

На правах рукописи

Болотов Виктор Андреевич



**СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА
СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ В ПРОЦЕССЕ
ПРИДОМЕННОЙ ГРАНУЛЯЦИИ ШЛАКОВ**

*Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и
редких металлов*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2022

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Черемисина Ольга Владимировна

Официальные оппоненты:

Мамяченков Сергей Владимирович

доктор технических наук, старший научный сотрудник, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», кафедра металлургии цветных металлов, заведующий кафедрой;

Косов Ярослав Игоревич

кандидат технических наук, общество с ограниченной ответственностью "Институт Гипроникель", департамент по исследованиям и разработкам, научный сотрудник лаборатории пирометаллургии.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск.

Защита диссертации состоится 8 сентября 2022 года в 12 ч 35 мин на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, ауд. № 1163.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru
Автореферат разослан 7 июля 2022 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
Диссертационного совета



БОДУЭН
Анна Ярославовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Metallургия – одна из наиболее развитых отраслей российской промышленности. Вместе с тем, отечественные металлургические предприятия с точки зрения экологии представляют собой крупнейшие источники загрязнения воздушного бассейна газовыми выбросами, исчисляемыми десятками тысячами тонн в год, к которым относятся газы доменного, конверторного, коксового, ферросплавного и других производств.

Основными производственными источниками сероводорода являются шлаки доменного производства, образующиеся в крупнотоннажном объеме в результате восстановительно-окислительных процессов при температуре 1200 °С. Процесс грануляции шлаков, осуществляемый мокрым и полусухим способами, за счет резкого охлаждения водой, сопровождается интенсивным выделением серосодержащих газов, в частности H_2S . Повышение температуры процесса приводит к увеличению парциального давления сернистого ангидрида, который взаимодействуя с элементарной серой, способствует увеличению содержания H_2S в газовой смеси. Основным способом нейтрализации H_2S является использование окислителей, таких как Fe_2O_3 или $KMnO_4$, добавляемых в воду при грануляции шлаков, или использование смеси $CaCO_3$ с органическими отходами, содержащими этаноламины.

Эксплуатация технологических переделов, связанных с аппаратным обеспечением химических реакций, сложностью фильтрации мелкодисперсной серосодержащей водной смеси и выделением попутных аминсодержащих газов существенно ограничивает использование химических реагентов в процессе грануляции шлака. Высокую степень поглощения H_2S обеспечит использование сорбентов с окислительной функцией, в качестве которых целесообразно использовать железомарганцевые руды, причем в их исходном, необогащенном состоянии, что существенно снизит финансовые издержки, связанные с предварительным изготовлением сорбентов или катализаторов.

Следовательно, разработка технологических решений, направленных на модернизацию технологии утилизации серосодержащих металлургических газов с использованием дешевых и эффективных железомарганцевых материалов является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

Весомый вклад в разработку технологий очистки технологических газов от серосодержащих компонентов сорбционными материалами внесли - Теляков Н.М., Боресков Г.К., Луговская И.Г., Якушина О.А., Епихин А.Н. Однако механизмы взаимодействия, факторы, определяющие скорость процесса сорбции H_2S железомарганцевыми материалами, кинетические, термодинамические особенности процесса, установление активной части материала, обеспечивающей эффективность поглощения H_2S , остаются недостаточно изученными.

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 05.16.02 по пунктам 4 - Термодинамика и кинетика металлургических процессов и 18 - Формирование выбросов в металлургических агрегатах и технологические методы их подавления.

Цель работы – разработка технологического способа утилизации сероводорода в составе выбросных газов металлургических производств придоменной грануляции шлаков железомарганцевыми материалами с окислительной функцией на основе установленного механизма и кинетических характеристик процесса сорбции.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения нижеуказанных **задач**:

1. Определение механизма сорбции сероводорода марганцевыми материалами: небогатенной железомарганцевой рудой, оксидом марганца (IV), смесью оксида марганца (IV) и железа (III), оксидами кремния и алюминия.

2. Определение значений констант сорбционного равновесия, энергий Гиббса, энтальпии и энтропии процесса сорбции сероводорода марганцевыми материалами: небогатенной

железомарганцевой рудой, оксидом марганца (IV) и смесью оксида марганца (IV) и железа (III).

3. Определение значения энергии активации процесса сорбции сероводорода и лимитирующей стадии.

4. Выявление каталитического действия оксида железа (III) в составе железомарганцевой руды.

5. Установление оптимальной температуры, расхода газовой смеси и давления процесса сорбционного поглощения сероводорода через сорбционную колонку.

6. Проведение технологического расчета параметров адсорбционной установки периодического действия с неподвижным слоем сорбента – железомарганцевой рудой.

7. Разработка способа утилизации сероводородсодержащих газообразных выбросов металлургических производств при доменной грануляции шлаков использованием железомарганцевых необогащенных руд в качестве сорбционного материала.

Объектом исследования является процесс сорбционного поглощения сероводорода необогащенной железомарганцевой рудой Улу-Телякского месторождения (республика Башкортостан).

Научная новизна работы:

1. Определены термодинамические характеристики процесса сорбции сероводорода железомарганцевыми материалами. На основе экспериментальных данных рассчитаны значения констант и энергий Гиббса сорбционных равновесий. Выявлена термодинамическая модель достоверного описания сорбционных равновесий.

2. Установлено химическое взаимодействие между оксидом марганца (IV) и сероводородом на поверхности используемых материалов, сопряженное с процессом сорбции H_2S .

3. Рассчитаны значения энтальпии $\Delta H^0_{(253-298)}$ сорбции H_2S на руде $-68,98 \pm 3,45$ кДж/моль, модельной смесью MnO_2 и Fe_2O_3 $-244,03 \pm 12,20$ кДж/моль и оксида марганца MnO_2 $-103,826 \pm 5,19$ кДж/моль.

4. Определены кинетические особенности процесса сорбции сероводорода, обладающего восстановительными свойствами, неорганическим природным железомарганцевым материалом,

содержащим кристаллические фазы $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, тканелит $(\text{Mn},\text{Ca})\text{Mn}_4\text{O}_9\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и кварц SiO_2 .

5. Рассчитаны значения энергии активации E_a сорбции H_2S образцами руды и модельными образцами, имитирующими состав железомарганцевого материала, в том числе не содержащими Fe_2O_3 , равными $3,9 \pm 0,2$ кДж/моль и $18,6 \pm 0,9$ кДж/моль.

6. Выявлен каталитический эффект сорбционного процесса, за счет присутствия оксида железа (III), повышающего степень компенсации энергии разрыхляющих связей по сравнению с энергией образующихся.

7. Установлена принципиальная возможность эффективного использования неорганических материалов с окислительными свойствами на основе оксидов железа и марганца в процессе газоочистки сероводорода металлургического производства придоменной грануляции шлаков.

Теоретическая и практическая значимость работы:

определяется новыми термодинамическими данными по сорбции серосодержащих газов железомарганцевыми материалами (необогащённой железомарганцевой рудой Улу-Телякского месторождения, республика Башкортостан, оксидами марганца (IV) и железа (III)): значениями констант и энергии Гиббса сорбции, предельной сорбционной емкости, механизмом сорбционного процесса с участием окислителей; определением влияния давления, температуры на степень очистки газовых выбросов, определением технологических характеристик сорбционного процесса.

Получен акт о внедрении результатов диссертационного исследования от 08.04.2022, подтверждающий внедрение результатов в учебный процесс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» на кафедре металлургии в рамках дисциплин «Физическая химия» и «Методы контроля и анализа веществ» и акт о внедрении результатов диссертационной работы от 08.04.2022, подтверждающий решение о намерении внедрения результатов диссертационного исследования Болотова В.А. в деятельности АО «ГосНИИхиманалит» по использованию методики определения каталитической способности любых неорганических материалов в производстве катализаторов.

Предполагаемые объекты внедрения результатов исследований: ПАО «Мечел» Челябинский металлургический комбинат и АО «Магнитогорский металлургический комбинат».

Методология и методы исследования.

В работе использованы экспериментальные и теоретические методы исследований, химические, физические и физико-химические методы изучения состава и свойств материалов, кислотно-основное титрование, рентгенофазовый анализ, сорбционный волюметрический и термогравиметрический методы. Хроматографический метод анализа, позволяющий определять концентрации серосодержащих соединений в исходных и конечных газообразных компонентах, выполнен с использованием газового хроматографа Thermo Trace GC Ultra. Состав сырья и продуктов выполнен рентгенофлуоресцентным методом анализа.

Основные защищаемые положения.

1. Результаты термодинамического анализа процесса поглощения сероводорода марганцевыми материалами характеризуют самопроизвольное смещение равновесия в сторону продуктов сорбции и химической реакции, рассчитанные значения энтальпии по температурной зависимости констант химического равновесия соответствуют экспериментальной величине экзотермического теплового эффекта хемосорбционного процесса, сопровождающегося понижением энтропийного фактора.

2. Лимитирующей стадией процесса поглощения сероводорода железомарганцевыми материалами, включающего физическую сорбцию и химическое превращение компонентов, является химическая реакция, понижение энергии активации которой обеспечивается каталитическим действием оксида железа (III), степень покрытия которого исходными веществами и продуктами реакции, является критерием оценки каталитически активных центров поверхности адсорбента с окислительной функцией по отношению к сероводороду.

Степень достоверности результатов исследования обеспечена корректным применением методов математической обработки информации, непротиворечивостью полученных результатов, подтверждением прогнозных выводов результатами

экспериментальных исследований, апробацией основных положений диссертации в публикациях и выступлениях автора на научных конференциях.

Апробация результатов. Основные положения и результаты диссертации представлены на конференциях:

- 59-я студенческая научная конференция по горному делу в Краковской Горно-Металлургической академии, г. Краков, Польша, 2017 г. Тема доклада: «Сорбционная очистка серосодержащих технологических газов железомарганцевыми материалами»;

- Нефтехимия-2019 II Международный научно-технический и инвестиционный форум по химическим технологиям. Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, 2019 г. республика Беларусь. Тема доклада: «Перспективы использования сорбента на основе марганцевой руды для очистки газовых отходов металлургического производства»;

- Третий международный молодежный научно-практический форум «Нефтяная столица», г. Нижневартовск, 2020 г. Тема доклада: «Наиболее перспективные сорбционные материалы в 2020 году»;

- XVIII Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования», г. Санкт-Петербург, 2020 г. Тема доклада: «Кинетика сорбции серосодержащих газообразных веществ железомарганцевыми материалами»;

- XII Международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев 2021», г. Санкт-Петербург, 2021 г. Тема доклада: «Кинетика процесса сорбции сероводорода на железомарганцевом материале»;

- X Межвузовская конференция-конкурс научных работ студентов «физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А.А. Яковкина, г. Санкт-Петербург, 2021 г. Тема доклада: «Кинетические исследования сорбции сероводорода на железомарганцевых материалах»;

- II Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» г. Санкт-Петербург, 2021 г. Тема доклада:

«Кинетические исследования сорбции сероводорода железомарганцевой руде»;

- III Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» г. Санкт-Петербург, 2022 г. Тема доклада: «Термодинамические характеристики процесса сорбции H₂S на железомарганцевых материалах».

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе зарубежной и отечественной научной литературы по теме исследования, проведении лабораторных исследований с получением экспериментальных данных и дальнейшей их математической обработкой, интерпретации полученных результатов.

Публикации по работе. Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 11 печатных работах, в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 3 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент.

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 5 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 167 наименований. Диссертация содержит 172 страницы машинописного текста, 37 рисунков и 52 таблицы и 4 приложения на 8 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель, задачи и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен анализ литературных данных, освещающих особенности технологических операций, сопровождающихся образованием сероводорода. Проведен сравнительный анализ методов очистки металлургических газов, среди которых сорбционный способ отличается простотой

аппаратурной эксплуатации, безреагентным характером исполнения и высокой степенью эффективности поглощения H_2S .

В качестве сорбционного материала обосновано использование железомарганцевой необогащенной руды, проявляющей окислительную способность к сероводороду. Доказана значимость использования научного подхода изучения сорбционных равновесий, основанного на результатах кинетических и термодинамических параметров процесса.

Сформулированы цель и задачи научного исследования процесса подавления отходящих металлургических газов, содержащих H_2S , в процессе грануляции доменных шлаков.

Во второй главе представлено описание методик, используемых реактивов, аппаратного оформления и методологии экспериментальных исследований.

Третья глава посвящена исследованию процесса адсорбции H_2S железомарганцевыми материалами, определению термодинамических параметров и особенностей сорбционного процесса материалами с окислительной функцией.

В четвертой главе приведены результаты исследований кинетики процесса поглощения H_2S . Установлены особенности каталитического процесса, выведена зависимость скорости процесса поглощения от степени покрытия поверхности исходным компонентом и продуктами реакции.

В пятой главе представлено описание технических решений по очистке выбросных газов придоменной грануляции шлаков от сероводорода и оценка экономической окупаемости данного процесса. Разработана принципиальная технологическая схема очистки газовоздушной смеси, включающей полную утилизацию H_2S в отходящих газах.

В заключении приводится обобщение полученных результатов, сформулированные выводы и рекомендации по результатам выполненных исследований и разработок.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

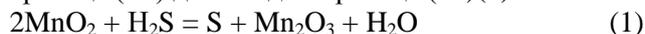
1. Результаты термодинамического анализа процесса поглощения сероводорода марганцевыми материалами характери-

зуют самопроизвольное смещение равновесия в сторону продуктов сорбции и химической реакции, рассчитанные значения энтальпии по температурной зависимости констант химического равновесия соответствуют экспериментальной величине экзотермического теплового эффекта хемосорбционного процесса, сопровождающегося понижением энтропийного фактора.

Исследован процесс поглощения H_2S образцами необогащенной железомарганцевой руды Улу-Телякского месторождения, химический состав которой до и после сорбции представлен в таблице 1. По результатам рентгенофазового анализа (рисунок 1) природный материал содержит немногочисленные кристаллические фазы, представляющие собой смесь оксидов железа (II) и (III) $FeO \cdot Fe_2O_3$, гидратированных оксидов марганца гексагональной сингонии со степенями окисления 2+ и 4+ (таканелит) $(Mn, Ca)Mn_4O_9 \cdot 3H_2O$ и SiO_2 . Материал имеет удельную поверхность $110 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний размер пор $1,36 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, определенные методом тепловой десорбции азота.

Согласно результатам рентгенофазового анализа в образцах руды после контакта с сероводородом отсутствуют какие-либо кристаллические серосодержащие фазы, в то время как наряду с кварцем $2SiO_2 \cdot H_2O$ и оксидом железа (III) появляется новая фаза $MnO(OH)$, являющаяся гидратированной формой оксида марганца (III) $Mn_2O_3 \cdot 2H_2O$.

На образование элементарной серы в составе рудных образцов указывают результаты хроматографического анализа проб, полученных растворением серосодержащего вещества, удаленного с поверхности руды после контакта с H_2S , в толуоле. На основании результатов химического, фазового и хроматографического анализов сделан вывод о сопряженной с процессом адсорбции газа химической реакции окисления сероводорода до элементарной серы и восстановления оксида марганца (IV) до оксида марганца (III)(1):



С целью выяснения особенностей химической сорбции железомарганцевыми материалами изучена сорбция H_2S на оксиде марганца (IV) и смеси оксидов марганца (IV) и железа (III). Согласно результатам химического и фазового анализа на поверхности всех

образцов обнаружена элементарная сера, являющаяся продуктом взаимодействия MnO_2 с H_2S .

Исследована термодинамика процесса поглощения сероводорода железомарганцевыми материалами. Изотермы сорбции при 253 К представлены на рисунках 2 и 3.

Термодинамическое описание изотерм поглощения H_2S железомарганцевыми материалами, линейные формы которых представлены на рисунке 4, проводилось с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича (ДР). По уравнениям аппроксимации линейных форм изотерм сорбции при 253 К рассчитали значения констант равновесия K и изменения энергии Гиббса двух процессов ΔG_{253} , сопровождающих поглощение H_2S железорудными материалами (таблица 2).

Сравнительный анализ данных показал неудовлетворительную интерпретацию процесса поглощения H_2S , описываемую моделью ДР, а именно, положительным значением энергии Гиббса, что противоречит экспериментальному факту – самопроизвольному протеканию процесса. Значения константы и энергии Гиббса процесса окисления сероводорода оксидом марганца, рассчитанные с использованием модели Темкина, составляют $\Delta G_{253} = 770,12 \pm 38,51$ и $K = -13,98 \pm 0,70$ кДж/моль, что значительно ниже рассчитанных стандартных значений термодинамических характеристик при 253К: $6,58 \cdot 10^{28}$ и $-140,46 \pm 7,02$ кДж/моль. Наиболее достоверными результатами являются значения констант и энергий Гиббса, рассчитанные с использованием модели Ленгмюра: $K = (1,72 \pm 0,09) \cdot 10^8$ и $\Delta G_{253} = -39,88 \pm 1,99$ кДж/моль, характеризующие процесс поглощения сероводорода образцами железомарганцевой руды, $K = (2,20 \pm 0,11) \cdot 10^8$, $\Delta G_{253} = -40,41 \pm 2,02$ кДж/моль – смесью оксидов MnO_2 и Fe_2O_3 и $K = (2,48 \pm 0,12) \cdot 10^8$, $\Delta G_{253} = -40,66 \pm 2,03$ кДж/моль – оксидом марганца (IV).

Высокие значения констант равновесия процессов поглощения сероводорода, собственно, как химическая реакция, так и сорбция, характеризуют смещение равновесия в сторону продуктов реакции, и как следствие, степень необратимости процесса.

Для определения теплового эффекта процесса получены изотермы сорбции при 298 К (рисунок 5), интерпретируемые

моделью Ленгмюра (рисунок 6) и рассчитаны термодинамические параметры, представленные в таблице 3.

Энтальпия процесса поглощения H_2S на образцах изучаемых материалах в интервале температур 253-298 К рассчитана по уравнению изобары (2) и измерена при 253 К (ΔH_{253}^0) (таблица 4):

$$\Delta H_{(T_2-T_1)}^0 = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{K_2}{K_1} \quad (2)$$

где K_1 и K_2 – константы хемосорбционного равновесия при соответствующих температурах T_1 и T_2

Рассчитанные по температурной зависимости константы химического равновесия значения энтальпии для руды составляют $-68,98 \pm 3,45$ кДж/моль, для смеси $MnO_2 + Fe_2O_3$ $-244,03 \pm 12,20$ кДж/моль и оксида марганца MnO_2 $-103,826 \pm 5,19$ кДж/моль, и соответствуют величине теплового эффекта, измеренного непосредственно в ходе хемосорбционного процесса сероводорода, сопровождающегося понижением энтропийного фактора.

Марганцевая руда отличается более высоким значением предельной емкости $6,58 \pm 0,33$ моль/кг по сравнению с оксидами: $3,47 \pm 0,17$ моль/кг для смеси $MnO_2 + Fe_2O_3$ и $5,00 \pm 0,25$ моль/кг для MnO_2 , что объясняется присутствием в ней кристаллических и аморфных фаз силикатов и гидратированного оксида кремния. Именно фазы в составе руды, индифферентные к окислению сероводорода до элементарной серы, обеспечивают сорбционный эффект. Нагревание образцов руды сопровождается выделением сероводорода в газовую фазу, в то время как, с поверхности оксидов выделение H_2S не наблюдали, что подтверждает наличие химического взаимодействия между адсорбатом и адсорбентами.

С целью определения термодинамических параметров физической сорбции исследовали процесс поглощения H_2S смесью оксидов кремния, алюминия и карбоната кальция в массовом отношении $SO_2:Al_2O_3:CaCO_3=14:5:4$ в соответствии с относительным количеством данных компонентов в руде.

Наиболее адекватно интерпретируют процесс физической сорбции модели Фрейндлиха и Ленгмюра. Получены значения константы равновесия и энергии Гиббса, удовлетворительно согласующиеся между собой: $7,28 \cdot 10^6$ и $3,71 \cdot 10^6$, $-36,76$ кДж/моль и $-39,17$ кДж/моль соответственно.

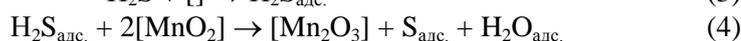
Силы взаимодействия молекул H_2S с поверхностью оксидов кремния, алюминия и карбоната кальция имеют ту же природу, что и силы взаимодействия между молекулами жидкости – Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, основными силами из которых являются дисперсионные. Электрическое поле мгновенных диполей молекул компонентов модельной смеси индуцирует дипольный момент молекулы сероводорода, что приводит к возникновению сил притяжения между ними. Молекулы H_2S представляют собой постоянные диполи, а поверхность смеси твердых веществ имеет ионную структуру, что определяет дипольную ориентацию как основную силу физической сорбции.

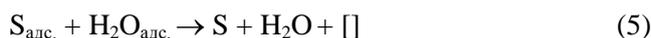
2. Лимитирующей стадией процесса поглощения сероводорода железомарганцевыми материалами, включающего физическую сорбцию и химическое превращение компонентов, является химическая реакция, понижение энергии активации которой обеспечивается каталитическим действием оксида железа (III), степень покрытия которого исходными веществами и продуктами реакции, является критерием оценки каталитически активных центров поверхности адсорбента с окислительной функцией по отношению к сероводороду.

Определены кинетические особенности процесса сорбции H_2S неорганическими железомарганцевыми материалами. Экспериментальные и интерпретируемые кинетические зависимости изменения концентрации H_2S от времени сорбции на руде при 252, 280, 298 К представлены на рисунках 7 и 8.

Выявлен каталитический эффект сорбционного процесса за счет присутствия в железомарганцевых образцах оксида железа (III). Рассчитаны значения энергии активации сорбции H_2S образцами руды и модельными образцами, имитирующими состав железомарганцевого материала, но не содержащими Fe_2O_3 , равные $3,9 \pm 0,2$ кДж/моль и $18,6 \pm 0,9$ кДж/моль.

Каталитическое превращение H_2S , включающее стадии физической адсорбции, хемосорбции исходных компонентов и продуктов реакции, протекает по уравнениям (3)-(5):





где $[]$ – свободный для хемосорбции участок на активной поверхности адсорбента.

Согласно правилу Бренстеда–Поляни выразили энергию активаций каждой из стадий, учитывая, что энергия активации первой стадии будет уменьшаться на величину теплоты ΔH_1 хемосорбции H_2S , в то время как энергия активации второй стадии за счет образовавшихся связей адсорбированного H_2S с катализатором должна возрасти на величину теплоты хемосорбции исходного вещества H_2S и уменьшаться с ростом теплоты хемосорбции продуктов реакции $S_{\text{адс.}} + H_2O_{\text{адс.}}$, энергия третьей ступени будет возрастать с ростом теплоты хемосорбции продуктов (6)-(8):

$$E_1 = E_{01} - \alpha \cdot \Delta H_1 \quad (6)$$

$$E_2 = E_{02} + (1-\alpha) \cdot \Delta H_1 - \alpha \cdot \Delta H_2 \quad (7)$$

$$E_3 = E_{03} + (1-\alpha) \cdot \Delta H_2 \quad (8)$$

где $E_{1,2,3}$ – энергия активации 1, 2 и 3 стадии процесса с участием катализатора; ΔH_1 и ΔH_2 – теплоты хемосорбции исходного $H_2S_{\text{адс.}}$ и продуктов реакции $S_{\text{адс.}} + H_2O_{\text{адс.}}$; α – коэффициенты для соответствующей реакции (4) и катализатора

Тогда скорости сорбции H_2S можно выразить уравнением (9):

$$v_1 = K_{01} \exp\left(-\frac{E_{01} - \alpha \Delta H_1}{RT}\right) (1 - \theta_1 - \theta_2) = k_1 \exp\left(\frac{\alpha \Delta H_1}{RT}\right) (1 - \theta_1 - \theta_2) \quad (9)$$

скорость химической реакции уравнением (10):

$$v_2 = K_{02} \exp\left(-\frac{E_{02} - (1-\alpha) \Delta H_1 - \alpha \Delta H_2}{RT}\right) \theta_1 = k_2 \exp\left(\frac{\alpha \Delta H_2 - (1-\alpha) \Delta H_1}{RT}\right) \theta_1 \quad (10)$$

и скорость десорбции сероводорода уравнением (11):

$$v_3 = K_{03} \exp\left(-\frac{E_{03} - (1-\alpha) \Delta H_2}{RT}\right) \theta_2 = k_3 \exp\left(\frac{(1-\alpha) \Delta H_2}{RT}\right) \theta_2 \quad (11)$$

где θ_1 и θ_2 – доли поверхности Fe_3O_4 , занятые хемосорбционными компонентами H_2S и $S_{\text{адс.}}, H_2O_{\text{адс.}}$; K_{01}, K_{02}, K_{03} – константы скорости 1, 2 и 3 стадии процесса; k_1, k_2, k_3 – коэффициенты, не зависящие от теплоты хемосорбции.

При достижении стационарного состояния процесса сорбции H_2S общая скорость системы будет равна скорости каждой из сопряженных стадий, из равенства которых, получаем уравнение (12):

$$v = \frac{k_2 \exp\left(\frac{\alpha \Delta H_2 - (1-\alpha) \Delta H_1}{RT}\right)}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1} \exp\left(\frac{\alpha \Delta H_2 - \Delta H_1}{RT}\right) + \frac{k_2}{k_3} \exp\left(\frac{\Delta H_2 - (1-\alpha) \Delta H_1}{RT}\right)\right)} \quad (12)$$

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 данного уравнения (13):

$$\Delta H_1 = RT \ln\left(\frac{k_2}{k_1} \frac{\alpha}{1-\alpha}\right) + \alpha \Delta H_2 \text{ и } \Delta H_2 = RT \ln\left(\frac{k_3}{k_2} \frac{\alpha}{1-\alpha}\right) + (1-\alpha) \Delta H_1, \quad (13)$$

подстановка которых в уравнения (14) и (15):

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

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

позволяет получить выражения для долей поверхности катализатора θ_1 и θ_2 , оптимально покрытых хемосорбированными веществами. Выявлена неравнозначная степень покрытия компонентами химической реакции поверхности катализатора: доля θ_1 , занятая исходным компонентом H_2S , составила 0,23, в то время как доля хемосорбционных продуктов лишь 0,07.

Полученные данные по сорбции H_2S в динамических условиях используются для технологического расчета адсорбционной установки периодического действия с неподвижным слоем сорбента – железомарганцевой руды. Основные технологические параметры сорбционной установки: рабочая скорость газа 0,22 м/с; диаметр аппарата 0,6 м; высота слоя адсорбента 0,5 м; высота цилиндрической части 1,5 м и объем H_2S , поступающего в адсорбер, 314 кг. Один из аппаратов предназначен для проведения сорбции H_2S , другой – для регенерации сорбента.

Технологическая схема очистки газовой смеси, содержащей H_2S , приведена на рисунке 9. Исходное содержание H_2S в составе технологических газов составляет 1,9 мг/м³, что превышает в 231 раз значение ПДК в атмосферном воздухе. За цикл принимается количество сорбционных стадий с заданным расходом адсорбата, приводящим к фазовым изменениям MnO_2 в силу химического превращения, не более 4,5 % от исходного содержания. Газовоздушная смесь подвергается сорбционной очистке с использованием необо-

гашенной руды гранулометрического состава не менее 1,5-2,0 мм. Расход поступающей в адсорбер газовоздушной смеси составляет 240 м³/ч.

Согласно экспериментальным данным очистка газа от H₂S осуществима на 99,99%. Полученную элементарную серу на поверхности руды удаляют механическим путем с использованием острого водяного пара, перегретого выше температуры кипения, просушивают и далее обрабатывают раствором H₂SO₄ до получения SO₂, непосредственно используемого в синтезе концентрированной серной кислоты. Очищенная от серы руда подвергается сернокислотному выщелачиванию 25 % раствором при 20-85°C согласно основной технологии переработки марганцевой руды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи - разработка технологических решений, направленных на модернизацию технологии утилизации серосодержащих металлургических газов в процессе придоменной грануляции шлаков с использованием дешевых и эффективных железомарганцевых материалов

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Показана принципиальная возможность эффективного использования неорганических материалов с окислительными и каталитическими свойствами на основе MnO₂ и Fe₂O₃ в процессе газочистки сероводорода, образуемого в процессе придоменной грануляции шлака.

2. Согласно результатам химического, хроматографического и рентгенофлуоресцентного анализов на поверхности железомарганцевой руды образуется элементарная сера и кристаллическая фаза Mn₂O₃·2H₂O, отсутствующая в исходных образцах. На основании анализа продуктов сорбционного поглощения H₂S процесс выражен химической реакцией (1).

3. Марганцевая руда характеризуется более высоким значением предельной емкости по сравнению с оксидами MnO₂+Fe₂O₃ и MnO₂, что объясняется наличием в ней кристаллических и аморфных гид-

ратированных фаз SiO_2 , индифферентных к окислению H_2S , но обеспечивающих физическую сорбцию.

4. Рассчитаны значения энтропии и энтальпии $\Delta H^0_{(253-298)}$ сорбции H_2S на руде $-1,13 \pm 0,07$ кДж/моль, модельной смеси $\text{MnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ $-13,09 \pm 0,65$ кДж/моль и MnO_2 $-3,65 \pm 0,18$ кДж/моль процесса, удовлетворительно совпадающие с экспериментальными тепловыми эффектами поглощения H_2S .

5. Выявлены кинетические особенности процесса сорбции H_2S , а именно каталитический эффект, обеспечиваемый присутствием в железомарганцевых образцах Fe_2O_3 . Рассчитаны значения энергии активации сорбции H_2S образцами руды и модельными образцами, имитирующими состав руды, но не содержащими Fe_2O_3 .

6. Математическое описание хемосорбционного процесса, учитывающее сопряженные стадии сорбции и десорбции всех участников реакции окисления H_2S , основанное на теории Бренстеда-Поляни, может использоваться для описания любых каталитических процессов с целью определения активности катализатора.

7. На основе результатов сорбции в динамических условиях произвели выбор и расчет основных технологических параметров сорбционной установки.

8. Выполнен материальный баланс процесса поглощения H_2S , образуемого в процессе придоменной грануляции шлака железомарганцевой рудой Улу-Телякского месторождения, добываемой открытым способом компанией ООО «Башминералресурс» и проведена экономическая оценка рентабельности способа очистки газовой смеси. Экономическая эффективность разработанной технологии обусловлена простотой эксплуатации предложенного оборудования и технологических решений, в результате которых будут значительно сокращаться технологические выбросы, превышающие ПДК, что позволит сократить расходы на оплату штрафов за нарушение экологических норм и увеличит прибыль от реализации серной кислоты.

9. Основные задачи, сформулированные в работе, решены полностью, достигнута цель работы.

10. Технические решения, разработанные в настоящем исследовании, могут быть реализованы на ПАО «Магнитогорский метал-

лургический комбинат».

11. Использование железомарганцевых материалов с окислительной функцией перспективно в процессе утилизации сернисто-содержащих газов. Конечной целью технологии конверсии SO₂ является получение металлургического продукта – сульфата марганца.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. Черемисина, О.В. Сорбционная очистка технологических газов металлургического производства от серосодержащих компонентов / О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, **В.А. Болотов** // Вестник Южно-Уральского гос.университета. Серия: Металлургия. - 2019. - Т. 19. - № 2. - С. 71-78.

2. Черемисина, О.В. Утилизация технологических газов перспективными сорбционными материалами / О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, **В.А. Болотов** // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. - 2020. - Т. 20. - № 2. - С. 93-100.

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus):

3. **Bolotov, V.A.** Prospects for the use of the sorbent for purification of gases from sulfur-containing components on the basis of manganese ore / **Bolotov V.A.**, Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Alferova D.A. // Key Engineering Materials. - 2020. - Т. 836 - p. 13-18.

4. Cheremisina, E. Kinetic features of the hydrogen sulfide sorption on the ferro-manganese material / Cheremisina E., Cheremisina O., Ponomareva M., **Bolotov V.**, Fedorov A. // Metals - 2021. - 11(1) - 90 - p. 1-12.

5. Cheremisina, O.V. Thermodynamic characteristics of the hydrogen sulfide sorption process by ferromanganese materials / Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., **Bolotov V.A.**, Osipov A.S., Sitko A.V. // ACS Omega. - 2022 - 7 - p. 3007-3015.

Публикации в прочих изданиях:

6. **Bolotov, V.A.** Sorption purification of process gases of metallurgical production from sulfur components / **Bolotov V.A.** // 59th Scientific Conference of Students and Young Scientists, AGH, Poland,

Krakow – 2018 – p.94.

7. Cheremisina, O. The sorption process in the removal of sulfur components from industrial emissions / Cheremisina O., Ponomaryova M., **Bolotov V.**, Alabusheva V., Khaustov S. // Surveying Geology & Mining Ecology Management (SGEM). - Sofia, 2019. - Vol 19 - p. 947-952.

8. **Болотов, В.А.** Перспективы использования сорбента на основе марганцевой руды для очистки газовых отходов металлургического производства / **В.А. Болотов** // Нефтехимия - 2019. II Международный научно-технический и инвестиционный форум по химическим технологиям и нефтегазопереработке. - 2019. - С. 160-165.

9. Осипов, А.С. Кинетические исследования сорбции сероводорода на железомарганцевой руде / А.С. Осипов, О.В. Черемисина, **В.А. Болотов**, М.А. Пономарева // II Всероссийская научно-прак. конференция студентов и молодых ученых. Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД. - 2021. - 3 - с. 92-96.

10. **Bolotov, V.A.** Thermodynamic characteristics of the hydrogen sulfide sorption process by ferromanganese materials / **Bolotov V.A.**, Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Osipov A.S. // MENDELEEV 2021. Book of abstracts XII International Conference on Chemistry for Young Scientists. S-Pb, - 2021. - p. 200.

11. Осипов, А.С. Кинетические исследования сорбции сероводорода на железомарганцевых материалах / А.С. Осипов, О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, **В.А. Болотов** // X Межвузовская конференция-конкурс научных работ студентов «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» им. А.А. Яковкина. - 2021. - 3 - с. 125-128.

Патенты:

12. Патент № 2761211 Российская Федерация, МПК В01D 53/52 (2021.08); В01D 53/74 (2021.08); В01D 53/86 (2021.08); В01J 20/02 (2021.08); В01J 20/06 (2021.08). Способ очистки выбросных газов металлургических производств от сероводорода: № 2021104410: заявл. 20.02.2021; опубл. 06.12.2021 / О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, **В.А. Болотов**, Д.А. Баландинский; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». – 7 с. : ил.

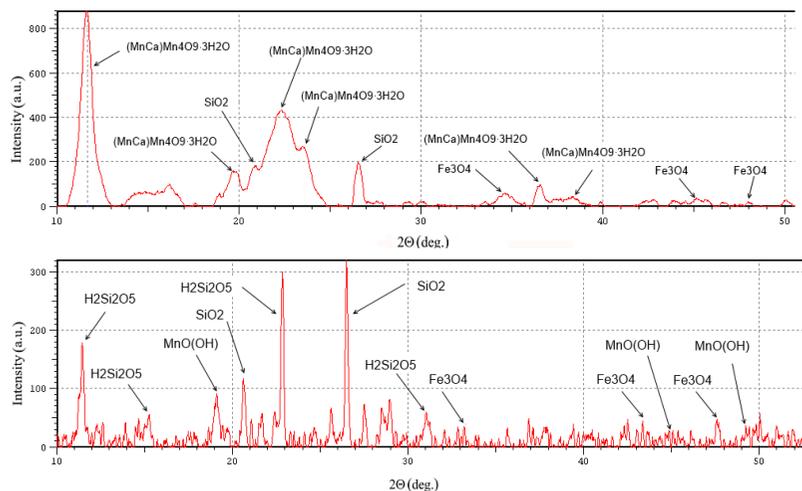


Рисунок 1 – Рентгенограмма образцов руды до и после контакта с H₂S

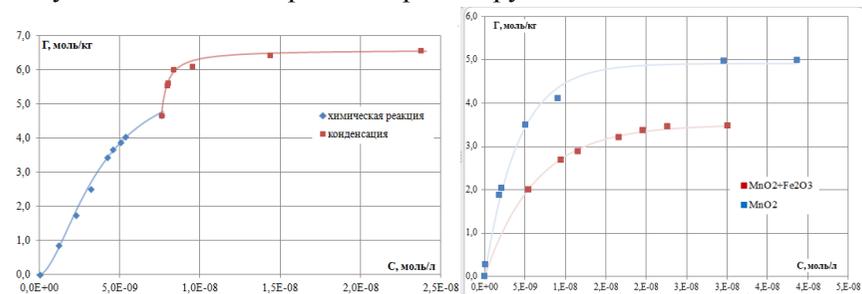


Рисунок 2 – Изотерма сорбции H₂S на марганцевой руде при 253 К

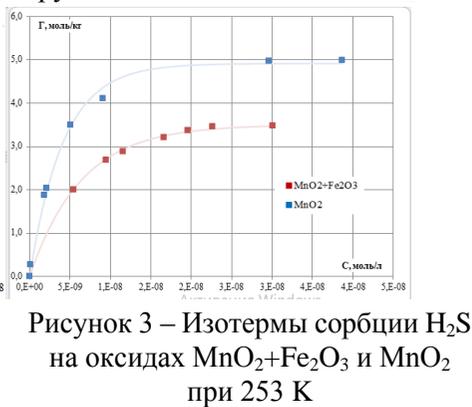


Рисунок 3 – Изотермы сорбции H₂S на оксидах MnO₂+Fe₂O₃ и MnO₂ при 253 К

Таблица 1 – Химический состав руды

Компонент	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	При- меси
Содержание, масс % до и после сорбции	48,2 10,2	24,6 21,7	8,6 6,5	7,5 2,3	7,1 3,7	1,9 1,3	1,5 1,5	0,2 52,5	0,1 0,3	0,3 10,2

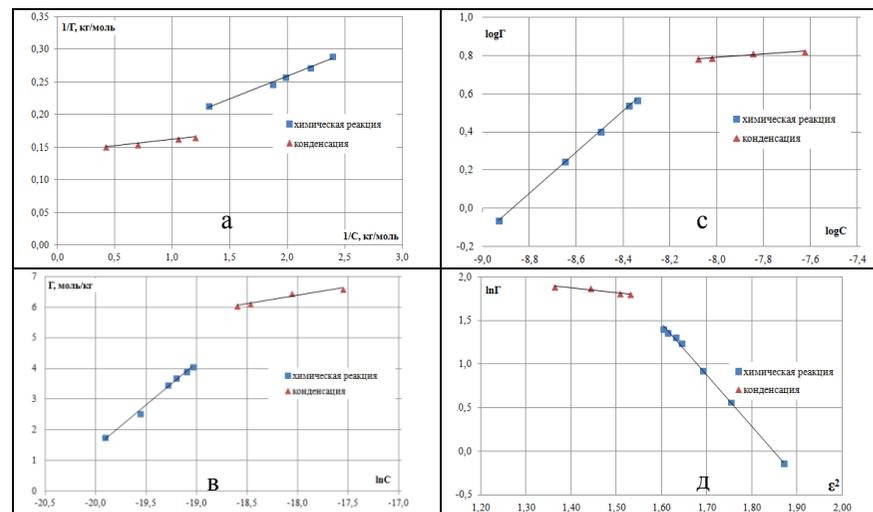


Рисунок 4 – Линейные формы изотермы сорбции H₂S на марганцевой руде, описанные моделями Ленгмюра (а), Фрейндлиха (в), Темкина (с) и ДР (д)

Таблица 2 – Результаты термодинамического описания поглощения сероводорода железомарганцевой рудой, смесью оксидов MnO₂ и Fe₂O₃ и MnO₂

Модель	Материал	Коэффициент корреляции R ²	K	ΔG ₂₅₃ , кДж/моль
Ленгмюра	Руда (хим. р-ция)	0,9915	(1,72±0,09)·10 ⁸	- 39,88±1,99
	Руда (конденсация)	0,9789	(7,16±0,36)·10 ⁸	- 42,89±2,14
	MnO ₂	0,9959	(2,48±0,12)·10 ⁸	- 40,66±2,03
	MnO ₂ и Fe ₂ O ₃	0,9985	(2,20±0,11)·10 ⁸	- 40,41±2,02
Фрейндлиха	Руда (хим. р-ция)	0,9897	(3,36±0,17)·10 ⁹	- 46,14±2,31
	Руда (конденсация)	0,9364	30,09±1,50	- 7,16±0,36
	MnO ₂	0,9995	(1,25±0,06)·10 ⁶	- 29,526±1,48
Темкина	MnO ₂ и Fe ₂ O ₃	0,9729	2673,62±133,68	- 16,60±0,83
	Руда (хим. р-ция)	0,9926	770,12±38,51	- 13,98±0,70
	Руда (конденсация)	0,9397	3867,60±193,38	- 17,38±0,87
	MnO ₂	0,9637	1824,39±91,22	- 17,79±0,79
Дубинина-Радужкевича	MnO ₂ и Fe ₂ O ₃	0,9977	2315,20±115,76	- 16,30±0,81
	Руда (хим. р-ция)	0,9973	(6,00±0,30)·10 ⁻⁹	+ 39,80±1,99
	Руда (конденсация)	0,9399	(5,00±0,25)·10 ⁻¹⁰	+ 45,03±2,25
	MnO ₂	0,9915	(1,00±0,05)·10 ⁻⁸	29,05±1,45
MnO ₂ и Fe ₂ O ₃	0,9978	(2,00±0,01)·10 ⁻⁷	27,59±1,38	

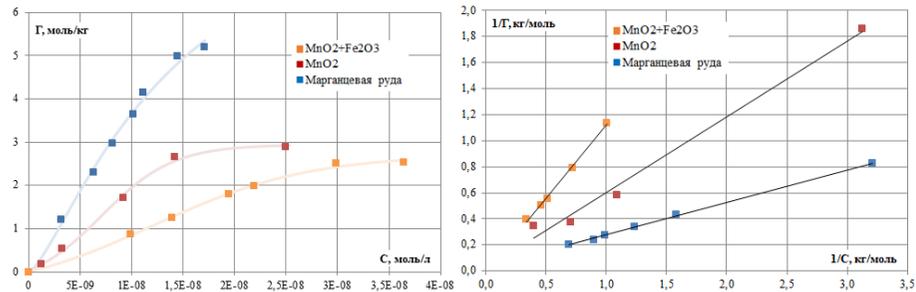


Рисунок 5 – Изотермы сорбции H_2S рудой при 298K, $MnO_2+Fe_2O_3$ и MnO_2

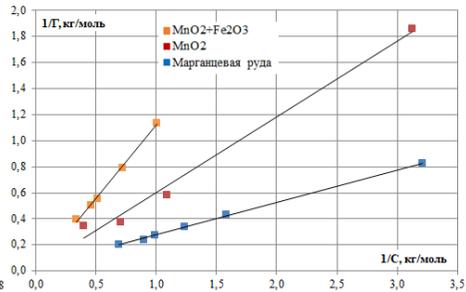


Рисунок 6 – Линейные формы изотерм, описанные моделью Ленгмюра

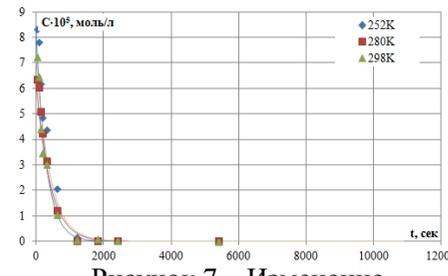


Рисунок 7 – Изменение концентрации H_2S от времени сорбции

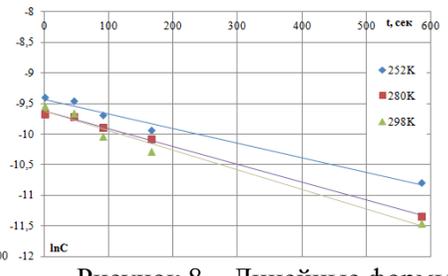


Рисунок 8 – Линейные формы кинетических зависимостей сорбции H_2S

Таблица 3 – Термодинамические параметры сорбции H_2S при 298 K

Материал	R^2	K	ΔG_{298} , кДж/моль
Марганцевая руда	0,9992	$(8,80 \pm 0,44) \cdot 10^6$	$-39,69 \pm 1,98$
$MnO_2+Fe_2O_3$	0,9964	$(6,00 \pm 0,30) \cdot 10^3$	$-21,54 \pm 1,08$
MnO_2	0,9891	$(2,83 \pm 0,14) \cdot 10^6$	$-36,79 \pm 1,84$

Таблица 4 – Термодинамические параметры поглощения H_2S марганцевыми материалами

Материал	T, K	K	$-\Delta G_T$, кДж/моль	$-\Delta H_{253}^0$, кДж/моль	$-\Delta S_{253}$, Дж/моль·K	$-\Delta H_{(253-298)^0}$, кДж/моль	$-\Delta S_{253}$, Дж/моль·K
Марганцевая руда	253	$(1,72 \pm 0,09) \cdot 10^8$	$39,88 \pm 1,99$	$69,44 \pm 1,39$	$116,82 \pm 5,84$	$68,98 \pm 3,45$	$114,99 \pm 5,75$
	298	$(8,80 \pm 0,44) \cdot 10^6$	$39,69 \pm 1,98$				
$MnO_2+Fe_2O_3$	253	$(2,20 \pm 0,11) \cdot 10^8$	$40,41 \pm 2,02$	$226,11 \pm 11,31$	$734,01 \pm 11,31$	$244,03 \pm 12,20$	$804,83 \pm 40,24$
	298	$(6,00 \pm 0,30) \cdot 10^3$	$21,54 \pm 1,08$				
MnO_2	253	$(2,48 \pm 0,12) \cdot 10^8$	$40,66 \pm 2,03$	$100,46 \pm 5,02$	$236,37 \pm 11,82$	$103,826 \pm 5,19$	$249,66 \pm 12,48$
	298	$(2,83 \pm 0,14) \cdot 10^6$	$36,79 \pm 1,84$				

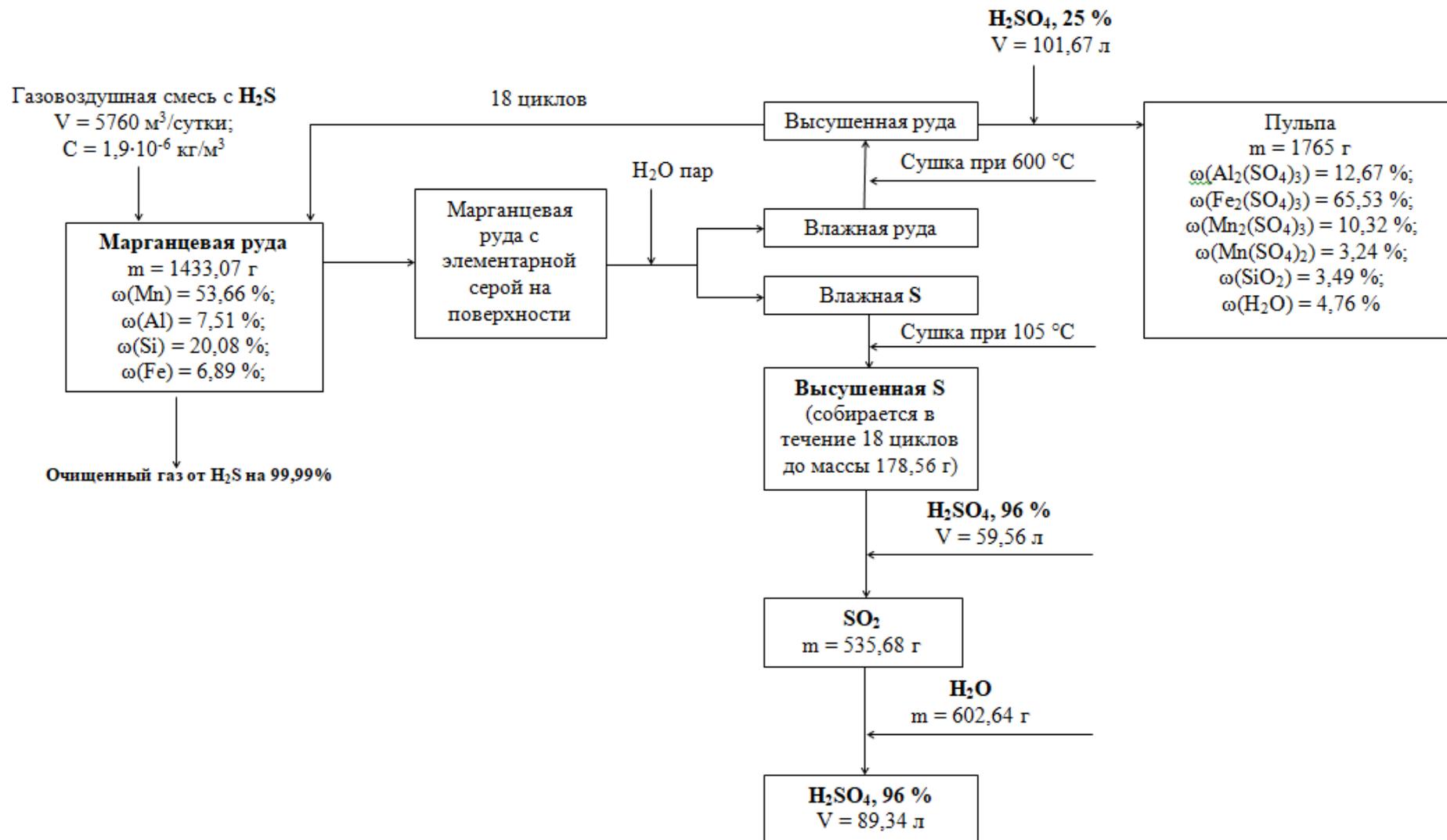


Рисунок 9 – Схема процесса очистки газовоздушной смеси, содержащей сероводород, железомарганцевой рудой