каучука» (КЗСК). Основными источниками выбросов сероводорода на КЗСК являются производства полисульфидов, полимеров и тиокола.

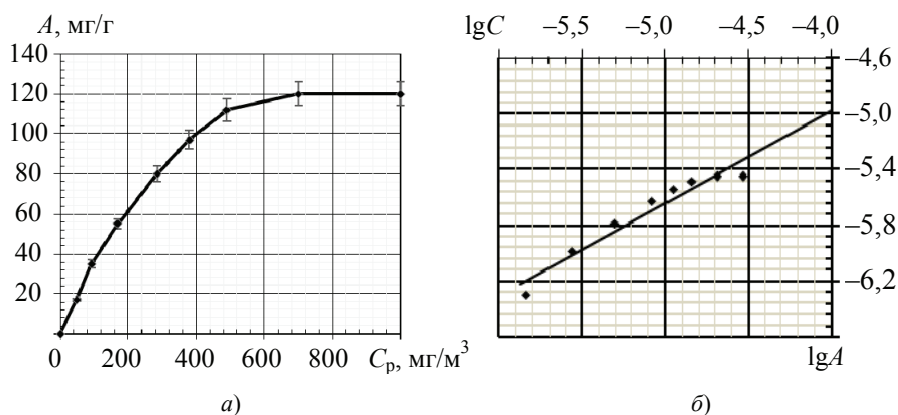


Рис. 5. Изотерма адсорбции  $H_2S$  гранулированным сорбционным материалом (а) и ее вид в логарифмических координатах (б)

Процесс получения тиокола осуществляется периодическим способом (рис. 6). Полная схема получения тиокола включает в себя 18 технологических стадий, состоящих из 12 основных и 6 дополнительных. Основные стадии получения тиокола состоят из синтеза формаль (реактор 1); получения формальной шихты (реактор 2); поликонденсации и десульфурования дисперсии (реактор 3); отмывки в отстойнике 4; расщепления (реактор 5); коагуляции дисперсии (реактор 6); осветления тиокола и центрифугирования в аппарате 7; сушки, усреднения и фильтрации тиокола в аппарате 8. Дополнительные стадии – получение тетрасульфида натрия  $Na_2S_4$ , получение водных растворов хлористого магния  $MgCl_2$  (20 – 25 %), сульфита натрия  $Na_2SO_3$  (15 – 20 %), серной кислоты  $H_2SO_4$  (10 – 15 %), локальная очистка газовых выбросов от сероводорода, локальная очистка кислых и щелочных стоков. Полученные соли и кислоты размещаются в складе реагентов 9. В нем же находятся параформальдегид (ПФ), этиленхлоргидрин (ЭХГ), трихлорпропан (ТХП), гидросульфид натрия  $NaHS$ , гидроксид натрия  $NaOH$  и кислород  $O_2$ .

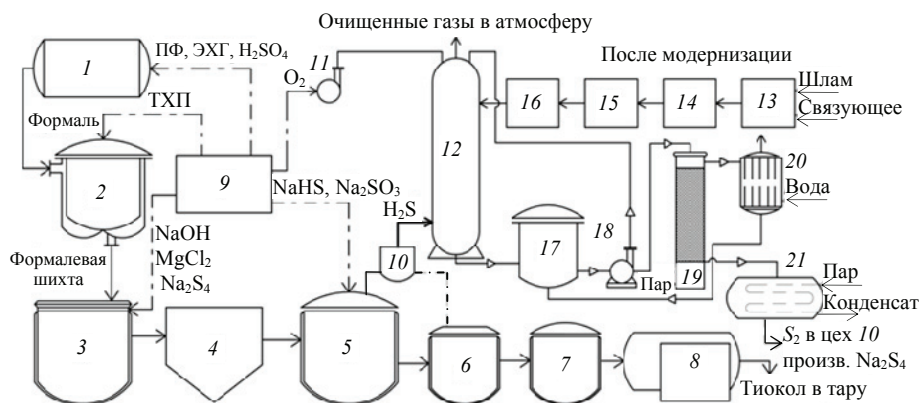


Рис. 6. Технологическая схема процесса производства тиокола с производством ГрСМ и регенерацией сорбционного материала



Технология производства тиоколов оказывает крайне неблагоприятное воздействие на окружающую среду, так как получение 1 т тиокола сопровождается образованием 4–5 т солей, содержащихся в 60 м<sup>3</sup> сточных вод, а также образованием газовых выбросов сероводорода концентрацией 743 мг/м<sup>3</sup>. Производство тиокола на КЗСК составляет порядка 5 тыс. т/год.

В существующей схеме производства тиокола (см. рис. 6) газы стравливания, содержащие сероводород (газовые выбросы), из аппаратов процессов расщепления 5 и коагуляции 6 через каплеотбойник 10 поступают на нейтрализацию в скруббер (адсорбер) 12. Время стравливания не превышает 15 мин. Конструктивно скруббер выполнен в виде насадочной колонны. В качестве контактных устройств используются керамические кольца Рашига.

Для непрерывной работы по нейтрализации сероводорода в схеме очистки ГВ используются два скруббера. Находящийся в работе скруббер орошается циркулирующим раствором щелочи (концентрацией 200...250 г/л). Отработанный раствор щелочи (скрубберная жидкость) сбрасывается через канализацию на очистные сооружения предприятия или дальнейшую переработку (химический состав скрубберной жидкости, %: NaOH – 5, SO<sub>2</sub> – 1, H<sub>2</sub>S – 2, H<sub>2</sub>O – 92; сброс составляет 11,2 т/год).

Недостатки абсорбционной очистки, такие как образование жидких стоков и громоздкость используемого оборудования, решаются модернизацией технологической схемы очистки газовых выбросов. Предлагается имеющийся в технологической схеме скруббер модернизировать в адсорбер заменой колец Рашига сорбционным материалом ГрСМ.

Для производства ГрСМ подобрано стандартное технологическое оборудование.

Схема производства ГрСМ состоит из следующих операций:

– гранулирование. Смешение шлама с ЖНС и гранулирование происходит в грануляторе-смесителе 13 (ТЛ-050). На выходе имеем гранулы размером 1,0...2,5 мм;

– прокаливание. Полученные гранулы прокаливаются в муфельной печи 14 (ПКО-1,2-100) при температуре 400 °С в течение 3 ч;

После сушки гранулы поступают в бункер охлаждения и хранения 15 и бункер подачи 16 готового сорбента.

Для регенерации гранулированного сорбционного материала от сероводорода используются оборудование и аппараты, имеющиеся на КЗСК. Непрерывность очистки обеспечивается двумя адсорберами, в одном из которых происходит адсорбционная очистка газов, в другом – последовательная регенерация ГрСМ. Стадия регенерации начинается с подачи в адсорбер кислорода компрессором 11. На поверхности ГрСМ H<sub>2</sub>S взаимодействует с O<sub>2</sub>, образуя серу. Выделившаяся сера растворяется сернистым аммонием с образованием многосернистого аммония.

Промывку адсорбера сернистым аммонием проводят при помощи центробежного насоса 18 из сборника 17. Раствор многосернистого аммония из сборника подают в верхнюю часть отгонной колонны 19, в которой происходит разложение раствора с выделением жидкой серы.

В колонне из раствора отгоняют аммиак, H<sub>2</sub>S и водяной пар. В холодильнике 20 происходит конденсация данных веществ и вновь образуется



раствор сернистого аммония, который направляется в сборник для последующего использования. Жидкая сера вместе с конденсатом поступает из отгонной колонны в отстойник 2I, в котором обращается в сухую – готовый к использованию продукт.

### Заключение

В результате процесса модернизации блока очистки газовых выбросов от сероводорода скруббер модернизируется в адсорбер, не образуются щелочные сточные воды, ПДК сероводорода в отходящих газах остается в пределах нормы, происходит вторичное использование отхода производства, получается элементарная сера, которая используется в производстве тиокола.

Расчеты экономического эффекта и предотвращенного экологического ущерба при внедрении адсорбционной технологии очистки ГВ на ОАО «КЗСК» показали следующие результаты: предотвращенный экологический ущерб составляет 657,2 тыс. р./год, годовой экономический эффект – 462,8 тыс. р./год, срок окупаемости 2 года.

*Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (№ 13.6384.2017/БЧ).*

#### Список литературы

1. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии : учебник для вузов / А. Г. Касаткин. – 10-е изд., стереотипное, доработанное. Перепечатано с изд. 1973 г. – М. : Альянс, 2004. – 753 с.
2. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
3. Jacques, F. Physical Adsorption : Experiment, Theory and Applications / F. Jacques. – Springer, 1997. – 619 p.
4. Николаева, Л. А. Исследование процесса адсорбции оксидов азота из дымовых газов котельной / Л. А. Николаева, А. Н. Хуснутдинов // Теплоэнергетика. – 2018. – № 8. – С. 96 – 100. doi: 10.1134/S0040363618080040
5. Николаева, Л. А. Очистка газовых выбросов предприятий химической промышленности карбонатным шламом / Л. А. Николаева, А. Н. Хуснутдинов // Экология и промышленность России. – 2018. – Т. 22, № 8. – С. 14 – 18. doi: 10.18412/1816-0395-2018-8-14-18
6. Карнаухова, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухова. – Новосибирск : Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
7. МУК 4.1.1062–01 Хромато-масс-спектрометрическое определение труднолетучих органических веществ в почве и отходах производства и потребления : методические указания. – Введ. 2001-10-01. – М. : Федеральный центр Госсанэпиднадзора, 2001. – 10 с.
8. Пат. 2483028 Российская Федерация, МПК C02F 1/28, B01J 20/02. Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов / Л. А. Николаева, Е. Н. Бородай, М. А. Голубчиков ; заявитель и патентообладатель : ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет». – № 2011149298/05 ; заявл. 02.12.2011 ; опубл. 27.05.2013, Бюл. № 15. – 7 с.
9. Семакина, О. К. Выбор способа гранулирования адсорбентов из отходов производства / О. К. Семакина, Ю. С. Якушева, А. А. Шевченко // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8-3. – С. 720 – 725.

10. Влияние термической обработки на сорбционные и каталитические свойства шунгитовых пород / И. О. Крылов [и др.] // Экология и промышленность России. – 2008. – № 10. – С. 24 – 27.

11. Николаева, Л. А. Исследование процессов сорбции оксидов азота и серы из дымовых газов ТЭС шламом химводоочистки / Л. А. Николаева // Теплоэнергетика. – 2013. – № 4. – С. 16 – 19. doi: 10.1134/S0040363613040097

12. Бородай, Е. Н. Новые возможности утилизации шламов химической водоподготовки на ТЭС / Е. Н. Бородай, Л. А. Николаева, А. Г. Лаптев // Вода : химия и экология. – 2009. – № 3. – С. 2 – 5.

13. Терехова, М. В. Исследование адсорбционных закономерностей анионов на поверхности красного шлама / М. В. Терехова, С. М. Русакова // Известия Московского госю техню ун-та «МАМИ». – 2013. – Т. 1, № 3 (17). – С. 147 – 151.

14. Ведерников, М. И. Технология соединения связанного азота / М. И. Ведерников, В. С. Кобезев, И. В. Рудой. – М. : Высш. школа, 1967. – 424 с.

### References

1. Kasatkin A.G. *Osnovnyye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii: uchebnik dlya vuzov* [Main processes and apparatuses of chemical technology: a textbook for high schools], Moscow: Al'yans, 2004, 753 p. (In Russ.)

2. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Fundamentals of adsorption technology], Moscow: Khimiya, 1984, 592 p. (In Russ.)

3. Jacques F. *Rhysical Adsorption: Yekhreriment, Theory and Arllisations*, Springer, 1997, 619 p.

4. Nikolayeva L.A., Khusnutdinov A.N. [Investigation of the process of adsorption of nitrogen oxides from flue gases of a boiler house], *Teploenergetika* [Thermal engineering], 2018, no. 8, pp. 96-100, doi: 10.1134/S0040363618080040 (In Russ., abstract in Eng.)

5. Nikolayeva L.A., Khusnutdinov A.N. [Purification of gas emissions from chemical industry enterprises with carbonate sludge], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2018, vol. 22, no. 8, pp. 14-18, doi: 10.18412/1816-0395-2018-8-14-18 (In Russ.)

6. Karnaukhov A.P. *Adsorbtsiya. Tekstura dispersnykh i poristykh materialov* [Adsorption. The texture of dispersed and porous materials], Novosibirsk: Nauka. Sib. predpriyatiye RAN, 1999, 470 p. (In Russ.)

7. MUK 4.1.1062–01 *Khromato-mass-spektrmetricheskoye opredeleniye trudnoletuchikh organicheskikh veshchestv v pochve i otkhodakh proizvodstva i potrebleniya: metodicheskiye ukazaniya* [MUK 4.1.1062–01 Chromatography-mass spectrometric determination of hardly volatile organic substances in soil and production and consumption waste: guidelines], Moscow: Federal'nyy tsentr Gossanepidnadzora, 2001, 10 p. (In Russ.)

8. Nikolayeva L.A., Boroday Ye.N., Golubchikov M.A. *Sposob ochistki stochnykh vod ot nefteproduktov* [The method of wastewater treatment from petroleum products], Russian Federation, 2013, Pat. 2483028. (In Russ.)

9. Semakina O.K., Yakusheva Yu.S., Shevchenko A.A. [Choice of a method for granulating adsorbents from industrial wastes], *Fundamental'nyye issledovaniya* [Fundamental research], 2013, no. 8-3, pp. 720-725. (In Russ., abstract in Eng.)

10. Krylov I.O., Lugovskaya I.G., Korovushkin V.V., Makeyev D.B. [The influence of heat treatment on the sorption and catalytic properties of schungite rocks], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2008, no. 10, pp. 24-27. (In Russ., abstract in Eng.)

11. Nikolayeva L.A. [Investigation of the processes of sorption of nitrogen and sulfur oxides from flue gases of thermal power plants with chemical water treatment slurry], *Teploenergetika* [Thermal energy], 2013, no. 4, pp. 16-19, doi: 10.1134/S0040363613040097 (In Russ., abstract in Eng.)

12. Boroday Ye.N., Nikolayeva L.A., Laptev A.G. [New opportunities for the utilization of sludge from chemical water treatment at thermal power plants], *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: chemistry and ecology], 2009, no. 3, pp. 2-5. (In Russ.)

13. Terekhova M.V., Rusakova S.M. [Research of the adsorption patterns of anions on the surface of red mud], *Izvestiya Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta «MAMI»* [Proceedings of the Moscow State Technical University "MAMI"], 2013, vol. 1, no. 3 (17), pp. 147-151. (In Russ.)

14. Vedernikov M.I., Kobezev V.S., Rudoy I.V. *Tekhnologiya soyedineniya svyazannogo azota* [Technology of the connection of bound nitrogen], Moscow: Vysshaya shkola, 1967, 424 p. (In Russ.)

---

### **Adsorption Purification of Gas Emissions from Hydrogen Sulphide by Removed Carbonate Sludge**

**L. A. Nikolaeva, A. N. Khusnutdinov**

*Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia*

**Keywords:** adsorber; gas emissions; granular sorption material; production waste; regeneration; hydrogen sulfide; sludge chemical treatment.

**Abstract:** The problem of developing technological solutions for protecting the environment from industrial waste is considered. Industrial enterprises generate a significant amount of harmful gas emissions and wastewater. It is proposed to purify the gas emissions of industrial enterprises by the adsorption method, which reduces the amount of alkaline waste water. The energy waste was used as a sorption material – carbonate sludge of chemical water treatment of the Kazan Thermal Power Station-1, formed during coagulation and liming of natural water. The chemical composition of carbonate sludge and the technology for producing granular sorption material based on it are presented. The conditions for the production of granules based on carbonate sludge for cleaning gas emissions from hydrogen sulfide are determined. The isotherm of adsorption of hydrogen sulfide by a material is constructed, its sorption capacity is determined. The optimal characteristics of the batch adsorber with a fixed layer of the developed material are calculated. A project has been developed to modernize the existing technological scheme for the production of thiol from OJSC Kazan Synthetic Rubber Plant in terms of cleaning gas emissions from hydrogen sulfide with the replacement of absorption treatment by adsorption, and the inclusion of an adsorbent regeneration scheme. The economic effect and the prevented environmental damage from the modernization of the procedure for cleaning gas emissions from hydrogen sulfide are measured.

---

© Л. А. Николаева, А. Н. Хуснутдинов, 2019