

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СОРБЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК ТЭС ДЛЯ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ ГАЗООБРАЗНОГО ТОПЛИВА¹

© 2024 г. А. А. Филимонова^а, А. Ю. Власова^а, *, А. Р. Гиззатуллин^а, Н. Д. Чичирова^а

^аКазанский государственный энергетический университет, Красносельская ул., д. 51, г. Казань, 420066 Россия

*e-mail: vlasovaay@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Разработка составов сорбентов из промышленных отходов – перспективный и экономически целесообразный метод решения экологических задач. Предприятия энергетического сектора испытывают острую необходимость в создании новых экологичных и недорогих сорбентов для десульфуризации газообразного топлива. Благодаря очистке топлива от сернистых соединений снижается коррозионная агрессивность, что позволяет увеличить сроки эксплуатации оборудования, а также уменьшить отложения сульфидов на поверхностях энергетических установок. На основании обзора литературных источников были выделены наиболее важные разработки по сорбентам, состоящим из отходов производства. Для удаления соединений серы из топлива наибольший интерес представляют отходы водоподготовительной установки (ВПУ) ТЭС – шламовые воды. Они имеют сложный состав, который напрямую зависит от качества исходной воды и технологии очистки. Шламовые воды образуются на предварительной стадии очистки природной воды от взвешенных веществ путем добавления коагулянтов, флокулянтов и иных химических реагентов, предусмотренных технологическим регламентом. В настоящей работе представлен состав адсорбента, произведенного из шлама ВПУ одной из Казанских ТЭС, для десульфуризации газообразного топлива. Для данного сорбента в лабораторных условиях были определены эффективность поглощения сернистых соединений и прочностные характеристики подготовленного формованного сорбента. Также предложен новый метод индикации степени снижения эффективности поглощения адсорбента с применением сорбента-индикатора. Контролировать уровень сернистых соединений в очищенном газе с помощью автоматических датчиков очень сложно ввиду высокой погрешности измерений, поэтому результат получается неточным. Авторами предложен индикаторный состав сорбента, который улавливает неадсорбированные сернистые соединения с проявлением окраски от светло-желтой до насыщенно-желтой. Описан способ использования этого индикаторного сорбента, приведены экспериментальные данные по его способности поглощать соединения серы.

Ключевые слова: отходы водоподготовки, карбонат кальция, адсорбция, адсорбент, соединения серы, сорбент-индикатор, газообразное топливо, эффективность поглощения, коррозионные процессы, снижение сорбционной способности

DOI: 10.56304/S004036362470022X

Ежегодно в результате бытовой, сельскохозяйственной и промышленной деятельности человека по всему миру образуется большое количество твердых, жидких и газообразных отходов, общая масса которых составляет миллионы тонн. Необходимы эффективный контроль за формированием, захоронением и утилизацией таких отходов и управление этими процессами на уровне государства в целях предотвращения негативных по-

следствий для экологии и здоровья человека. В то же время по всему миру ежедневно сжигается огромное количество угля, нефти и природного газа для выработки тепловой и электрической энергии. Потребление ископаемых видов топлива не только истощает ограниченные природные ресурсы, но и является основным источником загрязнения окружающей среды. Поэтому академическое сообщество продолжает активно искать альтернативные возобновляемые источники энергии, а также экологически безопасные способы утилизации отходов. Решение этих двух проблем возможно путем разработки и внедрения

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки “Изучение процессов в гибридной энергетической установке топливный элемент – газовая турбина” (шифр проекта FZSW-2022-0001).

технологий, позволяющих использовать отходы в циклах производства чистой энергии [1].

Утилизацию отходов с помощью технологий, не загрязняющих окружающую среду, для достижения устойчивого развития общества можно отнести к приоритетным направлениям развития науки и техники в России и мире.

Интерес к применению газообразных отходов нефтепереработки в качестве топлива в значительной степени обусловлен высоким содержанием метана и других углеводородов, водорода, высокой теплотворной способностью, непрерывностью производства, относительно низкой стоимостью сырья, повышением ресурсного потенциала (вследствие роста спроса на топливо и увеличения численности населения) и необходимостью улучшения экологии и технологии переработки отходов [2].

Важно отметить, что для использования газообразных отходов в качестве топлива требуется их предварительная очистка от сернистых соединений [3–7]. Это связано с тем, что данные соединения усиливают коррозионные процессы и способствуют образованию отложений на поверхностях энергетического оборудования. Кроме того, при сжигании возникают сернистые оксиды (SO_x), которые негативно влияют на окружающую среду.

Эффективным методом очистки является сорбционная технология [8]. Разработка доступных и селективных адсорбентов для удаления сернистых соединений из газообразных топлив остается актуальной и важной областью исследований. Химические характеристики процесса: состав материала, начальная концентрация серы, количество используемого адсорбента, а также физические характеристики и параметры процесса, такие как пористость, прочность, время контакта между адсорбатом и адсорбентом и рабочая температура, — оказывают существенное влияние на эффективность процесса десульфуризации [9].

В настоящей работе авторами представлен адсорбент на основе отходов энергетического производства — обезвоженного шлама для десульфуризации альтернативных видов газообразного топлива (газообразных отходов нефтепроизводства, промышленности, биологических, сельскохозяйственных и других отходов). В лабораторных условиях созданный состав адсорбента был апробирован, выявлены его основные физические свойства и подтверждена эффективность улавливания сернистых соединений. Предложен индикаторный состав для определения степени снижения поглощающей способности применяемого сорбента на основе экологичного и дешевого материала карбоната кальция, а также способ его применения. Использование сорбентов, изготовленных из природных материалов и отходов предприятий топливно-энергетического сектора, зна-

чительно удешевляет конечный продукт и делает производство электроэнергии более безопасным.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Присутствующие в топливе сернистые соединения токсичны и крайне опасны для окружающей среды и оборудования. Существует несколько возможных способов уменьшить содержание серы в топливном газе или смягчить ее воздействие на оборудование. В первую очередь, это включение в процесс стадии десульфуризации (к действующей установке подготовки газообразного топлива) для удаления сернистых веществ из топливного газа перед его отправкой в энергетическую установку. Наиболее перспективный метод — использование адсорбента [10]. Главные преимущества этого метода — технологическая простота и умеренные затраты на закупку сорбента.

На сегодняшний день в литературных источниках встречаются описания сорбентов, полученных на основе отходов, а утилизация отходов — шаг к созданию производств с замкнутым циклом. Автор [11] предложил способ получения сорбента для очистки отходящих газов из отходов производства известкового молока. Метод базируется на выделении пастообразной массы (CaO , не прореагировавшего с водой) с последующей промывкой ацетоном при соотношении 1 : 1. Далее промытую массу отправляют на ультрафильтрацию, которая сопровождается выделением пермеата. Затем раствор проходит этап сушки воздухом при температуре 110–130°C. Согласно экспериментальным данным, сорбент хорошо улавливает оксиды и тяжелые металлы, но его способность поглощать серосодержащие компоненты очень низкая. Этот адсорбент регенерируется при высоких температурах (450–550°C) в течение 2 ч.

Авторы [12] разработали сорбент для очистки нефтяных газовых фракций от сероводорода. Сорбент включает в себя оксиды железа и марганца, которые были получены как отходы ВПУ, а также горелик (песчано-глинистые образования, продукт пожаров в угольных шахтах). Эти оксиды представляют собой оксогидроксиды, которые образуются в результате аэрации подземных вод, содержащих соли этих металлов. Затем эти оксогидроксиды отделяются фильтрованием. В качестве фильтрующего материала выбирают горелик, который на станции водоподготовки сушат при температуре 25–100°C и используют в качестве сорбента сероводорода. Данное изобретение носит локальный характер и применимо только для конкретной местности вследствие особенностей состава сорбента. Промышленное производство этого сорбента невозможно в связи с недостаточным объемом природных ресурсов и дорогой логистикой.

Перспективное направление в утилизации отходов ТЭС – переработка шламовых вод ВПУ. На предварительной стадии очистки воду из поверхностного источника обрабатывают химическими реагентами – коагулянтом и флокулянтом. Обычно в качестве коагулянта используют алюмосодержащие и/или железосодержащие реагенты: сульфат алюминия, оксихлорид алюминия, сульфат железа и хлорид железа. В процессе очистки образуется хлопьевидный твердый осадок, который скапливается в конической части осветлительного оборудования. Этот осадок представляет собой смесь карбоната кальция (около 80%), гидроксида магния (15%) и гидроксида железа/алюминия (2%), оставшаяся часть состоит из оксида кремния и органических взвешенных веществ [13].

В [14] представлены качественный и количественный составы шлама системы водоподготовки, работающей по схеме известкования с коагуляцией сульфатом железа, а также его некоторые сорбционные характеристики по сернистым соединениям [14]. Состав шлама напрямую зависит от качественных характеристик природной воды, способа ее очистки и применяемых для этого реагентов. Для сохранения высоких сорбционных характеристик шлама водоподготовки важно придерживаться определенного соотношения между компонентами в его составе. Увеличение или уменьшение содержания того или иного компонента может привести к ухудшению прочностных характеристик и невозможности изготовить сформированный сорбент.

Также среди адсорбентов, применяемых в промышленности, широкую популярность приобрели сорбенты, которые являются отходами добычи и обработки слюдястых кварцитов, монтмориллонитовых глин, модифицированных гуминовыми соединениями, полученных путем экстракции отходов добычи бурого угля. Эти сорбенты содержат большое количество (около 60%) оксида кремния в сочетании с монтмориллонитовыми глинами [15].

Использование отходов, образующихся в большом объеме, – перспективное направление как с экономической, так и с экологической точки зрения [16, 17]. На угольных электростанциях после сжигания топлива остается немалое количество негорючих минеральных примесей, которые складировать на золошлакоотвалах. Авторы [18] предложили применять эти отходы для очистки газовых сред. Для увеличения сорбционной способности зольные отходы подвергали кристаллизации в щелочном водном растворе при температуре окружающей среды. Такой сорбент возможно использовать для очистки газовых потоков, преимущественно от углекислого газа и воды.

Наряду с разработкой методов сорбции сероводорода из топливных газов важной задачей

представляются индикация наличия серы в топливном газе и определение степени загрязненности сорбента ее соединениями. Определить наличие сероводорода можно аппаратными методами с применением поточных анализаторов, позволяющих осуществлять быстрый контроль за содержанием соединений серы в газе, но имеющих низкие точность и чувствительность. Другим способом определения является хроматографический анализ в условиях лаборатории, для проведения которого требуются сбор газа и наличие газового хроматографа. К методам качественного/полуколичественного анализа причисляют химическую индикацию с использованием химических веществ, цвет которых изменяется при контакте с серой [19–21]. Такой способ позволяет осуществить быструю оценку наличия соединений серы в газообразных отходах, экономически выгодную и весьма точную.

Применение разработанного сорбента на основе шламовых отходов направлено на десульфуризацию газообразного топлива. Для простоты и легкости определения степени утраты сорбционной емкости сорбента авторами статьи предложен индикаторный сорбент и описан способ его использования.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ЕГО РЕЗУЛЬТАТОВ

Для апробирования приготовленных составов сорбентов в лабораторных условиях была разработана и собрана специальная установка. Она включала в себя источник газа, который поступал в адсорбер для десульфуризации, а на выходе из адсорбера был размещен приемник с поглощающим раствором (рис. 1). В качестве источника газа использовали химическую реакцию взаимодействия сульфида натрия с соляной кислотой и продувку выделяющегося сероводорода азотом с итоговой концентрацией H_2S , равной 1 ± 0.05 г/м³. Количественное определение неадсорбированных сернистых соединений проводилось фотометрическим методом по ГОСТ 22387.2–2021 [22]. Критерием завершения процесса сорбции являлось спектрофотометрическое обнаружение сульфидов в поглощающем растворе после адсорбера. Эффективность адсорбции оценивалась количественным методом по массе сернистых соединений M_k до адсорбента и после него. Эффективность адсорбции η , %, можно выразить формулой

$$\eta = \frac{M_a}{M_H} \times 100\%, \quad (1)$$

где M_a – количество сорбированного H_2S (табл. 1), мкг; M_H = 218 мкг – исходное количество H_2S .

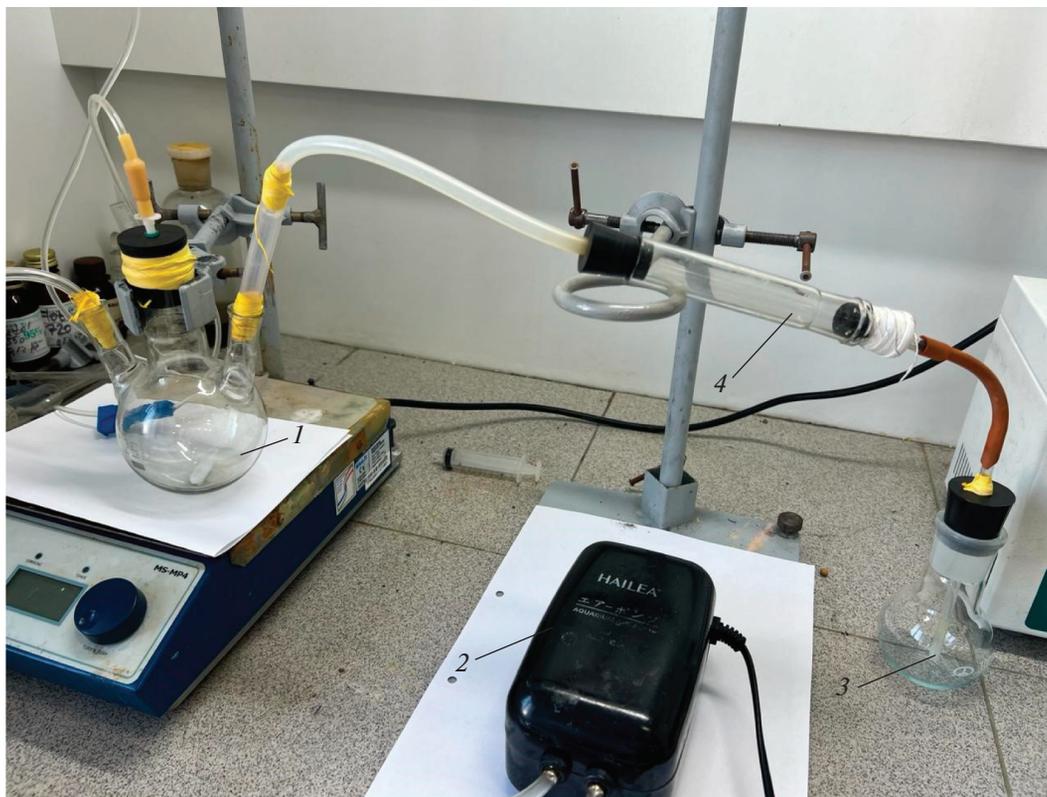


Рис. 1. Лабораторная установка.
1 – колба для проведения реакции; 2 – компрессор; 3 – колба с поглотительным раствором; 4 – адсорбер

Чтобы провести сравнительный анализ испытуемых сорбентов, рассчитали их насыпную плотность, г/см³:

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

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

Помимо этого вычисляли удельную сорбционную емкость H₂S, мкг /см²:

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

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность образцов, см²/г.

Значение $S_{\text{уд}}$ рассчитывали, исходя из результатов экспериментальных исследований на лабораторной установке по методу фильтрации газа

через образец с использованием уравнения Козе-ни – Кармана.

Прочностные характеристики адсорбентов определяли с помощью машины Shimadzu AG-50kNX, которая позволяет проводить испытание на растяжение и сжатие с построением деформационных кривых. Для расчета предела прочности при сжатии применялись следующие формулы:

предел прочности отдельной гранулы адсорбента

$$\sigma_o = \frac{P_{\text{max}}}{S_{o1}}, \quad (4)$$

где P_{max} – максимальная сила, выдерживаемая отдельной гранулой адсорбента до разрушения, Н; S_{o1} – площадь контакта отдельной гранулы адсорбента, мм²;

Таблица 1. Характеристики исследуемых адсорбентов ($M_n = 218$ мкг)

Адсорбент	M_k , мкг	M_a , мкг	η , %	$m_{\text{адс}}$, г	ρ , г/см ³	$S_{\text{уд}}$, см ² /г	a_s , мкг/см ²
Уголь древесный БАУ-А	51	167	76.6	6.4	0.2	9.8	2.66
Адсорбент из шлама	41	177	81.2	21.2	0.7	2.9	2.88
Сорбент-индикатор	2	216	99.1	2.7	0.2	8.8	9.09

предел прочности загруженного в кювету адсорбента

$$\sigma_{\text{нас}} = \frac{P_p}{S_{o2}}, \quad (5)$$

где P_p – максимальная сила, приложенная испытательной машиной и действующая на находящийся в кювете адсорбент до его разрушения (поскольку вес адсорбента по сравнению с усилием, развиваемым прессом, ничтожно мал, он в расчетах не учитывался), Н; S_{o2} – площадь контакта поверхности пресса с загруженным в кювету адсорбентом, мм².

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления адсорбента был использован обезвоженный шлак ВПУ одной из Казанских ТЭЦ. Он представлял собой рассыпчатый материал, сложно поддающийся формовке, поэтому для повышения пластичности к девяти частям шлака добавляли одну часть карбоната кальция. Состав разводили водой и перемешивали до образования однородной густой массы, которую распределяли по силиконовой форме и затем высушивали при температуре 105°C (рис. 2). Размер полученных гранул составил 4–5 мм.

В шламе водоподготовки, помимо карбоната кальция и гидроксидов Mg, Fe и Al, содержатся ионы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , он обладает щелочными свойствами, поэтому может вступать в реакцию с сероводородом и оксидами серы с образованием труднорастворимых сульфидов и сульфатов. Кроме того, присутствующие в шламе соединения на основе железа и других металлов при взаимодействии с H_2S образуют соединения черной окраски, что позволяет использовать шлак в качестве адсорбента-индикатора (рис. 3).

Результаты изучения сорбционной способности сорбента по отношению к H_2S представлены в табл. 1 (в виде характеристик исследуемых адсорбентов).

При проведении исследований было установлено, что разработанный адсорбент можно регенерировать 4%-ным раствором щелочи до полного восстановления сорбционных свойств.

Также был разработан состав сорбента-индикатора – смесь карбоната кальция и уксусно-кислого кадмия (в соотношении 93 : 7), из которой можно формовать гранулы сферической формы диаметром 4 мм. Готовый продукт представляет собой твердый пористый материал (рис. 4). При “проскоке” соединений серы через адсорбер, например в случае повышенного содержания сероводорода в газах, поступающих с нефтепере-



Рис. 2. Внешний вид адсорбента на основе шлама водоподготовки



Рис. 3. Внешний вид адсорбента на основе шлама после взаимодействия с сернистыми соединениями

работки, сорбент-индикатор меняет цвет со светло-серого на насыщенно-желтый, что свидетельствует о необходимости замены загрузки адсорбера (рис. 5). Загрузка твердого сорбента-



Рис. 4. Внешний вид сорбента-индикатора

индикатора сернистых соединений осуществляется после основного адсорбента и является индикаторно-сорбционным слоем, который составляет 1–5% общего объема адсорбента.

При насыщенно-желтой окраске требуется замена как основного сорбента, так и сорбента-индикатора. К недостаткам последнего можно отнести невозможность его регенерации. Однако достоинство данного состава – дополнительная сорбционная способность по отношению к сернистым соединениям, что, в свою очередь, позволяет уловить “проскочившие” сернистые соединения. Адсорбционная способность к сероводороду сорбента-индикатора приведена в табл. 1.

На рис. 6 показаны результаты опытных исследований прочностных характеристик образцов разработанных сорбентов. Эти же характери-

стики, полученные на основе экспериментальных данных, представлены в табл. 2.

Согласно проведенным экспериментам, созданные составы сравнимы по прочностным характеристикам с эталонными адсорбентами, например углем марки БАУ.

По результатам проведенных исследовательских работ составлены рекомендации по использованию предлагаемых адсорбентов. В качестве основного слоя в адсорбер засыпается адсорбент из шлама, а сорбент-индикатор укладывается тонким слоем в выходной части адсорбера. Сорбент из шлама ввиду своей невысокой стоимости будет выступать в качестве главного действующего компонента, удаляющего максимальное количество соединений серы из пропускаемого газа. Сорбент-индикатор позволяет судить о степени насыщения основного слоя адсорбента и необходимости его замены. Несмотря на то что сорбент из шлама обладает возможностью изменять свой цвет с коричневого на черный при насыщении соединениями серы, окраска его не столь интенсивна и ее перемены могут остаться незамеченными. Кроме того, адсорбент из шлама при поглощении органических веществ может приобретать черную окраску, что будет мешать индикации.

Стоимость адсорбционной очистки будет складываться из затрат на закупку карбоната кальция и уксусно-кислого кадмия. В среднем в газообразных отходах нефтехимических предприятий содержится 634 мг/м³ сернистых соединений. Согласно составленным рекомендациям, в 10 г засыпки содержатся следующие компоненты, %:

Шлам ВПУ	85.50
Карбонат кальция	14.15
Кадмий уксусно-кислый двухводный	0.35

Такой образец улавливает 200 мг сероводорода.



Рис. 5. Изменение окраски сорбента-индикатора при контакте с сернистыми соединениями

Таблица 2. Результаты расчета прочностных характеристик адсорбентов

Адсорбент	Масса образца, г	Масса гранулы, г	S_{o1} , мм ²	S_{o2} , мм ²	P_{max} , Н	P_p , Н	σ_o , МПа	$\sigma_{нс}$, МПа
Адсорбент из шлама	35.30	0.28	17.68	731.6	7.18	7557	0.41	10.3
Сорбент-индикатор	13.52	0.43	51.15	641.5	205.60	6071	4.02	9.5
Уголь древесный БАУ	36.69	0.31	42.00	617.7	57.55	5846	1.37	9.5

Таким образом, для очистки 1 м³ газовых отходов нефтепереработки требуется 4.49 г карбоната кальция и 0.11 г уксусно-кислого кадмия двухводного. Соответственно, эксплуатационные затраты на очистку от сернистых соединений отходящего газа нефтепереработки составят 0.22 руб/м³.

ВЫВОДЫ

1. Шлам ВПУ ТЭЦ – перспективное сырье для изготовления сорбентов. На основе высушенного шлама ТЭЦ (г. Казань) был получен адсорбент, который показал высокую (до 81%) эффективность адсорбционной очистки природного газа от H₂S, что превышает аналогичный показатель эталонного образца адсорбента – угля древесного марки БАУ-А (примерно 76%). Установлено, что регенерация сорбента возможна при его обработке 4%-ным раствором щелочи (например, NaOH). Из-за присутствия в составе шлама соединений железа и других металлов адсорбент при контакте с соединениями серы (H₂S) меняет цвет (чернеет), что можно использовать как показатель утраты сорбционной емкости материала.

2. Авторами рекомендовано применять адсорбент из шлама совместно с сорбентом-индикатором

на основе смеси карбоната кальция и уксусно-кислого кадмия, который меняет свой цвет на насыщенно-желтый при контакте с соединениями серы. Эффективность адсорбции (степень очистки) предложенного сорбента-индикатора превышает 99%, при этом его адсорбционная емкость по H₂S равна приблизительно 8% массы адсорбента. Основной недостаток сорбента-индикатора – невозможность его регенерации, что обуславливает необходимость его замены после утраты сорбционной емкости. Рекомендуемая масса засыпки сорбента-индикатора должна составлять не более 5% общей массы сорбентов.

3. В лабораторных условиях определены эксплуатационные свойства предложенных сорбентов: удельная поверхность адсорбента из шлама составила 2.9 см²/г, сорбента-индикатора – 8.8 см²/г, предел прочности на сжатие адсорбента из шлама равен 10.3 МПа, а сорбента-индикатора – 9.5 МПа. Эти значения соответствуют показателям эталонного образца адсорбента (а в некоторых случаях превосходят их).

4. По результатам исследования предложен качественный и количественный состав загрузки адсорбента для удаления соединений серы. Он изготовлен из отходов ВПУ ТЭС и доступных химических реагентов, является экологически безопасным веществом и дает возможность визуально определить, необходима ли замена адсорбента.

5. Предварительные экономические расчеты показали, что затраты на исходное сырье при использовании такого адсорбента составят около 0.22 руб/м³ газового отхода нефтехимического предприятия, что предопределяет экономическую целесообразность применения этого адсорбента.

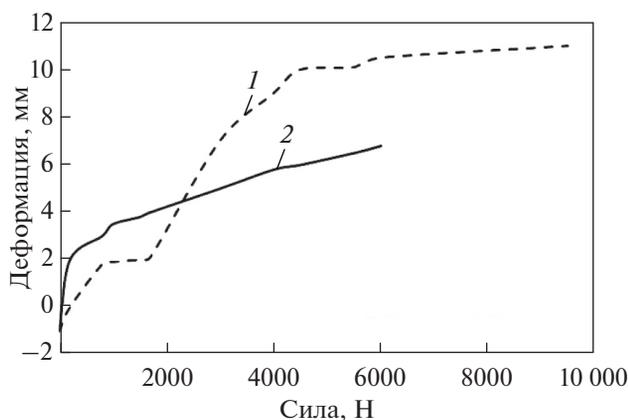


Рис. 6. Деформационные кривые нагружения адсорбента из шлама (1) и сорбента-индикатора (2). Конечное значение кривой соответствует разрушению испытуемого образца

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Перспективы** применения твердооксидных топливных элементов для утилизации свалочного газа полигонов твердых коммунальных отходов России / Д.А. Агарков, С.И. Бредихин, С.В. Киселева, Д.В. Матвеев, А.В. Самойлов, А.Б. Тарасенко,

- Ю.С. Федотов, Е.В. Ципис // Теплоэнергетика. 2023. № 1. С. 87–94.
<https://doi.org/10.56304/S0040363623010010>
2. **Исследование** влияния вида и состава топлива на показатели работы гибридных энергетических установок с топливными элементами / А.А. Филимонова, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.В. Печенкин, А.С. Виноградов // Экология и промышленность России. 2023. Т. 27. № 6. С. 4–9.
<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2023-6-4-9>
 3. **Saleh T.A** Global trends in technologies and nanomaterials for removal of sulfur organic compounds: Clean energy and green environment // J. Molecular Liquids. 2022. V. 359. P. 119340.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119340>
 4. **Salem A.B.S.H., Hamid H.S.** Removal of sulfur compounds from naphtha solutions using solid adsorbents // Chem. Eng. Technol. 1997. V. 20. Is. 5. P. 342–347.
<https://doi.org/10.1002/ceat.270200511>
 5. **Saha B., Vedachalam S., Dalai A.K.** Review on recent advances in adsorptive desulfurization // Fuel Proc. Technol. 2021. V. 214. P. 106685.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106685>
 6. **Пат. РФ № 2694750 С2.** Удаление сероводорода и регенерация серы из газового потока прямым каталитическим окислением и реакцией Клауса / М. Хайзель, Б. Марес. Заявл. 23.12.2015. Оpubл. 16.07.2019.
 7. **Пат. РФ № 2021004. МПК5 В 01 D 53/14, С 01 В 17/04.** Способ очистки газа от сероводорода / А.Н. Третьяк, Г.И. Новиков, Б.А. Бутылин, А.Н. Лабуть. Заявитель и патентообладатель Белорусский технологический ун-т им. С.М. Кирова. № 4902867/26. Заявл. 11.10.1990. Оpubл. 15.10.1994.
 8. **Comparative** analysis of sorption materials for a hybrid power plant with a SOFC / Н.И. Beloev, А.А. Filimonova, А.У. Vlasova, R.F. Kamaliev, А.С. Vinogradov, I.K. Iliev // Proc. of the 4th Intern. Conf. on Communications, Information, Electronic and Energy Systems (CIEES). Plovdiv, Bulgaria, 23–25 Nov. 2023.
<https://doi.org/10.1109/CIEES58940.2023.10378813>
 9. **Aravind P.V., de Jong W.** Evaluation of high temperature gas cleaning options for biomass gasification product gas for solid oxide fuel cells // Prog. Energy Combust. Sci. 2012. V. 38. Is. 6. P. 737–764.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.03.006>
 10. **Очистка** отходящих газов от оксидов азота и серы с использованием углеродистых адсорбентов / Ю.М. Омельченко, А.И. Блохин, А.Н. Никитин, С.Ю. Шанько, В.В. Лучина // Теплоэнергетика. 1998. № 12. С. 7–10.
 11. **Пат. РФ № 2757115. С1 МПК В01J 20/32, В01J 20/34, В01J 20/04.** Способ получения сорбента для очистки отходящих газов / Я.А. Гольдштейн. Заявл. 01.03.2021. Оpubл. 11.10.2021 // Б.И. 2021. № 29.
 12. **Пат. РФ № 2541081. С1 МПК В01J 20/06.** Сорбент для очистки нефтяных газов от сероводорода / Н.С. Коботаева, А.В. Борило, Т.С. Скороходова, Е.Е. Сироткина, В.Н. Можайко. Заявл. 18.10.2013. Оpubл. 10.02.2015 // Б.И. 2015. № 4.
 13. **Филимонова А.А.** Научно-технологическое обеспечение ресурсосбережения системы водопользования для индустриально-энергетического комплекса Республики Татарстан: дис. ... докт. техн. наук. Казан. гос. энергет. ун-т, 2022.
 14. **Николаева Л.А.** Исследование процессов сорбции оксидов азота и серы из дымовых газов ТЭС шламом химводоочистки // Теплоэнергетика. 2013. № 4. С. 16.
<https://doi.org/10.1134/S0040363613040097>
 15. **Исследование** эффективности природных и модифицированных сорбентов для очистки сточных вод на основе отходов обработки слюдястых кварцитов / Л.Х. Арасланова, Э.Р. Сальманова, Е.А. Соловьева, А.А. Ларькина, И.О. Туктарова, А.М. Назаров // Нанотехнологии в строительстве: науч. интернет-журн. 2019. Т. 11. № 1. С. 106–116.
<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-1-106-116>
 16. **Nowicki P., Skibiszewska P., Pietrzak R.** Hydrogen sulphide removal on carbonaceous adsorbents prepared from coffee industry waste materials // Chem. Eng. J. 2014. V. 248. P. 208–215.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.052>
 17. **Singh S., Wasewar K.L., Kansal S.K.** Low-cost adsorbents for removal of inorganic impurities from wastewater // Inorganic Pollutants in Water. Chapter 10. Elsevier, 2020. P. 173–203.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818965-8.00010-X>
 18. **Quasi** natural approach for crystallization of zeolites from different fly ashes and their application as adsorbent media for malachite green removal from polluted waters / D. Zgureva, V. Stoyanova, A. Shoumkova, S. Boycheva, G. Avdeev // Crystals. 2020. V. 10. Is. 11. P. 1064.
<https://doi.org/10.3390/cryst10111064>
 19. **Пат. РФ SU 1566243. G01M 3/20.** Индикаторный состав для обнаружения утечек сероводорода / Б.А. Гаджиев, А.К. Максимов, А.С. Агаев, Т.М. Кулиев, Р.Г. Мамедов, Л.В. Коньшева. Заявл. 17.08.1988. Оpubл. 23.05.1990 // Б.И. 1990. № 19.
 20. **Пат. РФ № 2426985. С1 МПК G01N 31/16, G01N 33/22.** Способ определения содержания сероводорода и легких меркаптанов в нефти / И.В. Надейкин, Н.Ф. Орловская. Заявл. 07.05.2010. Оpubл. 20.08.2011 // Б.И. 2011. № 23.
 21. **Пат. РФ № 2735372. С1 МПК G01N 31/16, G01N 33/00.** Способ определения содержания сульфидов в отложениях в нефтепромысловом оборудовании / Н.В. Полякова, В.Б. Логвинова, С.В. Суховерхов. Заявл. 29.05.2020. Оpubл. 30.10.2020 // Б.И. 2020. № 31.
 22. **ГОСТ 22387.2-2021.** Газ природный. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы. М.: Рос. ин-т стандартизации, 2021. Введ. в действие с 01.07.2022.

Development of Sorbent Compositions from TPP Water-Treatment Facility Waste for Gaseous Fuel Desulfurization

A. A. Filimonova^a, A. Yu. Vlasova^{a, *}, A. R. Gizzatullin^a, and N. D. Chichirova^a

^a Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia

*e-mail: vlasovaay@mail.ru

Abstract—Development of sorbent compositions from industrial waste is a promising and economically feasible method for solving environmental problems. Power industry enterprises experience an acute need for the development of new environmentally friendly and cheap sorbents for gaseous fuel desulfurization purposes. Owing to removal of sulfur compounds from the fuel, the latter becomes less corrosive in nature, due to which it becomes possible to increase the equipment's service life and also to decrease the deposits of sulfides on the surfaces of power installations. Based on a review of literature sources, the most important developments for sorbents consisting of industrial waste were determined. The waste of a thermal power plant (TPP) water-treatment facility (WTF) in the form of sludge water is of the greatest interest for removing sulfur compounds from fuel. Sludge water has a complex composition, which depends directly on the source water quality and water-treatment technology. Sludge water is produced at the natural water pretreatment stage, during which suspended matter is removed from source water by adding coagulants, flocculants, and other chemical agents that are specified by the process regulation. The article presents the composition of a sorbent produced from the WTF sludge at one of the Kazan combined heat and power plants (CHPP) for gaseous fuel desulfurization. Laboratory experiments were carried out with this sorbent, as a result of which the sulfur compound absorption efficiency and the strength characteristics of the prepared and formed sorbent were determined. A new method for indicating the extent to which the adsorbent absorption efficiency is decreased by using an indicating sorbent is also proposed. It is very difficult to monitor the level of sulfur compounds in purified gas by means of automatic sensors in view of a high measurement error, due to which an inaccurate result is obtained. An indicating sorbent composition that makes it possible to detect nonadsorbed sulfuric compositions by showing a color change from light to deep yellow is proposed. A method for using this indicating sorbent is described, and experimental data on its ability to absorb sulfur compounds are given.

Keywords: water-treatment waste, calcium carbonate, adsorption, adsorbent, sulfur compounds, indicating sorbent, gaseous fuel, absorption efficiency, corrosion processes, decrease of sorption ability