

## Кинетические особенности сорбции сероводорода на ферромарганцевом материале

Е. ЧЕРЕМИСИНА<sup>1</sup>, О.В. ЧЕРЕМИСИНА<sup>2</sup>, М.А. ПОНОМАРЕВА<sup>2</sup>, В.А. БОЛОТОВ<sup>2</sup>, А.Т. ФЕДОРОВ<sup>2</sup> ✉

<sup>1</sup> K1-MET GmbH, Линц, Австрия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

✉ fedorov\_at@pers.spmi.ru; ☎ +7-9-046-322-412

**Ссылка для цитирования оригинальной статьи:** Cheremisina, E.; Cheremisina, O.; Ponomareva, M.; Bolotov, V.; Fedorov, A. Kinetic Features of the Hydrogen Sulfide Sorption on the Ferro-Manganese Material. *Metals* 2021, 11, 90. <https://doi.org/10.3390/met11010090>

**Аннотация:** В работе изучена кинетика сорбции сероводорода поверхностью железомарганцевого материала, содержащего в своем составе смесь оксидов железа (II) и (III)  $\text{FeO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ , таканелита  $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{Mn}_4\text{O}_9 \times 3\text{H}_2\text{O}$  и кварца  $\text{SiO}_2$  и являющегося образцом нерафинированной железомарганцевой руды. Рассчитаны значения константы скорости сорбции и константы энергии активации. Установлено каталитическое действие оксида железа (III), присутствие которого в природном материале способствует снижению энергии активации сорбции  $\text{H}_2\text{S}$ . На основании результатов рентгенофазового и хроматографического методов анализа выявлена химическая (окислительно-восстановительная) реакция превращения сероводорода в элементарную серу и  $\text{H}_2\text{O}$ . Общая скорость процесса выражена через физическую стадию сорбции и химические превращения компонентов; учтено влияние скорости третьей стадии – десорбции продуктов реакции – на общую скорость процесса. Определена лимитирующая стадия процесса: химическая реакция. Используется соотношение между теплотой и энергией активации химического превращения по правилу Бронстеда-Поляни для каталитических процессов. Установлено, что с увеличением теплоты хемосорбции энергия активации стадии хемосорбции уменьшается и, как следствие, увеличивается ее скорость. Рассчитаны параметры процесса сорбции – степень покрытия  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  исходными веществами и продуктами реакции, обеспечивающая максимальную скорость сорбции, что может служить критерием для оценки каталитически активных участков поверхности катализатора для проведения каталитических реакций.

**Ключевые слова:** гетерогенный катализ; сероводород; железомарганцевый материал; кинетика; энергия активации; хемосорбция.

## Kinetic Features of the Hydrogen Sulfide Sorption on the Ferro-Manganese Material

Elizaveta CHEREMISINA<sup>1</sup>, Olga V. CHEREMISINA<sup>2</sup>, Maria A. PONOMAREVA<sup>2</sup>, Viktor A. BOLOTOV<sup>2</sup> and Alexander T. FEDOROV<sup>2</sup> ✉

<sup>1</sup> K1-MET GmbH, Linz, Austria

<sup>2</sup> Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

✉ fedorov\_at@pers.spmi.ru; ☎ +7-9-046-322-412

**Abstract:** The kinetics of hydrogen sulfide sorption by the surface of a ferromanganese material containing in its composition a mixture of iron (II) and (III) oxides  $\text{FeO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ , takanelite  $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{Mn}_4\text{O}_9 \times 3\text{H}_2\text{O}$  and quartz  $\text{SiO}_2$ , and which is samples of unrefined ferromanganese ore, was studied in this work. Sorption rate constant and activation energy constant values were calculated. The catalytic effect of iron (III) oxide was established, the presence of which in natural material contributes to a decrease in the  $\text{H}_2\text{S}$  sorption activation energy. Based on the results of X-ray phase and chromatographic analysis methods, a chemical (redox) reaction of the conversion of hydrogen sulfide into elemental sulfur and  $\text{H}_2\text{O}$  was revealed. The overall process rate is expressed in terms of the physical sorption stage and chemical transformation of the components; the influence of the rate of the third stage—reaction products desorption—on the overall rate of the process is taken into account. The limiting stage of the process is determined—a chemical reaction. The relation between the heat and the activation energy of the chemical transformation is used according to the Bronsted—Polanyi rule for catalytic processes. It was found that with an increase in the chemisorption heat, the activation energy of the chemisorption stage decreases and, as a consequence, its rate increases. The sorption process parameters were calculated—the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  coverage degree with the initial substances and reaction products providing the maximum sorption rate, which can be a criterion for evaluating the catalytically active sites of the catalyst surface for carrying out catalytic reactions.

**Keywords:** chemisorption; hydrogen sulfide; ferromanganese material; kinetics; activation energy; heterogeneous catalysis.

\* Перевод подготовлен для повышения интереса русскоязычной аудитории к данной статье.

© 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

© Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II (перевод), 2024.

## 1. Введение

Выброс отходящих газов, содержащих токсичные вещества, в том числе серосодержащие соединения, является серьезной экологической проблемой металлургической промышленности [1-6]. Сорбционные методы до сих пор остаются эффективными в области очистки воздушной среды. Учитывая объем выделяющихся газообразных веществ, пористые неорганические материалы, содержащие вещества, обладающие окислительными свойствами по отношению к ряду газообразных соединений, могут быть использованы в качестве перспективных и недорогих сорбентов [7]. Оксиды марганца широко используются в технологиях газоочистки в качестве окислителей. Существуют различные искусственные сорбционные материалы с поверхностью, покрытой пленкой оксида марганца, где происходит окислительная деструкция фенолов и цианистых соединений, сорбция сероводорода и оксида серы (IV), а также органических соединений.

Использование в процессе газоочистки как продукции, так и сырья металлургических предприятий может быть экономически эффективным. Их применение обеспечит мало- и даже безотходные технологии основного производства за счет полного вовлечения указанных материалов. Снижение экологической нагрузки на окружающую среду со стороны металлургических предприятий возможно за счет вовлечения в технологический цикл нерафинированных железомарганцевых руд. Обеспечивая высокие сорбционные характеристики, сопоставимые со свойствами синтезированных сорбентов на основе оксида марганца [8], железомарганцевые руды могут быть использованы в процессе очистки серосодержащих газов.

Авторы данной работы исследуют сорбционные свойства железомарганцевого материала – образцов неочищенной железомарганцевой руды Улу-Телякского месторождения (Республика Башкортостан), являющейся сырьем для производства марганца и оксида железа. Наличие в образцах руды соединений марганца (IV) и железа (III) обеспечивает окислительные свойства по отношению к газообразным соединениям, содержащим восстановительные элементы. Оксиды железа и марганца также могут проявлять каталитические свойства. Соответственно, в процессе гетерогенного катализа взаимодействие реагента с поверхностью твердого катализатора будет играть доминирующую роль. Следовательно, характер физико-химических взаимодействий с поверхностью железомарганцевого материала будет определять кинетику процесса сорбции сероводорода, изучению которого посвящена данная работа.

Поскольку катализ – явление специфическое, для каждой химической реакции или процесса может быть использован только конкретный (индивидуальный) катализатор. Журавский и др. исследовали процесс сорбции сероводорода на активных углях [9], который протекает с окислением сероводорода до элементарной серы и воды за счет наличия в углях атомов азота и кислорода. В качестве сорбента использовался окисленный азотмодифицированный активированный уголь. В результате исследования авторы определили наличие следов элементарной серы и сделали вывод о механизме электронного катализа.

Чунг Лау Л. и др. изучали поглощение  $H_2S$  на активированном угле, который был пропитан раствором нитрата церия (III), промыт гидроксидом натрия, отфильтрован и высушен при  $80^\circ C$  [10]. Кинетические исследования проводили в диапазоне температур  $30-70^\circ C$ . Расчет кинетических параметров проводили с использованием моделей псевдопервого и псевдвторого порядка в соответствии с уравнениями:

Псевдопервый порядок

$$n(Q_e - Q_t) = -k_1 + \ln Q_e, \quad (1)$$

Псевдвторой порядок

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}, \quad (2)$$

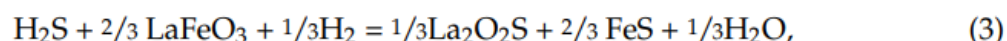
где  $Q_t$  – адсорбционная емкость в момент времени  $t$ ;  $Q_e$  – полная емкость сорбента, рассчитанная по термодинамическим данным;  $k_1$  – константа скорости реакции псевдопервого порядка;  $k_2$  – константа скорости реакции псевдвторого порядка.

По результатам построения линейных зависимостей авторами была выбрана расчетная модель псевдвторого порядка. Расчетные значения констант скорости реакции при температурах 30, 40, 50, 60 и  $70^\circ C$  составляют: (2,39; 2,73; 3,98; 3,64 и 4,07)  $\times 10^{-6}$  г/мг  $\times$  мин, значение энергии активации составило 11,7 кДж/моль.

Аслам З. и др. исследовали летучую золу нефти (ЛЗН), собранную при утилизации электростанций, которая была обработана методом физико-химической активации для улучшения свойств поверхности [11]. Для адсорбции сероводорода использовали активированный уголь, синтезированный из летучей золы. Сорбент получали путем добавления смеси кислот (20 % азотной и 80 % фосфорной) к ЛЗН, после чего сорбент обрабатывали 2 М гидроксидом калия для увеличения сродства к поверхности. В результате обработки сорбционная емкость материала по отношению к H<sub>2</sub>S увеличилась.

Для описания кинетики адсорбции H<sub>2</sub>S на модифицированном щелочью активированном угле использовались модели Томаса, Юна-Нельсона и Кларка, которые позволили установить частные зависимости скорости потока и концентрации H<sub>2</sub>S от величины адсорбции.

Кинетика сероочистки горячего угольного газа (0,25 % H<sub>2</sub>S, 10,6 % H<sub>2</sub>, 18 % CO, газ-носитель N<sub>2</sub>) описывается усовершенствованной кинетической моделью деактивации, основанной на использовании химического стехиометрического уравнения (3) авторов работы [12]:



В указанном исследовании использовался сорбент на основе мезопористого цеолита (M41), содержащий LaFeO<sub>3</sub> с молярным соотношением элементов La/Fe = 1:2 (LF<sub>2</sub>) и их различным процентным содержанием (40, 50, 60 и 100 %). В зависимости от процентного содержания полученные константы скорости реакции составили  $k \times 10^3 \text{ мин}^{-1} \times \text{г}^{-1}$  8,89; 8,52; 7,61 и 2,52. Несмотря на очевидные химические (окислительно-восстановительные) взаимодействия между сероводородом и LaFeO<sub>3</sub>, расчетное значение энергии активации не превышало 25,1 кДж/моль.

Таким образом, кинетические зависимости процессов сорбции на цеолитах и углеродистых материалах, пропитанных веществами, проявляющими окислительные свойства, аппроксимируются уравнениями формальной кинетики [13]. Однако вклад физической сорбции и хемосорбции в основной процесс, а также влияние десорбции продуктов реакции остаются неясны. Не дана количественная оценка каталитического эффекта сорбции сероводорода на ковалентных или ионных поверхностях твердых тел. Нет понимания, какой объем активной поверхности твердой фазы отвечает за физические эффекты сорбции. Целью данной работы стало определение кинетических зависимостей сорбции сероводорода твердыми сорбентами, проявляющими явные окислительные свойства, а также выявление механизма и ряда особенностей сорбции гетерогенного процесса.

## 2. Материалы и методы

В работе исследована кинетика сорбции H<sub>2</sub>S на железомарганцевой руде Улу-Телякского месторождения. Для эксперимента были отобраны образцы с фракцией от 1 до 1,6 мм, удельной поверхностью 110 м<sup>2</sup>/г и размером пор 1,36·10<sup>-8</sup> м. Параметры проб определяли методом термической десорбции азота на анализаторе площади поверхности и размера пор Nova 1000e (Квантахром Инструментс, Бойнтон Бич, ФЛ, США). Химический состав руды, приведенный в табл. 1, представлен в основном марганцем, кремнием, алюминием и железом. Элементный анализ проводился рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре Shimadzu XRF-1800 (Корпорация Шимадзу, Киото, Япония).

Таблица 1

Элементный состав железомарганцевой руды

Элемент	MnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Примеси
Содержание, %	48,24	24,57	8,61	7,50	7,08	1,88	1,54	0,20	0,07	0,31

Согласно результатам рентгенофазового анализа, представленным на рис. 1 (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000 производства Shimadzu Corporation, Киото, Япония), природный материал содержит немного кристаллических фаз, представляющие собой смесь оксидов железа (II) и (III) FeO × Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, таканелита (Mn,Ca)Mn<sub>4</sub>O<sub>9</sub> × 3H<sub>2</sub>O и кварца SiO<sub>2</sub> [14]. Для корреляции пиков с составом использовалась международная рентгеновская база данных JCPDSASTM.

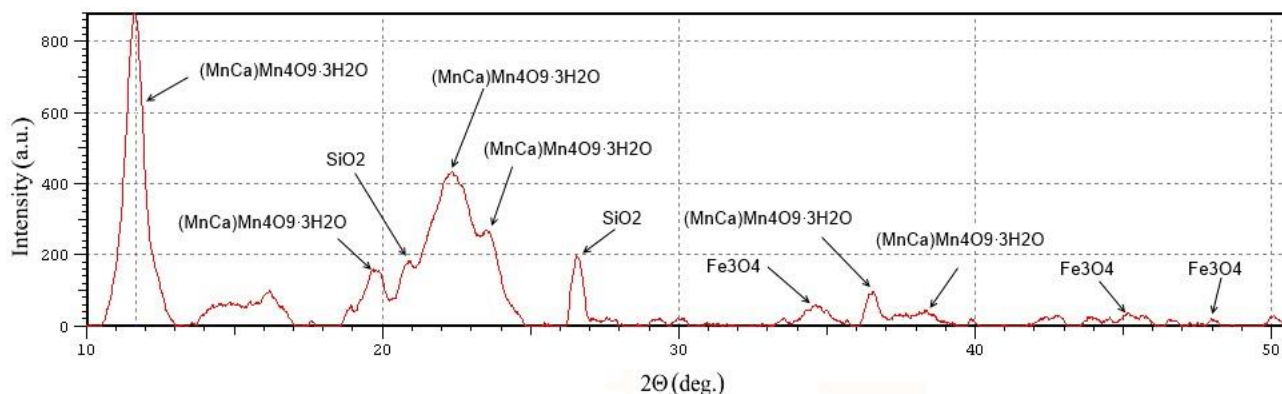


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа исходных образцов руды

Для эксперимента использовались как стандартные образцы сероводорода с содержанием  $\text{H}_2\text{S}$  125 ppm, так и образцы сероводорода, синтезированные в колбе Вюрца. В колбу Вюрца был добавлен избыток  $\text{Na}_2\text{S}$  (марки «ч.д.а.») и раствор фосфорной кислоты в концентрации 3 моль/л. Часть синтезированного сероводорода пропускали через 6 моль/л раствор  $\text{NaOH}$  (рис. 2а), из другой отбирали аликвоту  $\text{H}_2\text{S}$  объемом 10-20 мл в газовый шприц. Аликвоту переносили в воздухонепроницаемый стеклянный сосуд вместимостью 260 мл, предварительно удалив из сосуда 10-20 мл воздуха, затем отбирали 1 мл газовой пробы. Одну пробу газа помещали в сосуд объемом 260 мл с  $50 \pm 2$  мг рудной шихты, другую – в сосуд того же объема без рудной шихты, принимая концентрацию газа за исходное значение. Схема экспериментальной установки показана на рис. 2б.

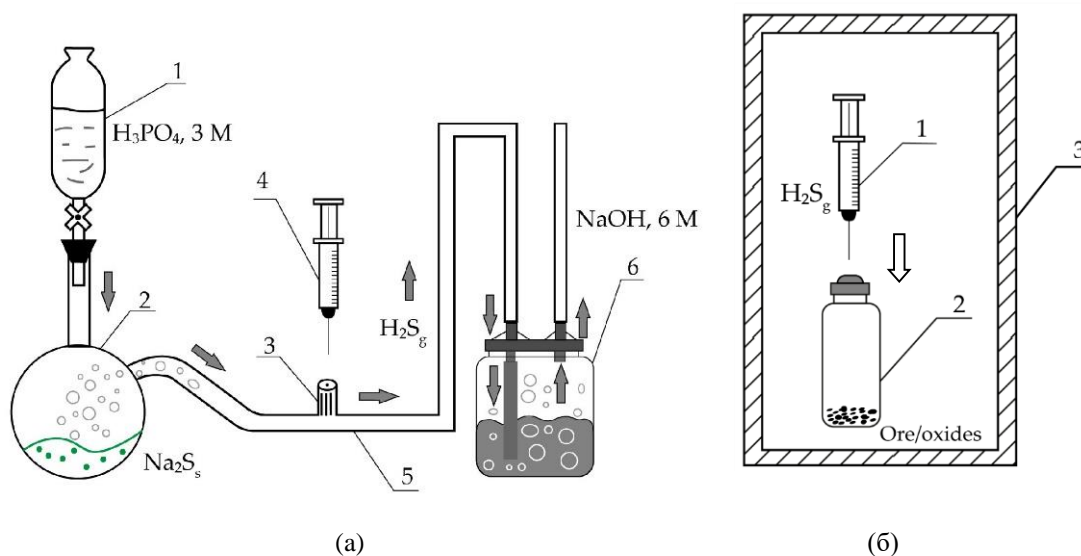


Рис. 2. (а) Установка для синтеза сероводорода: 1 – капельная воронка, 2- колба Вюрца, 3 – штуцер для отбора проб с резиновым уплотнением, 4 – газовый шприц, 5- силиконовый шланг, 6 – барботаж; (б) блок сорбции сероводорода: 1 – газовый шприц, 2 – рудосодержащий стеклянный сосуд для процесса сорбции, 3 – термостатическая рубашка

Исследования проводились при температурах 252, 280, 298 К. Для достижения равновесной концентрации время контакта фаз составляло до 3 ч. Через определенные промежутки времени от начала эксперимента газовым шприцем отбирали аликвоты  $\text{H}_2\text{S}$  для определения содержания сероводорода методом хроматографии на газовом хроматографе Thermo Trace GC Ultra фирмы Термо Сайенифик, Уолтем, Массачусетс, США, по соотношению площадей пиков стандартных образцов (125 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ , 134 ppm  $\text{CH}_3\text{SH}$  и 149 ppm  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  в атмосфере гелия). Для измерения теплового эффекта процесса сорбции сероводорода на ферромарганцевом материале была собрана калориметрическая установка на базе термохимического газоанализатора ИКА С2000 (ИКА WERKE, 79219 Штауфен-им-Брайсгау, Германия).

### 3. Результаты и обсуждение

В результате эксперимента были получены кинетические зависимости изменения концентрации сероводорода ( $C$ ) от времени сорбции, представленные на рисунке 3.

Кинетические параметры были рассчитаны с использованием законов формальной кинетики. Порядок реакции определяли графическим методом построения линейных форм кинетических зависимостей. Константы скорости процесса сорбции рассчитывали по линейным формам зависимости логарифма концентрации  $H_2S$  от времени сорбции на железомарганцевой руде при температурах 252, 280, 298 К, что представлено на рисунке 4.

Для подтверждения первого порядка реакции были определены времена полупревращения (сорбции) сероводорода при различных начальных концентрациях. Полученные кинетические зависимости концентрации  $H_2S$  от времени представлены на рисунке 5.

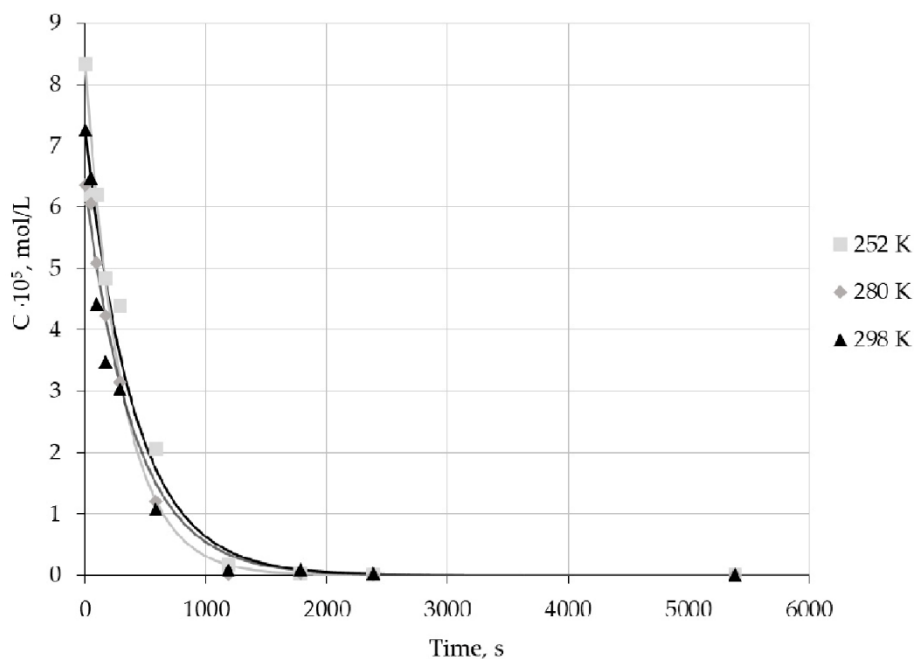


Рис. 3. Зависимость изменения концентрации  $H_2S$  от времени сорбции на ферромарганцевом материале при различных температурах

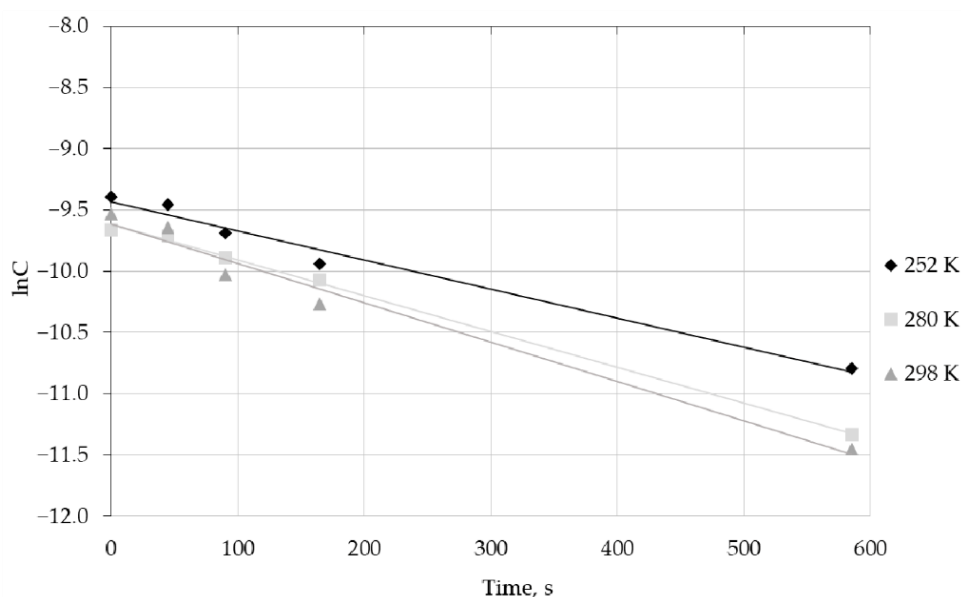


Рис. 4. Линейные формы кинетических зависимостей сорбции  $H_2S$  на железомарганцевой руде

Аппроксимационные уравнения, значения корреляций и константы скорости процесса сорбции представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты обработки линейных форм кинетических зависимостей

Т, К	Уравнение приближения	Значение корреляции R <sup>2</sup>	Постоянная скорость k	lnk
252	$\ln C = -0.0023 \times t - 9.4254$	0,98	$0,0023 \pm 0,0001$	$-6,03 \pm 0,30$
280	$\ln C = -0.0029 \times t - 9.6098$	0,99	$0,0029 \pm 0,0001$	$-5,84 \pm 0,29$
298	$\ln C = -0.0032 \times t - 9.6039$	0,97	$0,0032 \pm 0,0002$	$-5,74 \pm 0,29$

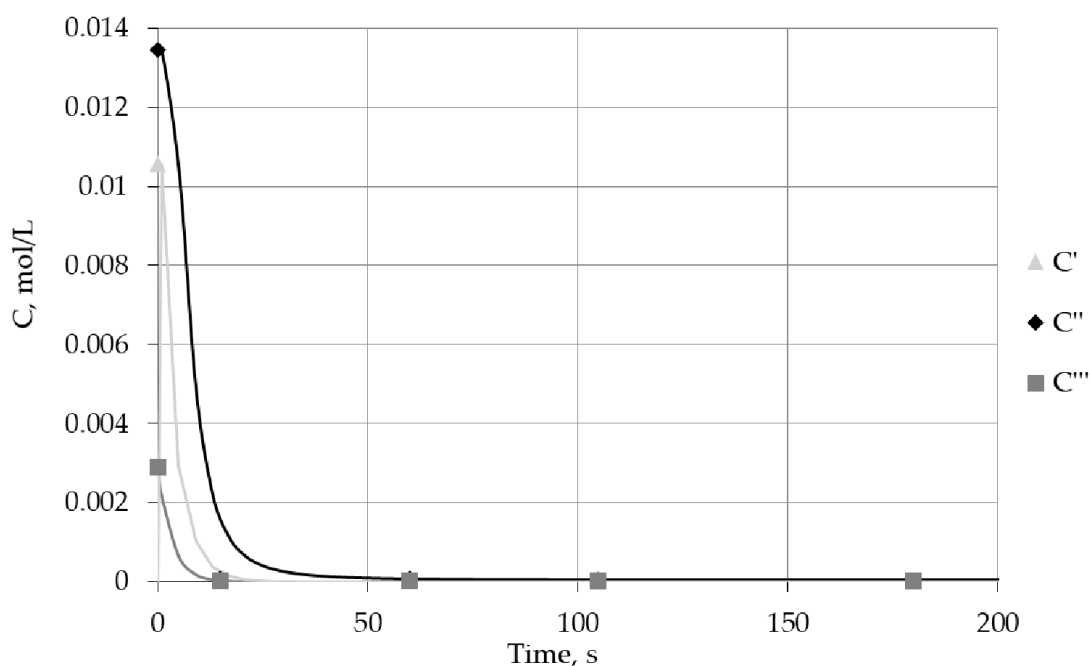


Рис. 5. Кинетические зависимости изменения концентрации H<sub>2</sub>S от времени сорбции при различных начальных концентрациях и T = 298 K

Согласно расчетам, основанным на уравнении (3):

$$n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{t_{1/2}^i}{t_{1/2}^{i+1}}\right)}{\ln\left(\frac{c_{1/2}^{i+1}}{c_{1/2}^i}\right)}, \quad (4)$$

где  $t_{1/2}^i, t_{1/2}^{i+1}$  – время полупревращения при начальных концентрациях, с,  $C^1 = 1,06 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $C^2 = 1,35 \cdot 10^{-2}$  моль/л и  $C^3 = 2,89 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $c_{1/2}^i, c_{1/2}^{i+1}$  – концентрация полупревращения при начальных концентрациях  $C^1, C^2$  и  $C^3$ , порядок реакции в пределах допустимой ошибки составил 1.

На основании графической зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры ( $\ln k = -470,55 (1/T) - 4,1644$ ,  $R^2 = 0,99$ ) было рассчитано значение энергии активации процесса сорбции, которое составило  $E_a = 3,9 \pm 0,2$  кДж/моль (рис. 6).

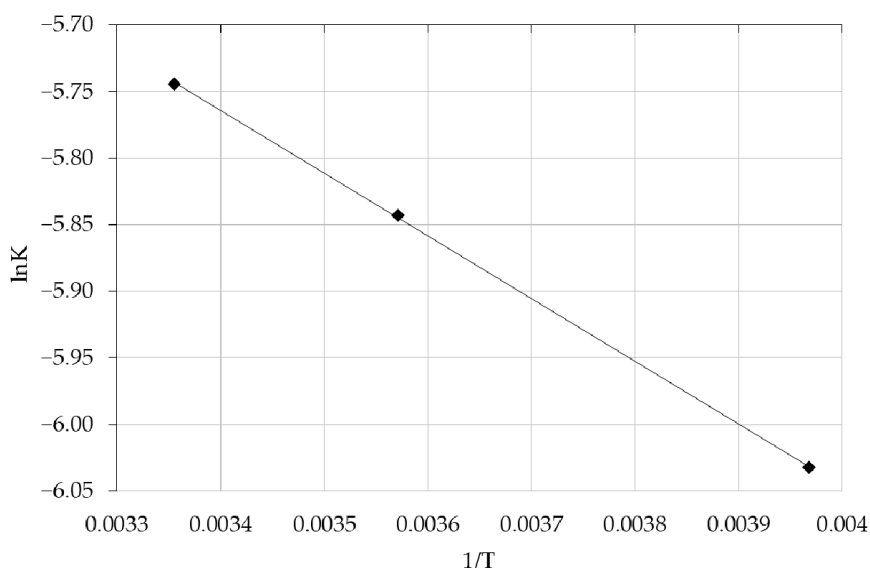


Рис. 6. Линейная зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры

Результаты химического анализа исследуемых образцов руды после контакта с  $H_2S$ , полученные методом рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 3), свидетельствуют о значительном увеличении содержания серы в руде и, как следствие, о снижении относительного содержания марганца, железа и других элементов.

Таблица 3

#### Химический состав руды после сорбции сероводорода (относительные проценты)

Элемент	MnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Примеси
Содержание, %	10,19	21,67	6,47	2,36	3,74	1,34	1,48	52,48	0,27

Данные по элементному составу до и после сорбции представлены в таблице 4.

Таблица 4

#### Элементный состав руды до и после контакта с сероводородом

Элемент	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	S	Σ
Массовое содержание до сорбции, %	1,61	7,51	20,08	2,16	8,09	53,66	6,89	-	100
Массовое содержание после сорбции, %	-	4,72	7,43	0,90	3,95	65,57	6,32	11,11	100

Согласно результатам рентгенофазового анализа образцов руды, после контакта с газом кристаллические серосодержащие фазы отсутствуют, а наряду с кварцевым гидратированным силикатом  $H_2Si_2O_5$  и оксидом железа (III) появляется новая фаза MnO (OH), которая представляет собой гидратированную форму оксида марганца (III)  $Mn_2O_3 \cdot 2H_2O$ . Таканелит  $(Mn,Ca)Mn_4O_9 \cdot 3H_2O$  в руде не обнаружен (рис. 7).

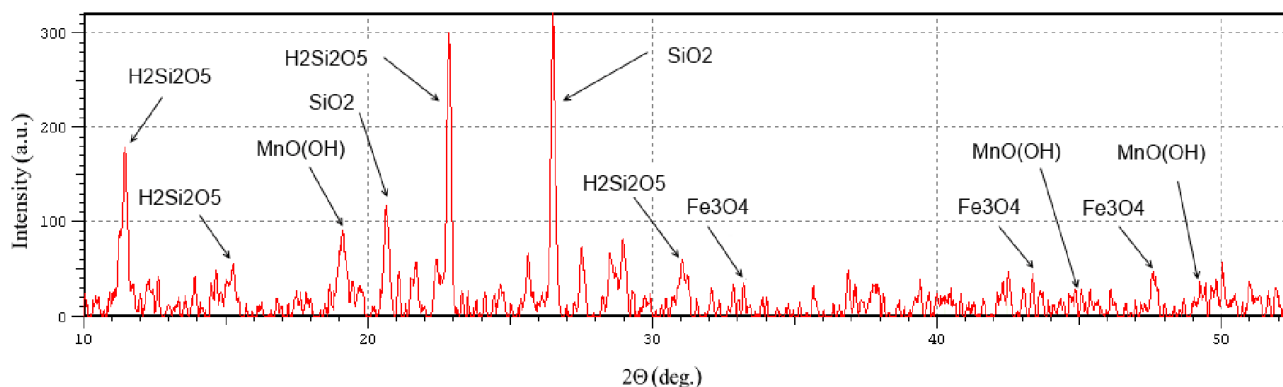
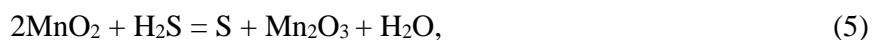


Рис. 7. Результаты рентгенофазового анализа образцов руды после контакта с газом

На образование элементарной серы в составе образцов руды указывают результаты хроматографического анализа проб, полученных при растворении толуолом серосодержащего вещества, удаленного с поверхности руды после контакта с  $\text{H}_2\text{S}$ . На основании фазового анализа можно предположить, что наряду с процессом физической адсорбции газа происходит химическая окислительно-восстановительная реакция:



Физическая сорбция обусловлена наличием на поверхности нескомпенсированных сил межатомного взаимодействия, за счет которых происходит притяжение молекул сероводорода. Как правило, физическая адсорбция протекает с высокой скоростью без затрат энергии активации и приводит к равновесному покрытию активной поверхности твердым веществом.

Температурный диапазон физической сорбции не может значительно превышать температуру конденсации сероводорода, равную 212,7. Поэтому с повышением температуры равновесное покрытие будет уменьшаться, в то время как для хемосорбции такого ограничения нет, она может происходить как при низких (менее 273 К), так и при повышенных температурах (более 273 К). Хемосорбция реагента, в отличие от физической сорбции, протекает с участием активированного комплекса, характеризующегося определенной энергией активации. Присутствие оксида железа (III) в составе руды может влиять на процесс химической сорбции, способствуя его ускорению за счет возникающего каталитического эффекта [15,16].

Для определения влияния оксида железа (III) на скорость химической реакции была проведена серия экспериментов по сорбции сероводорода на оксиде железа (III) с удельной поверхностью  $31 \text{ м}^2/\text{г}$  и размером пор  $4,84 \times 10^{-8} \text{ м}$  и на модельном образце, состоящем из смеси оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$ , не содержащем  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и количественно отражающем состав исследуемой руды. Удельная поверхность  $75 \text{ м}^2/\text{г}$  и размер пор  $3,33 \times 10^{-8} \text{ м}$  модельного образца практически соизмеримы с таковыми у реальных образцов руды, что позволяет сравнивать их кинетические сорбционные характеристики. Согласно экспериментальным результатам, оксид железа (III) не проявлял сорбционной тенденции к сероводороду. В ходе эксперимента изменения фазы и концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  не наблюдалось. Зависимости изменения концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  от времени в процессе сорбции на модельных образцах, содержащих оксид марганца (IV), и логарифма константы скорости от обратной температуры представлены на рисунках 8 и 9.

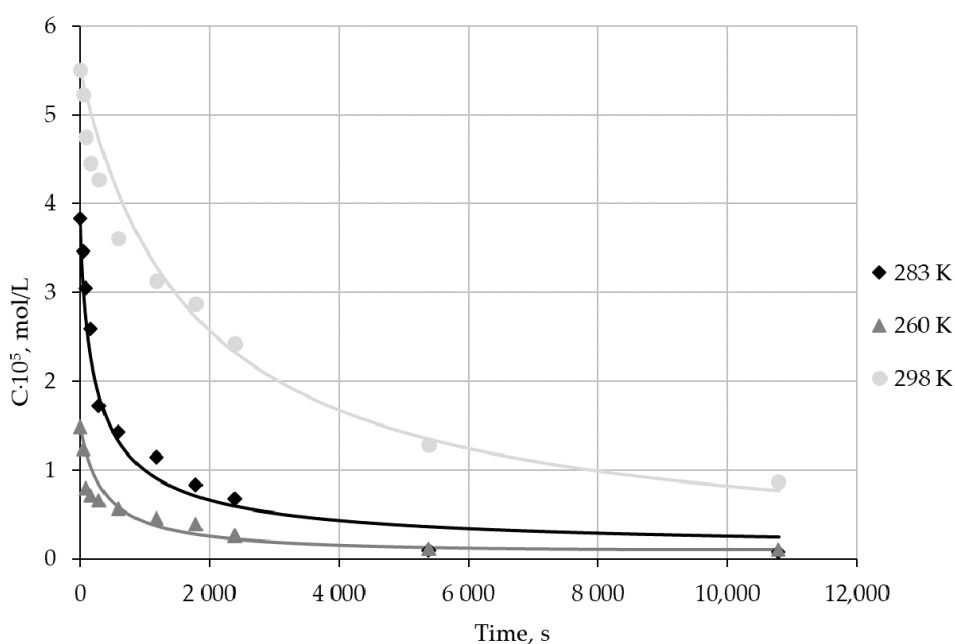


Рис. 8. Зависимость изменения концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  от времени в процессе сорбции на модельных образцах, содержащих  $\text{MnO}_2$ , при различных температурах

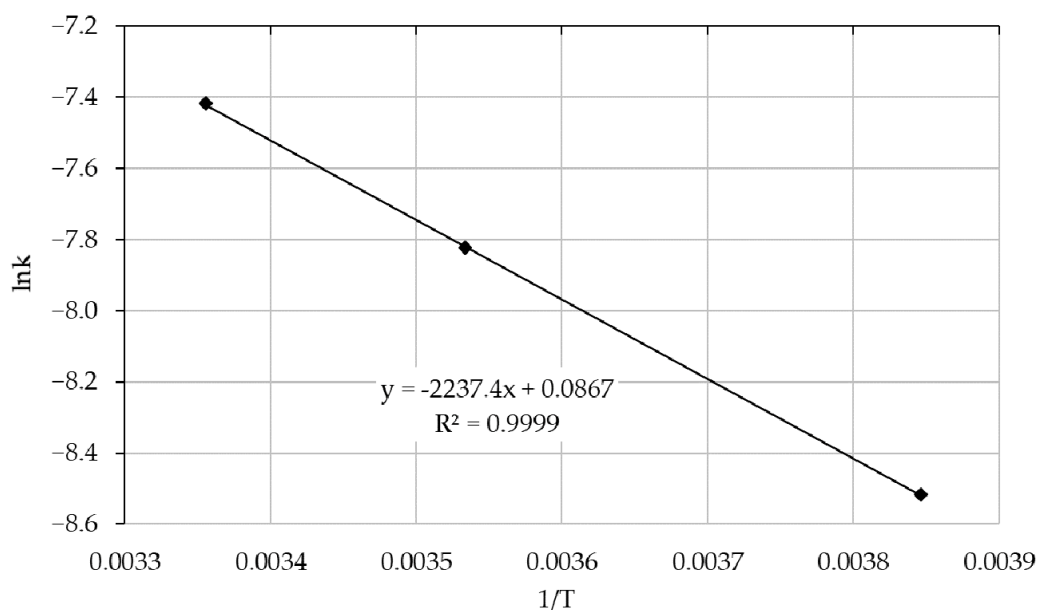


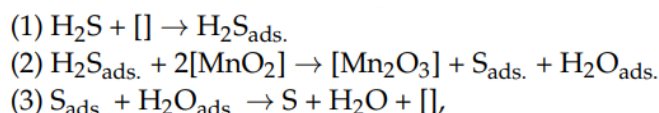
Рис. 9. Линейная зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры

Расчетное значение энергии активации сорбции сероводорода на модельных образцах, содержащих оксид марганца (IV), составило  $18,6 \pm 0,9$  кДж/моль. Увеличение энергии активации, вероятно, связано с отсутствием в составе сорбционного материала оксида железа (III).

Согласно уравнению Бронстеда-Полянши для каталитических процессов, разница между энергией активации процесса в отсутствие ( $E_0$ ) и в присутствии ( $E$ ) катализатора определяется тепловым эффектом хемосорбции  $H_2S$  катализатором, где  $\alpha$  – постоянный коэффициент для данной реакции и катализатора, изменяющийся от 0 до 1:

$$E = E_0 - \alpha \times \Delta H. \quad (6)$$

Каталитическая конверсия  $H_2S$  включает физическую адсорбцию, хемосорбцию, хемосорбцию продуктов реакции, физическая адсорбцию продуктов реакции и протекает по схеме:



где  $[]$  – свободная область хемосорбции на активной поверхности. Таким образом, энергетический путь процесса сорбции и окисления сероводорода будет включать три пика, соответствующие трем стадиям процесса. Следовательно, для каждого отдельного процесса значения энергий активации могут быть выражены в соответствии с правилом Бронстеда-Полянши:

$$E_1 = E_{01} - \alpha \times \Delta H_1 \quad (7)$$

$$E_2 = E_{02} + (1 - \alpha) \times \Delta H_1 - \alpha \times \Delta H_2 \quad (8)$$

$$E_3 = E_{03} + (1 - \alpha) \times \Delta H_2 \quad (9)$$

где  $E_{1,2,3}$  – энергии активации первой, второй и третьей стадий процесса с участием катализатора,  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  – теплоты хемосорбции исходного вещества  $H_2S_{ads.}$  и продуктов реакции  $S_{ads.} + H_2O_{ads.}$ ,  $\alpha$  – коэффициенты для соответствующей реакции (5) и катализатора.

Согласно правилу Бронстеда-Полянши, энергия активации первой стадии будет уменьшаться на величину теплоты хемосорбции сероводорода  $\Delta H_1$ , а энергия активации второй стадии должна увеличиваться на величину теплоты хемосорбции исходного вещества  $H_2S$  за счет образовавшихся связей адсорбированного  $H_2S$  с катализатором и уменьшаться с увеличением теплоты хемосорбции продуктов реакции  $S_{ads.} + H_2O_{ads.}$ . Энергия третьей стадии будет возрастать с увеличением теплоты

хемосорбции продуктов. Поэтому в соответствии с первой реакцией скорость сорбции сероводорода можно выразить уравнением:

$$v_1 = K_{01} \exp\left(-\frac{E_{01} - \alpha\Delta H_1}{RT}\right) (1 - \theta_1 - \theta_2) = k_1 \exp\left(\frac{\alpha\Delta H_1}{RT}\right) (1 - \theta_1 - \theta_2) \quad (10)$$

а скорость химической реакции выражается уравнением (11):

$$v_2 = K_{02} \exp\left(-\frac{E_{02} - (1 - \alpha)\Delta H_1 - \alpha\Delta H_2}{RT}\right) \theta_1 = k_2 \exp\left(\frac{\alpha\Delta H_2 - (1 - \alpha)\Delta H_1}{RT}\right) \theta_1 \quad (11)$$

и, таким образом, скорость десорбции сероводорода выражается уравнением (12):

$$v_3 = K_{03} \exp\left(-\frac{E_{03} - (1 - \alpha)\Delta H_2}{RT}\right) \theta_2 = k_3 \exp\left(\frac{(1 - \alpha)\Delta H_2}{RT}\right) \theta_2 \quad (12)$$

где  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – участки поверхности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , занятые хемосорбционными компонентами  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}_{\text{ads}}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ ;  $K_{01}$ ,  $K_{02}$ ,  $K_{03}$  – константы скорости первой, второй и третьей стадий процесса;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  – коэффициенты, не зависящие от теплоты хемосорбции  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}_{\text{ads}}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ .

Система будет оставаться в стационарном состоянии, если некоторые ее основные характеристики не меняются со временем или если скорость образования какого-либо компонента системы равна скорости его распада.

При достижении стационарного состояния процесса сорбции сероводорода общая скорость системы будет равна скорости каждой из сопряженных стадий:

$$v = v_1 = v_2 = v_3 = k_1 \exp\left(\frac{\alpha\Delta H_1}{RT}\right) (1 - \theta_1 - \theta_2) = k_2 \exp\left(\frac{\alpha\Delta H_2 - (1 - \alpha)\Delta H_1}{RT}\right) \theta_1 = k_3 \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)\Delta H_2}{RT}\right) \theta_2 \quad (13)$$

из равенства которых находим значения  $\theta_2$  и  $\theta_1$  по уравнениям (14) и (15):

$$\theta_2 = \theta_1 \frac{k_2}{k_3} \exp\left(\frac{\Delta H_2 - (1 - \alpha)\Delta H_1}{RT}\right) \quad (14)$$

$$\theta_1 = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \exp\left(\frac{\alpha\Delta H_2 - \Delta H_1}{RT}\right) + \frac{k_2}{k_3} \exp\left(\frac{\Delta H_2 - (1 - \alpha)\Delta H_1}{RT}\right)} \quad (15)$$

и выражаем общую скорость процесса:

$$v = \frac{k_2 \exp\left(\frac{\alpha\Delta H_2 - (1 - \alpha)\Delta H_1}{RT}\right)}{1 + \frac{k_2}{k_1} \exp\left(\frac{\alpha\Delta H_2 - \Delta H_1}{RT}\right) + \frac{k_2}{k_3} \exp\left(\frac{\Delta H_2 - (1 - \alpha)\Delta H_1}{RT}\right)}. \quad (16)$$

Из условий  $\frac{dv}{d\Delta H_1} = 0$  при  $\Delta H_2 = \text{const}$  и  $\frac{dv}{d\Delta H_2} = 0$  при  $\Delta H_1 = \text{const}$  находим решения этого уравнения: и

$$\Delta H_1 = RT \ln\left(\frac{k_2}{k_1} \frac{\alpha}{1 - \alpha}\right) + \alpha\Delta H_2 \text{ and } \Delta H_2 = RT \ln\left(\frac{k_3}{k_2} \frac{\alpha}{1 - \alpha}\right) + (1 - \alpha)\Delta H_1,$$

подстановка которых в уравнения (14) и (15) позволяет получить выражения для сечения поверхности катализатора  $\theta_2$  и  $\theta_1$ , оптимально покрытой хемосорбированными веществами:

$$\theta_1 = \frac{\alpha(1 - \alpha)}{1 - \alpha - \alpha^2} \text{ and } \theta_2 = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha - \alpha^2}, \quad (17)$$

Если предположить, что на свободной поверхности катализатора равномерно распределены  $\text{H}_2\text{S}_{\text{ads}}$ ,  $\text{S}_{\text{ads}}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ , то значения  $\theta_2$  и  $\theta_1$  равны, что наблюдается при  $\alpha = 0,5$  и соответствует максимальной скорости каталитической реакции. Для оценки степени равномерности распределения реагентов и продуктов реакции на поверхности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  была измерена теплота сорбции сероводорода

на поверхности железомарганцевой руды. Значение теплоты процесса сорбции составило:  $\Delta H = -69,44 \pm 1,39$  кДж/моль.

Если расчетную энергию активации сорбции на образцах руды принять за суммарное значение энергий активации стадии хемосорбции, стадии химического превращения и стадии десорбции, то можно оценить степень покрытия поверхности оксида железа (III) хемосорбированными веществами. Согласно расчетам по формулам (6) и (17), значения степени покрытия составили:  $\theta_1 = 0,23$  и  $\theta_2 = 0,07$ . При этих значениях было оценено отношение констант скорости физической сорбции и химической реакции  $\frac{k_1}{k_2}$ , которое составило  $1,25 \times 10^{-14}$ , что характеризует хемосорбцию (окислительно-восстановительную реакцию) как лимитирующую стадию процесса. Роль  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  как катализатора заключается в наличии электронной проводимости, обусловленной существованием элемента в двух различных валентных состояниях, в эквивалентных положениях кристаллической решетки, и возможностью обмена электронами между ионами железа (2+) и (3+). Общий механизм действия катализатора в реакциях окисления заключается в упрощении электронных переходов в реагирующих молекулах за счет собственных электронов. Процесс начинается с взаимодействия электронов твердого тела с реагирующими молекулами сероводорода, что приводит к деформации адсорбированной молекулы и ослаблению внутримолекулярных связей.

Каталитическое окисление сероводорода представляет интерес, прежде всего, как эффективный метод очистки от него промышленных газовых выбросов. Кроме того, изучение этого процесса важно для развития теории селективного действия катализаторов, поскольку при окислении сероводорода возможно образование трех серосодержащих продуктов: S,  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ . Использование для очистки серосодержащих газов ферромарганцевых материалов, для чего в данной работе использовалась нерафинированная железомарганцевая руда, позволяет исключить любые потери  $\text{H}_2\text{S}$  и обеспечить безотходность процесса. Адсорбированная сера восстанавливается при переработке руды в соединения железа и марганца. Метод, основанный на селективном каталитическом окислении сероводорода из углеводородных и металлургических промышленных газов, делает ненужными предварительную очистку газа от сероводорода, его концентрирование и окисление до сернистого ангидрида. Использование оксидов марганца и железа (III) имеет технологическое преимущество перед применяемыми в настоящее время оксидами титана и алюминия, требующими постоянного состава и высокой удельной поверхности: процесс окисления  $\text{H}_2\text{S}$  оксидом марганца характеризуется одностадийностью и непрерывностью, в отличие от известного метода Клауса, и мягкими температурными условиями процесса.

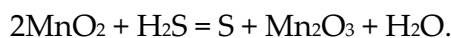
Полученные количественные закономерности процесса прямого каталитического окисления сероводорода позволили оценить вклад физико-химической сорбции в основной процесс образования элементной серы. Математическое описание процесса десорбции, учитывающее сопряженные стадии сорбции и десорбции всех участников процесса окисления сероводорода, основанное на теории Бронстеда-Поляни, может быть использовано для описания любых каталитических процессов с целью определения каталитической активности катализатора и доли его активной поверхности. Предвидение каталитического действия – важнейшая задача теории катализа.

#### 4. Выводы

В работе определены кинетические особенности процесса сорбции сероводорода, обладающего восстановительными свойствами на неорганическом природном железомарганцевом материале, содержащем кристаллические фазы  $\text{FeO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ , таканелит  $(\text{Mn,Ca})\text{Mn}_4\text{O}_9 \times 3\text{H}_2\text{O}$  и кварцевый  $\text{SiO}_2$ . Показана принципиальная возможность эффективного процесса очистки газа от сероводорода с использованием неорганических материалов с окислительными свойствами на основе оксидов железа и марганца.

Выявлено каталитическое влияние присутствия оксида железа (III) в образцах ферромарганца на процесс сорбции сероводорода. Рассчитаны значения энергии активации сорбции  $\text{H}_2\text{S}$  образцами руды и модельными образцами, имитирующими состав ферромарганцевого материала без содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которые составили  $3,9 \pm 0,2$  и  $18,6 \pm 0,9$  кДж/моль. Присутствие  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  увеличивает степень компенсации энергии антисвязывающих связей на энергию образующихся.

Хроматографическим методом определено отсутствие оксидов серы (IV) и (IV) в газовой смеси после сорбции и появление элементарной серы в твердых образцах. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о появлении новой гидратированной кристаллической фазы  $Mn_2O_3 \times 2H_2O$ , отсутствующей в исходных образцах. Исходя из анализа продуктов сорбции сероводорода, процесс выражается химической окислительно-восстановительной реакцией:



Согласно полученным результатам, измеренная теплота процесса сорбции  $H_2S$  составила  $\Delta H = -69,44 \pm 1,39$  кДж/моль, и установлена лимитирующая стадия, которая представляет собой химическую реакцию. Оценена степень распределения сероводорода и продуктов реакции на поверхности  $Fe_3O_4$ . Выявлена неравномерная степень покрытия поверхности катализатора компонентами химической реакции: участок  $\theta_1$ , занятый исходным хемосорбционным компонентом  $H_2S$ , составил 0,23, а участок продуктов реакции хемосорбции  $S_{ads} H_2O_{ads}$  – всего 0,07. Оптимальная или максимальная скорость процесса сорбции сероводорода соответствует равенству степеней покрытия  $\theta_1$  и  $\theta_2$ , что может быть достигнуто путем изменения структуры катализатора, создания оптимального размера и формы его зерен.

Таким образом, установленные особенности каталитического процесса сорбции  $H_2S$  железомарганцевыми материалами способствуют разработке оптимального катализатора для проведения каталитических реакций в промышленных отложениях.

**Вклад авторов:** концептуализация, О.С. и Е.С.; методология, М.Р.; программное обеспечение, В.Б.; валидация, М.Р. и О.С.; формальный анализ, Е.С.; исследование, В.Б. и А.Ф.; ресурсы, О.С. и М.Р.; курирование данных, О.С. и Е.С.; написание – подготовка оригинального проекта, О.С. и М.Р.; написание-первоначальная подготовка проекта, А.Ф.; рецензирование и редактирование, А.Ф.; визуализация, В.Б. и А.Ф.; руководство, М.Р.; администрирование проекта, О.С.; получение финансирования, О.С. Все авторы прочитали и согласились с опубликованной версией рукописи.

**Финансирование:** данное исследование не получало внешнего финансирования.

**Заявление Совета по институциональному надзору:** не применимо.

**Заявление об информированном согласии:** не применимо.

**Заявление о доступности данных:** данные содержатся в статье.

**Благодарности:** исследование выполнено с привлечением лабораторной базы Центра коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета. Авторы выражают благодарность и признательность сотрудникам кафедр металлургии и физической химии Санкт-Петербургского горного университета за **внимание, помощь и поддержку на разных этапах написания статьи.**

**Конфликты интересов:** авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Glazev, M.; Bazhin, V. Environmental technologies in the production of metallurgical silicon. In Scientific and Practical Studies of Raw Material Issues; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2019; pp. 114–119, ISBN 9780367861537.
2. Bykova, M.V.; Pashkevich, M.A. Engineering and ecological survey of oil-contaminated soils in industrial areas and efficient way to reduce the negative impact. In Scientific and Practical Studies of Raw Material Issues; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2019; pp. 135–142, ISBN 9780367861537.
3. Dubovikov, O.A.; Brichkin, V.N.; Ris, A.D.; Sundurov, A.V. Thermochemical activation of hydrated aluminosilicates and its importance for alumina production. Non-Ferrous Met. 2018, 45, 10–15. <http://doi.org/10.17580/nfm.2018.02.02>
4. Taranina, O.A.; Burkat, V.S.; Volkodaeva, M.V. Analysis of the Concentration of Gas-Phase and Solid-Phase Polyaromatic Hydrocarbons in Industrial Emissions from Aluminum Production. Metallurgist 2020, 63, 1227–1236. <http://doi.org/10.1007/s11015-020-00945-6>
5. Lebedev, A.B.; Utkov, V.A.; Khalifa, A.A. Sintered sorbent utilization for  $H_2S$  removal from industrial flue gas in the process of smelter slag granulation. J. Min. Inst. 2019, 237, 292–297. <http://doi.org/10.31897/pmi.2019.3.292>
6. Shcherbakova, N.; Khaikin, M. City as an Object of Ecological and Economic Researches: The Example of Russian Cities. IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 2019, 272, 032119. <http://doi.org/10.1088/1755-1315/272/3/032119>
7. Kovshov, S.V.; Skamyin, A.N. Treatment of agricultural wastes with biogas–vermitechnology. Environ. Earth Sci. 2017, 76, 660. <http://doi.org/10.1007/s12665-017-7018-6>
8. Sulimova, M.A. About the interchangeability of iron-manganese nodules of the Pacific and the Baltic Sea. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020, 919, 062039. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/919/6/062039>
9. Zhuravskiy, S.V.; Kalenyuk, A.A.; Kartel, N.T.; Tarasenko, Y.A.; Zaitsev, Y.P.; Ivanenko, I.N. Okislitel'naya sorbtsiya serovodoroda na modifitsirovannykh aktivnykh uglyakh. Poverkhnost 2014, 6, 68–82.
10. Lau, L.C.; MohamadNor, N.; Lee, K.T.; Mohamed, A.R. Adsorption Isotherm, Kinetic, Thermodynamic and Breakthrough Curve Models of  $H_2S$  Removal Using  $CeO_2/NaOH/PSAC$ . Int. J. Petrochemical Sci. Eng. 2016, 1, 36–44. <http://doi.org/10.15406/ipcse.2016.01.00009>

11. Aslam, Z.; Hussein, I.A.; Shawabkeh, R.A.; Parvez, M.A.; Ahmad, W.; Ihsanullah. Adsorption kinetics and modeling of H<sub>2</sub>S by treated waste oil fly ash. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 2019, 69, 246–257. <http://doi.org/10.1080/10962247.2018.1536004>, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30325269>
12. Hong, Y.S.; Zhang, Z.F.; Cai, Z.P.; Zhao, X.H.; Liu, B.S. Deactivation Kinetics Model of H<sub>2</sub>S Removal over Mesoporous LaFeO<sub>3</sub>/MCM-41 Sorbent during Hot Coal Gas Desulfurization. *Energy Fuels* 2014, 28, 6012–6018. <http://doi.org/10.1021/ef5008825>
13. Sharikov, Y.V.; Sharikov, F.Y.; Titov, O.V. Application of heat-flow calorimetry for developing mathematical models of reactor processes. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016, 50, 225–230. <http://doi.org/10.1134/S004057951602010X>
14. Bolotov, V.A.; Cheremisina, O.V.; Ponomareva, M.A.; Alferova, D.A. Prospects for the Use of the Sorbent for Purification of Gases from Sulfur-Containing Components on the Basis of Manganese Ore. *Key Eng. Mater.* 2020, 836, 13–18. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.836.13>
15. Kadirova, Z.C.; Katsumata, K.; Isobe, T.; Matsushita, N.; Nakajima, A.; Okada, K. Adsorption and photodegradation of methylene blue by iron oxide impregnated on granular activated carbons in an oxalate solution. *Appl. Surf. Sci.* 2013, 284, 72–79. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.014>
16. Zhang, X.; Dou, G.; Wang, Z.; Li, L.; Wang, Y.; Wang, H.; Hao, Z. Selective catalytic oxidation of H<sub>2</sub>S over iron oxide supported on alumina-intercalated Laponite clay catalysts. *J. Hazard. Mater.* 2013, 260, 104–111. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.008>, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23747468>