



## Использование спеченного сорбента для удаления сероводорода из отходящего промышленного газа при грануляции metallurgических 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 °C 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 формирователи 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 °C протекала десорбция до первоначального 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 metallurgических участках с повышенным атмосферным загрязнением, таких как грануляция расплавленных доменных шлаков.

**Ключевые слова:** красный шлам; промышленные отработанные газы; пемза; поглощающая способность; сорбенты; metallurgический 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 metallurgических шлаков / А.Б.Лебедев, В.А.Уткив, 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 °C для потребностей производителя представлена информация о десульфурации промышленных газов в диапазоне 20-700 °C с оксидом железа с крупностью –16+100, где также содержатся данные о статических слоях пульпы сорбентов в диапазоне 320-400 °C [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 °C. 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 может кратно повышать экономические показатели [2].

Температура промышленных отходящих газов с участка грануляции шлака со значительной долей  $H_2S$  составляет 150-400 °C. 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 °C 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 поглащающего материала (рис.1).

Сорбент предварительно нагревался до 200, 250 и 300 °C, 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 °C. Опыты повторялись до установления концентрации  $H_2S$  в потоке эфлюентного 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 °C. Во время первых нескольких

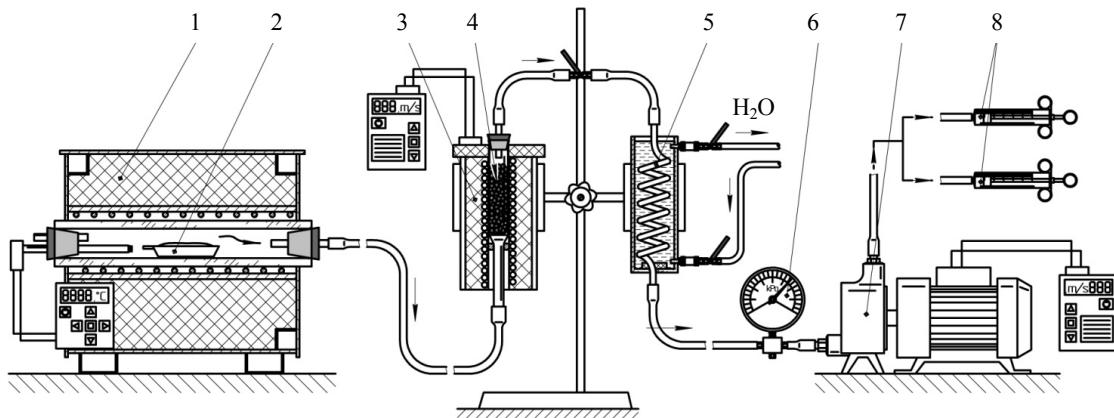


Рис.1. Схема регенерационной установки

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

испытаний  $\text{SO}_2$ , высвобождаемый во время регенерации, абсорбировался в 2,5 раза быстрее. В растворе каустической соды жидкость подкисляли  $\text{HCl}$  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 трубы, поэтому не была определена. Позднее концентрация  $\text{SO}_2$  измерялась с помощью пропитанных пробивных селикагелевых труб.

**Объект исследования.** В рамках исследования испытывались следующие сорбенты: оксид железа, промотированный хромом; кальцинированные гранулы доломита; алкализированные гранулы оксида алюминия. Но все они распадались при десорбции в температурном диапазоне 500-800 °C. 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### Химический состав спеченной зольной пыли, используемой для сорбции $\text{H}_2\text{S}$

Образец	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	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 шлам БАЗ)	8,3	18,3	42,5	5,5	2,7	5,7	4,6	0,2	12,2
4 (красный шлам УАЗ)	23,4	6,6	7,6	46,6	2,4	3,8	3,5	0,2	5,9
5 (красный шлам ВАЗ)	3,7	12,6	53,3	7,8	2,2	2,3	7,3	1,1	9,7
6 (красный шлам 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 °C. Были также проведены испытания для спеченных таконита и чистого  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Второй сорбент, который был приготовлен, состоял из гранулированной пемзы крупностью – 4+8, содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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 °C 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 °C.

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 °C, а затем при 1100 °C 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 °C. Диоксид серы высвобождался и реакционно-способные оксиды металлов снова появлялись. Во время регенерации образуется небольшое количество элементарной серы и серной кислоты.

Зола (75 %) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (25 %) давали осадок с высокой поглощающей способностью серы, который не разрушался в условиях испытаний. Тесты одной партии сорбента подтверждают поглощающую способность смеси золы –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и содержат результаты девяти последовательных циклов регенерации очищенного воздуха от  $\text{H}_2\text{S}$ . Данные показывают, что потеря в поглощающей способности, а также заметного разрушения гранул не наблюдалось. Сорбенты с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (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 сплавляться в более крупные частицы [3, 11, 12].

Образец золы –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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 слияния 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 ( $20^\circ\text{C}$ , давление 1 атм), мгновенные концентрации  $SO_2$  измерялись с помощью труб химических детекторов. Температура регенерации  $600$  или  $700^\circ\text{C}$ . Когда температура достигала  $800^\circ\text{C}$ , материал сливался с массой, которая впоследствии не могла быть регенерирована. Температура  $650^\circ\text{C}$  оказалась оптимальной для регенерации этих типов сорбентов. Выделение тепла при реакции экзотермической регенерации достаточно для повышения температуры слоя до  $200^\circ\text{C}$  [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  $800^\circ\text{C}$ , а температура сорбции около  $250^\circ\text{C}$ .

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  $800^\circ\text{C}$ , 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  $200^\circ\text{C}$  и 43 % при  $300^\circ\text{C}$ . Гранулы, содержащие 40 % пемзы и 60%  $Fe_2O_3$ , показали, что сорбционная емкость по сере составляет 23 % при  $200^\circ\text{C}$  и 30 % при  $300^\circ\text{C}$ . Наиболее эффективным сорбентом был красный шлам: от 18 % при  $200^\circ\text{C}$  и до 45 % при  $300^\circ\text{C}$ . 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

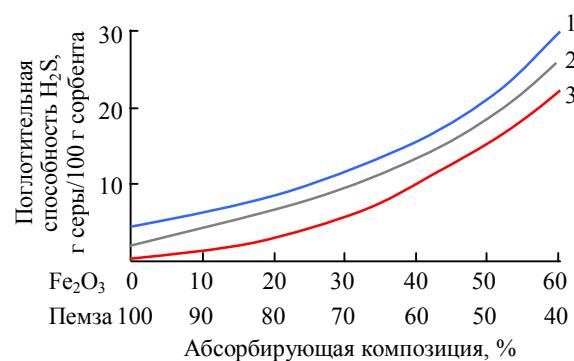


Рис.2. Сорбционная способность  $H_2S$  спеченной пемзы  
1 –  $200^\circ\text{C}$ ; 2 –  $250^\circ\text{C}$ ; 3 –  $300^\circ\text{C}$

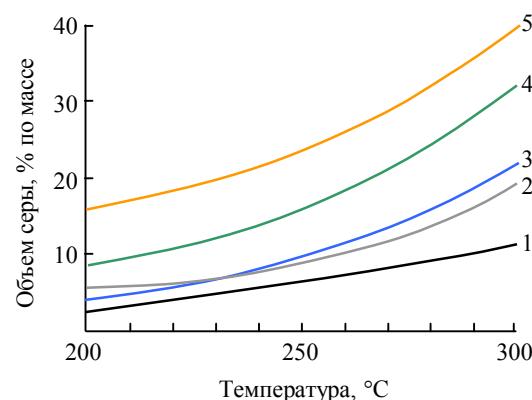


Рис.3. Поглотительные способности сероводорода сорбентов при  $200-300^\circ\text{C}$   
1 – зола; 2 – 37 %  $Fe_2O_3$ , 63 % золы; 3 – 13 %  $Fe_2O_3$ , 87 % золы;  
4 – 25 %  $Fe_2O_3$ , 75 % золы; 5 – красный шлам

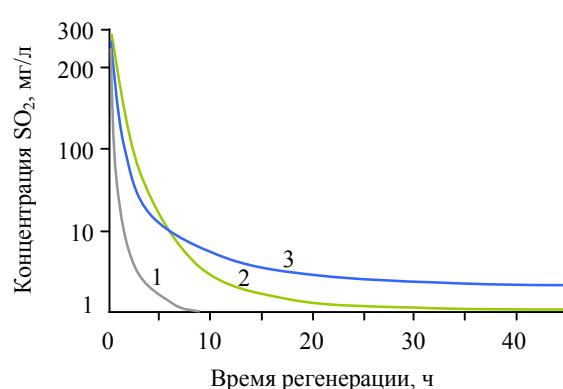


Рис.4. Зависимость концентрации  $SO_2$  от времени регенерации  
1 –  $500^\circ\text{C}$ ; 2 –  $650^\circ\text{C}$ ; 3 –  $800^\circ\text{C}$

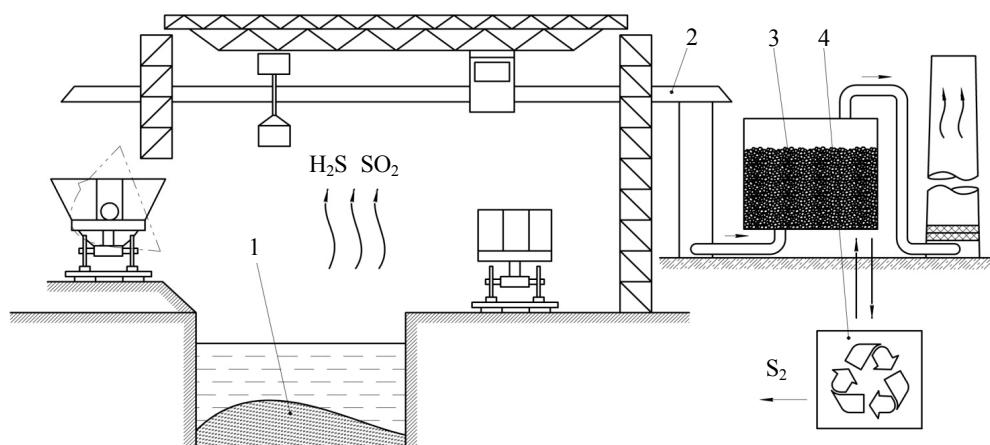


Рис.5. Схема очистки атмосферного воздуха от соединений серы на участке грануляции

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  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  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  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 45 % при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 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  $200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$  в результате реакции с оксидами металлов, такими как  $Fe_2O_3$ . Для регенерации сорбента установлена оптимальная температура  $600\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Но материал должен быть включен в гранулированную пористую структуру из других металлических оксидов для предотвращения образования пыли и разрушения зерен поглащающего 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.Суходаевский, 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.Чижикова. М.: Техноэнергетик. 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.Евлевский // 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.Соловьева. 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.Милюков, 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. Днепропетровск, 2002. Т. 7. С. 166-168.
17. Экономический и экологический потенциал глиноземного производства в переработке отвальных шламов / В.А.Уткив, 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.: Академия. книга. 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 Metalls. 2013. № 2. P. 87-89.

**Авторы:** А.Б.Лебедев, аспирант, 2799957@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), В.А.Уткив, 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.