



УДК 669.712.1.002.68

Использование спеченного сорбента для удаления сероводорода из отходящего промышленного газа при грануляции металлургических шлаков

А.Б.ЛЕБЕДЕВ , В.А.УТКОВ, А.А.ХАЛИФА

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

Удаление сероводорода из горячего промышленного газа предлагается производить при температуре 200-300 °С с последующим взаимодействием с Fe_2O_3 . Для этого были предложены сорбенты: смеси оксида железа и летучей золы; оксида железа и пемзы; нескольких образцов красного шлама (остатки обработки бокситов, который также содержит оксид железа). Для предотвращения образования пыли и потери поглощающей способности сорбенты были сформированы в пористые гранулы с присутствием других металлических оксидов. Материалы, используемые в этом исследовании, получали следующим способом: смешиванием Fe_2O_3 с летучей золой; путем спекания смеси и красных шламов. Смесь содержит оксид алюминия и диоксид кремния, которые могут действовать как матричные формователи и оксиды щелочных металлов, а также как флюсы для снижения температуры при спекании материалов. После насыщения образцов серой сорбент помещали в емкость для продувания, где при температуре 600-700 °С протекала десорбция до первоначального свежего состояния пропусканием воздуха через слой сорбента. В процессе этой операции освобождался диоксид серы и повторно образовывались реакционно-способные оксиды металлов. В ходе десорбции появилось небольшое количество элементарной серы и серной кислоты. Абсорбционная способность была получена при более высоких температурах, эффективность удаления H_2S составляла от 95 до 99,9 %. Данную технологию очистки воздуха рекомендуется использовать на металлургических участках с повышенным атмосферным загрязнением, таких как грануляция расплавленных доменных шлаков.

Ключевые слова: красный шлам; промышленные отработанные газы; пемза; поглощающая способность; сорбенты; металлургический шлак

Благодарность. Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (регистрационный номер проекта 11.4098.2017/ПЧ от 01.01.2017).

Как цитировать эту статью: Лебедев А.Б. Использование спеченного сорбента для удаления сероводорода из отходящего промышленного газа при грануляции металлургических шлаков / А.Б.Лебедев, В.А.Утков, А.А.Халифа // Записки Горного института. 2019. Т. 237. С. 292-297. DOI: 10.31897/PMI.2019.3.292

Введение. Во многих литературных источниках по очистке промышленного газа в температурном диапазоне 540-800 °С для потребностей производителя представлена информация о десульфурации промышленных газов в диапазоне 20-700 °С с оксидом железа с крупностью -16+100, где также содержатся данные о статических слоях пульпы сорбентов в диапазоне 320-400 °С [18].

Статические слои сорбента испытывались при объемной скорости (100 единиц объема газа, пропускаемого за час, на единицу объема сорбента). Поглотительная способность сорбента составляла около 30 % массы серы. При более высоких температурах эффективность поглощения H_2S увеличилась от 95 до 99,9 %. Такая промышленная установка способна обрабатывать до 100 млн л коксового газа в день.

Оксид железа является поглотителем серы в слое пульпы сорбента, работающим в температурном диапазоне от 200 до 300 °С. Общая работа установки показала удовлетворительный результат, так как наблюдались большие скопления мелкодисперсной оксидной пыли в различных частях окружающей среды. В работе приводятся результаты исследования готовых твердых веществ, способных удалять H_2S из горячего промышленного отработанного газа с участка грануляции шлаков. Для этого использовали твердые вещества: 1) спеченную смесь оксида железа (Fe_2O_3), смешанную с золой; 2) пемзу, покрытую коркой расплавленного Fe_2O_3 ; 3) спеченные гранулы, полученные из красных шламов, остатки переработки глинозема, которые содержат около 50 % Fe_2O_3 [6].

Постановка проблемы. Для производственных целей используется чистый сжатый газ. Он наиболее отвечает запросам потребителей. Однако работа с отработанным газом составляет некоторую проблему, так как содержит в себе соединения серы, которые являются загрязнителем и

ухудшают работу оборудования, а также снижают работоспособность при попадании его в атмосферу участка. Для решения этой проблемы можно использовать энергию горячего газа для наиболее широких производственных задач, что можеткратно повышать экономические показатели [2].

Температура промышленных отходящих газов с участка грануляции шлака со значительной долей H_2S составляет 150-400 °С. Поэтому использование тепла промышленного газа может приносить экономический эффект для производства электроэнергии. Для этого необходимо предварительно извлечь H_2S , находящийся в составе этого газа. Важно определить, насколько возможно отказаться от использования жидких сорбентов, а также ограничить процесс использования твердых сорбентов, которые могут вступать в реакцию с H_2S при повышенных температурах. Материал сорбента также должен быть регенерируемым воздухом для повторного применения в течение нескольких циклов поглощения H_2S из отработанных газов [10].

Методология. Для исследования сорбционных свойств использовались образцы с предварительно спеченной структурой, что способствовало образованию пористости. Образцы при температуре 200-300 °С поглощали сероводород из искусственно полученного промышленного газа. Сорбционные образцы представлены в виде трех смесей. Первые два – это смеси оксидов железа с золой и пемзой. В качестве третьего материала была взята проба красного шлама (отход при производстве глинозема, в котором содержится до 50 % оксида железа).

Для лабораторных условий была смоделирована газовая смесь, в которой серосодержащая примесь была получена путем сжигания элементарной серы и добавлена в исследуемый газ (2 % от общего объема). Газовая смесь подается с определенной скоростью для образования имитируемого потока газа, забираемого из атмосферного воздуха с участка грануляции. В данном газе нет золы, а содержание H_2S составляет $\approx 1,5$ %.

Газовая смесь пропускается через слой испытуемого сорбента, содержащегося в бюретке, установленной в вертикальной проходной печи, в которой в зависимости от процесса (адсорбции или десорбции) регулируется температура нагрева поглощающего материала (рис.1).

Сорбент предварительно нагревался до 200, 250 и 300 °С, после чего пропускали газовую смесь с содержанием серы. Скорость потока газовой смеси около 500 мл/с. Концентрация сероводорода в газовой смеси 15-20 мг/л. При завершении поглощения серы сорбентом температура устанавливалась в режимах десорбции. Далее эксперименты проводились при температурах 500, 650 и 800 °С. Опыты повторялись до установления концентрации H_2S в потоке эффлюентного газа испытуемого сорбента на отметке 2 мг/л. При достижении этого порога процесс десорбции считается завершенным. Поглотительная способность сорбента рассчитывается по продукту концентрации H_2S , скорости потока и продолжительности испытания.

Концентрация сероводорода в газовом потоке определялась по методу Тутвилера и проверялась с помощью индикаторных трубок и газовой хроматографии. Было найдено оптимальное комбинирование этих методов [1, 5, 8, 17]. Сорбенты регенерировались посредством пропускания воздушного потока через бюретку при температуре 500-800 °С. Во время первых нескольких

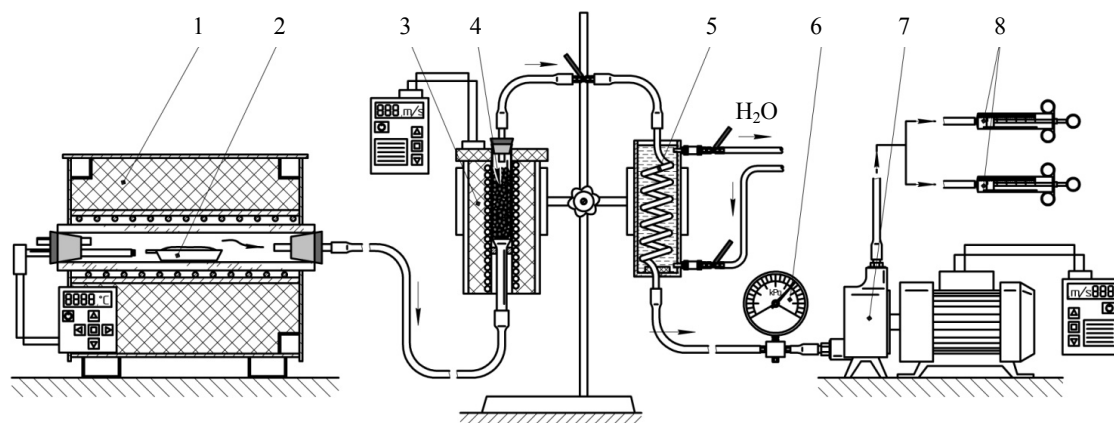


Рис.1. Схема регенерационной установки

1 – печь; 2 – навеска серы; 3 – печь вертикального типа; 4 – сорбент гранулированный; 5 – холодильник;
6 – манометр; 7 – насос; 8 – анализ газа



испытаний SO_2 , высвобождаемый во время регенерации, абсорбировался в 2,5 раза быстрее. В растворе каустической соды жидкость подкисляли HCl и титровали йодом до полного обесцвечивания крахмала. Масса регенерированной серы сравнивалась с рассчитанной массой поглощенной серы для определения погрешности в балансе серы. Дисперсия объясняется тем, что во время регенерации часть серы выделялась в элементарной форме и собиралась на отходящем конце реакционной трубки, поэтому не была определена. Позднее концентрация SO_2 измерялась с помощью пропитанных пробивных силикагелевых труб.

Объект исследования. В рамках исследования испытывались следующие сорбенты: оксид железа, промотированный хромом; кальцинированные гранулы доломита; алкализованные гранулы оксида алюминия. Но все они распадались при десорбции в температурном диапазоне 500-800 °С. Для получения удовлетворительных результатов было подготовлено несколько других образцов сорбентов. Первый материал состоял из смеси летучей золы крупностью – 4+6 с битумной угольной электростанции (образец 1, см. таблицу) и чистого Fe_2O_3 .

Химический состав спеченной зольной пыли, используемой для сорбции H_2S

Образец	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Прочее
1 (спеченная зольная пыль)	44,6	23,5	15,1	4,4	1,5	2	2,1	2,5	4,3
2 (гранулированная пемза)	63,8	13,8	1,4	3,1	2,6	7,3	5,4	0,1	2,5
3 (красный шлак БАЗ)	8,3	18,3	42,5	5,5	2,7	5,7	4,6	0,2	12,2
4 (красный шлак УАЗ)	23,4	6,6	7,6	46,6	2,4	3,8	3,5	0,2	5,9
5 (красный шлак ВАЗ)	3,7	12,6	53,3	7,8	2,2	2,3	7,3	1,1	9,7
6 (красный шлак ПАЗ)	6,7	13,8	18,4	34,8	5,9	2,8	6,1	1,2	10,3

Летучую золу и оксид железа тщательно перемешивали, добавляли воду и получали гранулы, затем спекали при температуре около 980 °С. Были также проведены испытания для спеченных таконита и чистого Fe_2O_3 .

Второй сорбент, который был приготовлен, состоял из гранулированной пемзы крупностью – 4+8, содержанием Fe_2O_3 99 % (образец 2, см. таблицу). Гранулы пемзы были покрыты оксидом железа следующим образом: увлажненные гранулы помещали в стакан, добавляли сухой оксид и перемешивали до тех пор, пока не наблюдалось однородное покрытие гранул. Затем их нагревали при 950 °С в течение 2 ч для спекания этих материалов. Некоторая усадка происходила во время нагрева, но гранулы оставались пористыми, и оксид железа хорошо прилипал к поверхности пемзы. Чрезмерная усадка и потеря пористости возникали при нагревании сорбента до 1030 °С.

Третий материал состоял из красного шлама. Его отгружают в виде порошка или гранул, поэтому перед использованием предварительно размалывают. Порошок увлажняли достаточным количеством воды для образования пластической массы, которая была сформирована в гранулы диаметром около 8 мм с предварительным нагревом до температуры 260 °С, а затем при 1100 °С выдерживали в течение 10-20 мин для получения твердого осадка. Химический анализ красных шламов с разных предприятий приведен в таблице (образцы с 3 по 6).

Результаты испытаний. Все сорбенты подвергались регенерации до близкого к первоначальному состоянию, через объем образца пропускали воздух при температуре 500-800 °С. Диоксид серы высвобождался и реакционно-способные оксиды металлов снова появлялись. Во время регенерации образуется небольшое количество элементарной серы и серной кислоты.

Зола (75 %) и Fe_2O_3 (25 %) давали осадок с высокой поглощающей способностью серы, который не разрушался в условиях испытаний. Тесты одной партии сорбента подтверждают поглощающую способность смеси золы – Fe_2O_3 и содержат результаты девяти последовательных циклов регенерации очищенного воздуха от H_2S . Данные показывают, что потерь в поглощающей способности, а также заметного разрушения гранул не наблюдалось. Сорбенты с содержанием Fe_2O_3 (более чем 37 %) трудно тестировать из-за разрушения либо сплавления между собой гранул.

Результаты испытания композиционных материалов на основе пемзы, покрытой оксидом железа, приведены на рис.2. Они устойчивы к распаду, но проявляют некоторую тенденцию сплавления в более крупные частицы [3, 11, 12].

Образец золы – Fe_2O_3 сформировал очень прочную структуру гранул и имел самую высокую емкость по сравнению с другими протестированными образцами на этой основе.

На рис.3 показаны способности различных составов по поглощению серы без разрушения структуры зерна или сливания в единые гранулы, что наиболее отвечает требованиям к материалам, используемым в качестве сорбентов для улавливания H_2S .

Во время регенерации всех сорбентов при объемной скорости $57000 \text{ м}^3/\text{ч}$, рассчитанной при стандартных условиях (20°C , давление 1 атм), мгновенные концентрации SO_2 измерялись с помощью труб химических детекторов. Температура регенерации 600 или 700°C . Когда температура достигала 800°C , материал сливался с массой, которая впоследствии не могла быть регенерирована. Температура 650°C оказалась оптимальной для регенерации этих типов сорбентов. Выделение тепла при реакции экзотермической регенерации достаточно для повышения температуры слоя до 200°C [14, 16, 19].

Полная регенерация сорбентов практически невозможна, по завершении процедуры остается малая часть SO_2 , что показали измерения после выдержки в течение 80 ч. Регенерация (от 6 до 10 % SO_2) протекает с высокой скоростью в течение первых 30-50 мин, затем (через 1 ч) падает примерно до 1 % по объему, быстро уменьшается и медленно приближается к нулю. На рис.4 представлен график зависимости концентраций SO_2 от времени. Температура регенерации 500 , 650 и 800°C , а температура сорбции около 250°C .

Масса серы, регенерированной в любом из этих трех испытаний в течение первого часа, составляла 80 % от общего количества, которое участвовало в реакции. Испытания материала с 63 % золы и 37 % Fe_2O_3 проводились при температуре регенерации 800°C , что вполне достаточно для быстрой регенерации гранул сорбента с низким содержанием серы (около 8 %). Но эта температура не обеспечивала быструю регенерацию в гранулах с высоким содержанием серы (до 34 %). Гранулы с низким содержанием серы (10 % и менее), по-видимому, регенерировали быстрее, чем гранулы с содержанием серы 30 % и более. Это указывает на то, что регенерация должна быть начата до достижения предела сорбционной способности.

Обсуждение результатов. Смеси 75 % золы и 25 % Fe_2O_3 проявляли сорбционную способность улавливания серы 8 % при 200°C и 43 % при 300°C . Гранулы, содержащие 40 % пемзы и 60% Fe_2O_3 , показали, что сорбционная емкость по сере составляет 23 % при 200°C и 30 % при 300°C . Наиболее эффективным сорбентом был красный шлам: от 18 % при 200°C и до 45 % при 300°C . Этот продукт является отходом металлургического производства и на данный момент остро стоит вопрос его утилизации в больших объемах. Полученные данные открывают возможность использования этого материала в качестве сорбента для улавливания соединений серы на участке грануляции доменного шлака (рис.5). Спеченный сорбент значительно уменьшит расходы на подготовку и использование его для регенерации воздуха [4, 7, 13, 15]. Это обусловлено

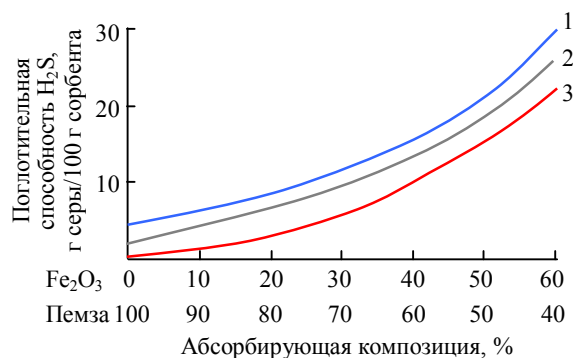


Рис.2. Сорбционная способность H_2S спеченной пемзы
1 – 200°C ; 2 – 250°C ; 3 – 300°C

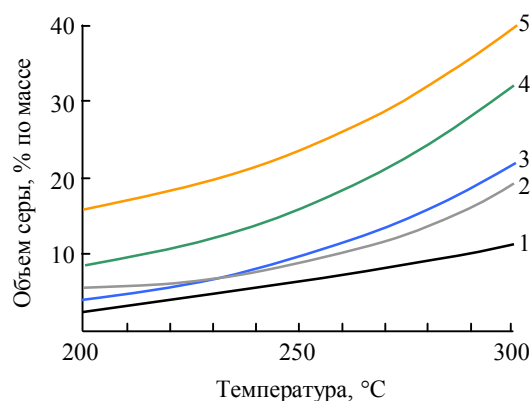


Рис.3. Поглощительные способности сероводорода сорбентов при 200 - 300°C

1 – зола; 2 – 37 % Fe_2O_3 , 63 % золы; 3 – 13 % Fe_2O_3 , 87 % золы; 4 – 25 % Fe_2O_3 , 75 % золы; 5 – красный шлам

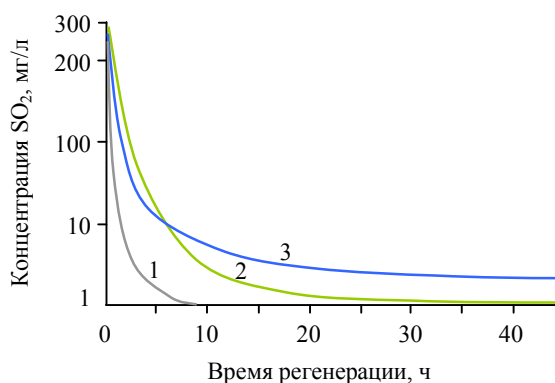


Рис.4. Зависимость концентрации SO_2 от времени регенерации
1 – 500°C ; 2 – 650°C ; 3 – 800°C

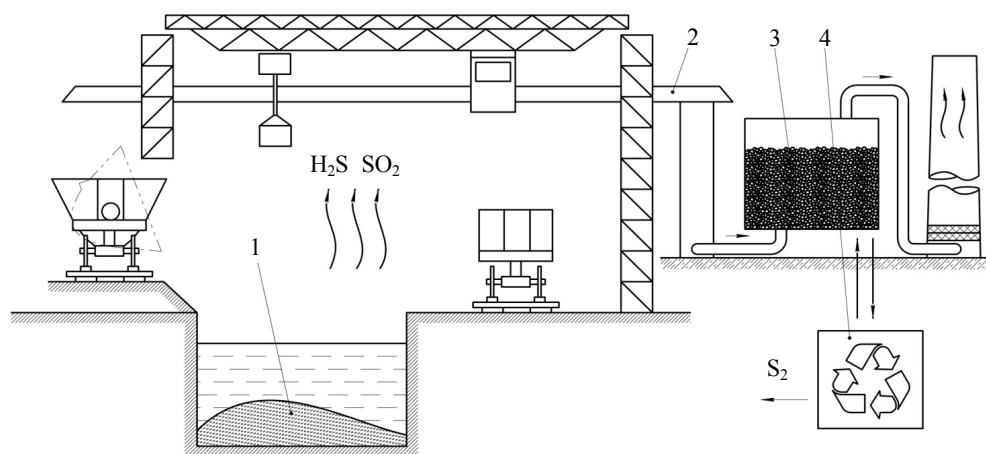


Рис.5. Схема очистки атмосферного воздуха от соединений серы на участке грануляции

1 – граншлак; 2 –газоулавливатель; 3 – спеченный сорбент; 4 – участок регенерации

способностью материала восстанавливать свои сорбционные свойства после прохождения термической обработки без разрушения структуры зерна.

Спектрографический анализ продуктов реакции выявил образование троилита (FeS). Стехиометрические расчеты указывают на образование сульфида железа (Fe_2S_3) и пирита (FeS_2) в качестве продуктов реакции. Точно определить стехиометрию было невозможно из-за многочисленных форм, в которых может образовываться сульфид железа. Реакция осложняется еще тем, что в сорбенте присутствуют другие оксиды металлов, которые могут иметь способность поглощать H_2S в исследуемых условиях.

Другие возможные способы извлечения серы, содержащейся в SO_2 в процессе регенерации, представляют собой каталитическое превращение в SO_3 с последующим получением серной кислоты или реакцию SO_2 с некоторым количеством газов в присутствии катализатора с образованием элементарной серы.

С помощью газохроматографических анализов потоков входящего и отходящего газов (при использовании спеченной смеси золы и оксида железа) определяли, происходит ли перегруппировка состава газа, а также образуются ли газообразные соединения серы, которые не обнаруживаются титрованием по H_2S . При 200°C наблюдался водяной пар с небольшой концентрацией метана (0,4 %).

Заключение. Все три материала практически полностью восстановили свои сорбционные свойства после процесса десорбции. Спеченную смесь Fe_2O_3 (25 %) и золы (75 %) испытывали через девять циклов регенерации с полным восстановлением поглотительной способности сероводорода из пропускаемого газа без заметного разрушения гранул сорбционного материала. Наиболее эффективным сорбентом был красный шлам, который поглощает серу 18 % при температуре 200°C и 45 % при 300°C . Поэтому его можно многократно использовать в процессе очистки атмосферного воздуха на участке грануляции.

Присутствующий на участке грануляции металлургических шлаков H_2S можно удалить из отходящих промышленных газов при температуре $200\text{--}300^\circ\text{C}$ в результате реакции с оксидами металлов, такими как Fe_2O_3 . Для регенерации сорбента установлена оптимальная температура $600\text{--}700^\circ\text{C}$. Но материал должен быть включен в гранулированную пористую структуру из других металлических оксидов для предотвращения образования пыли и разрушения зерен поглощающего материала. Исследование показало, что такой материал может быть получен путем спекания красных шламов и в дальнейшем многократно использоваться в процессе очистки атмосферного воздуха на участках грануляции доменного шлака.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитический контроль металлургического процесса переработки красного шлама / И.В.Глинская, В.Б.Горбунов, Г.С.Подгородецкий, А.Э.Теселкина // Известия вузов. Черная металлургия. 2013. № 9. С. 25-29.
2. Арбузов В.А. Очистка дымовых газов ТЭЦ от оксидов серы и азота / В.А.Арбузов, Б.Х.Исанова, М.О.Белякова // Литье и металлургия. 2009. № 3 (52). С. 99-103.



3. Боковикова Т.Н. Термодинамические и кинетические характеристики процесса сорбции ионов тяжелых металлов на модифицированном неорганическом сорбенте в стоках предприятий пищевой промышленности / Т.Н.Боковикова, А.А.Некрасова, Н.М.Привалова // Известия вузов. Пищевая технология. 2012. № 5-6. С. 85-89.
4. Зайнуллин Л.А. Использование установки припечной грануляции в цветной металлургии / Л.А.Зайнуллин, Ю.Я.Сухобаевский, А.А.Давыдов // Сталь. 2000. № 3. С. 18-20.
5. Кузнецов Ю.М. Новый способ приготовления известняковой суспензии для систем мокрой сероочистки газов / Ю.М.Кузнецов, Л.А.Зайнуллин // Сталь. 2005. № 3. С. 118-120.
6. Ладыгичев М.Г. Сырье для черной металлургии: Справочник: В 2 т. Т. 2. Экология металлургического производства / М.Г.Ладыгичев, В.М.Чижилова. М.: Теплоэнергетик. 2002. 448 с.
7. Ли Т.С. Технология утилизации ковшового шлака/ Т.С.Ли, И.С.Чой, В.Е.Сон // Черные металлы. 2004. № 5. С. 28-33.
8. Мемоли Ф. Рециклинг печных побочных продуктов инъекцией в электродуговую печь – опыт и перспективы / Ф.Мемоли, М.Гуззон // Черные металлы. 2007. № 4. С. 26-33.
9. Можаренко Н.М. Шлакообразующая роль красных шламов / Н.М.Можаренко, А.А.Параносенков, В.С.Евглевский // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. 2004. № 9. С. 61-66.
10. Пегова С.А. Экологически чистое производство: подходы, оценка, рекомендации / С.А.Пегова, И.С.Солобоева. Екатеринбург: ИРА-УТК, 2000. 392 с.
11. Природоохранные мероприятия в металлургии / В.Л.Советкин, Ю.Г.Ярошенко, С.В.Карелов, В.Г.Коберниченко, И.Ю.Ходоровская / Уральский технический университет. Екатеринбург, 2004. 240 с.
12. Сенник А.И. Образование выбросов сероводорода при внешней грануляции доменных шлаков / А.И.Сенник, С.В.Милуков, О.Б.Прошкина // Вестник МГТУ им. Г.Н.Носова. 2008. № 3. С. 75-79.
13. Сорокин Ю.В. Экологические и технологические аспекты переработки сталеплавильных шлаков / Ю.В.Сорокин, Б.Л.Демин // Черная металлургия. 2003. № 3. С. 75-79.
14. Торопов Е.В. Комплексное управление энерго- и ресурсосбережением металлургического производства / Е.В.Торопов, Д.П.Макаров // Вестник Уральского технического университета. 80 лет Уральской теплоэнергетике. Образование. Наука: Сб. тр. Междунар. науч.-техн. конф. / УГТУ – УПИ. Екатеринбург, 2003. С. 258-261.
15. Школьник Я.Ш. Новая технология и оборудование для переработки шлаковых расплавов / Я.Ш.Школьник, А.Г.Шакуров, М.З.Мандель // Металлург. 2011. № 10. С. 58-60.
16. Энергосберегающая технология переработки доменных шлаков /Л.А.Зайнуллин, А.В.Бычков, Г.И.Чеченин, В.Н.Реутов, Л.П.Прокофьева // Металлургическая теплотехника: Сб. науч. тр. / Национальная металлургическая академия Украины. Днепрпетровск, 2002. Т. 7. С. 166-168.
17. Экономический и экологический потенциал глиноземного производства в переработке отвалных шламов / В.А.Утков, С.И.Петров, С.А.Николаев и др. // Совершенствование технологических процессов получения глинозема: Сб. науч. тр.; РУСАЛ ВАМИ. СПб, 2005. С. 146-154.
18. Юсфин Ю.С. Промышленность и окружающая среда / Ю.С.Юсфин, Л.И.Леонтьев, П.И.Черноусов. М.: Академкнига. 2002. 469 с.
19. Using a Multivariate Statistical in the Identification of Alumina Loss in Red Mud / Alípio Júnior, Américo Borges, Ayana Oliveira // Brasil. Light Metals. 2013. № 2. P. 87-89.

Авторы: **А.Б.Лебедев**, аспирант, 2799957@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), **В.А.Утков**, д-р техн. наук, профессор, UtkovVA@yandex.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), **А.А.Халифа**, аспирант, Engahmedkhalifa2@gmail.com (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия).

Статья поступила в редакцию 10.01.2019.

Статья принята к публикации 26.03.2019.