

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет»

*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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Черемисина О.В.

Санкт-Петербург – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>13</b>
1.1 Актуальность работы.....	13
1.2 Формирование выбросов сероводорода в атмосферу.....	14
1.3 Выделение сероводородсодержащих газов в современных технологиях переработки шлаков доменного производства и методы их подавления.....	18
1.3.1 Очистка газов сорбционными методами.....	23
1.3.2 Использование марганцевых руд в качестве сорбентов для очистки технологических газов.....	36
1.4 Переработка марганцевой руды.....	39
1.4.1 Переработка руд с высоким содержанием марганца.....	41
1.4.2 Переработка руд с низким содержанием марганца.....	44
1.5 Физико-химические основы сорбционного извлечения сероводорода.....	52
1.5.1 Определение термодинамических и кинетических параметров сорбции сероводорода на углеродных материалах.....	52
1.5.2 Определение термодинамических и кинетических параметров сорбции сероводорода пористыми материалами различной морфологии.....	59
1.6 Выводы к главе 1.....	66
<b>ГЛАВА 2 МЕТОДЫ АНАЛИЗОВ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....</b>	<b>68</b>
2.1 Методы анализов, используемые реактивы.....	68
2.1.1 Кислотно-основное титрование.....	68
2.1.2 Хроматографический метод.....	69
2.1.3 Рентгенофазовый метод.....	70
2.1.4 Метод тепловой десорбции азота.....	70
2.1.5 Термогравиметрический метод.....	71
2.1.6 Рентгенофлуоресцентный (РФА) метод.....	71
2.1.7 Морфологический анализ.....	72

2.1.8 Термохимический анализ.....	73
2.2 Методики анализов.....	73
2.2.1 Подготовка железомарганцевой руды для испытания.....	73
2.2.2 Подготовка модельной смеси на основе оксидов марганца (IV) и железа (III) для испытаний.....	73
2.2.3 Синтез сероводорода.....	74
2.2.4 Аппаратурное оформление эксперимента.....	74
2.2.5 Проведение сорбции в статических условиях.....	76
2.2.6 Проведение сорбции в динамических условиях.....	78
2.3 Характеристика железомарганцевых материалов.....	78
2.3.1 Фазовый и элементный состав железомарганцевой руды.....	79
2.3.2 Исследование удельной поверхности и пористости марганцевой руды.....	81
2.3.3 Определение количества связанной в порах и каналах минералов воды.....	83
2.4 Выводы по главе 2.....	84
<b>ГЛАВА 3 ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ.....</b>	<b>86</b>
3.1 Химическая адсорбция сероводорода железомарганцевыми материалами.....	86
3.2 Термодинамические характеристики сорбции сероводорода железомарганцевыми материалами.....	90
3.3 Термодинамические параметры физической сорбции сероводорода.....	109
3.4 Выводы к главе 3.....	114
<b>ГЛАВА 4 КИНЕТИКА СОРБЦИИ СЕРОВОДОРОДА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ.....</b>	<b>117</b>
4.1 Кинетические характеристики сорбции сероводорода железомарганцевыми материалами.....	117
4.2 Выводы к главе 4.....	127
<b>ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОЧИСТКИ СЕРОВОДОРОДА В СОСТАВЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ГАЗОВ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ.....</b>	<b>129</b>

5.1 Расчет технологических параметров адсорбционной установки периодического действия с неподвижным слоем сорбента.....	129
5.2 Материальный баланс процесса поглощения сероводорода, образуемого в процессе придоменной грануляции шлака.....	131
5.3 Экономическая оценка рентабельности технологи очистки газовой смеси, содержащей сероводород, необогащенной железомарганцевой рудой Улу-Телякского месторождения.....	138
5.3.1 Эффекты, получаемые от внедрения проекта сорбционной очистки сероводородсодержащих газов в процессе придоменной грануляции шлаков....	139
5.4 Выводы по главе 5.....	140
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>142</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>142</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс.....</b>	<b>165</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт о внедрении результатов диссертационной работы в научную деятельность.....</b>	<b>166</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В Схема процесса очистки газовой смеси.....</b>	<b>168</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г Результаты экономической оценки рентабельности технологи очистки газовой смеси, содержащей сероводород, необогащенной железомарганцевой рудой Улу-Телякского месторождения.....</b>	<b>169</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Металлургия – 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 [55].

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 [38].

Эксплуатация технологических переделов, связанных с аппаратурным обеспечением химических реакций, сложностью фильтрации мелкодисперсной серосодержащей водной смеси и выделением попутных аминосодержащих 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 [49, 52].

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 [16].

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.

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

### **Основные задачи исследований:**

1. Определение механизма сорбции сероводорода марганцевыми материалами: необогащенной 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: необогащенной 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 придоменной грануляции шлаков использованием железомарганцевых необогащенных руд в качестве сорбционного материала.

#### **Научная новизна:**

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 смесив  $MnO_2$  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  $\text{SiO}_2$ .

5. Рассчитаны значения энергии активации  $E_a$  сорбции  $\text{H}_2\text{S}$  образцами руды и модельными образцами, имитирующими состав железомарганцевого материала, в том числе не содержащими  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 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 (необогатённой 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» (приложение А) 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 (приложение Б).

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.

### **Положения, выносимые на защиту**

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, химическое превращение компонентов и десорбцию продуктов реакции, 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 следующих конференциях:

- 59-я студенческая научная конференция по горному делу в Краковской Горно-Металлургической академии, г. Краков, Польша, 2018 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  $H_2S$  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**

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 диссертации**

Диссертация состоит из оглавления, введения, 5 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 167 наименования.

Диссертация содержит 172 страницы машинописного текста, 37 рисунков и 52 таблиц и 4 приложения на 8 страницах.

# ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

## 1.1 Актуальность работы

Металлургическая промышленность – это отрасль, включающая в себя производство металлов и сплавов; в данной области постоянно внедряются инновации, направленные на устойчивое производство с минимальным воздействием на окружающую среду [150].

Металлургия является одной из крупнейших отраслей в мире, которая включает в себя такие переделы, как: производство агломерата и окатышей, доменное, коксохимическое, сталеплавильное и прокатное производство. На данных участках применяются процессы термической переработки сырья с использованием высокотемпературных химических процессов, а также сжигания углеродсодержащих источников энергии, что приводит к образованию отходящих газов, являющихся источниками загрязнения атмосферы [90]. Основными источниками органических загрязнений в металлургической промышленности являются такие процессы, как: гашение кокса, прокат стали, экстрагирование растворителем и гальваника. В ходе данных технологических операций образуются твердые, жидкие и газообразные отходы [149].

Эффективными методами очистки воздушной среды от технологических газов являются сорбционные методы [108, 148]. Учитывая масштабы утилизируемых газообразных веществ, в качестве перспективных и недорогих сорбентов целесообразно использовать пористые неорганические материалы, содержащие вещества, проявляющие окислительные свойства к целому ряду газообразных соединений.

В технологии газоочистки в качестве окислителя широко используются оксиды марганца. Существуют различные синтетические сорбенты, на поверхность которых наносится пленка из оксидов марганца. Известно, что на поверхности оксида марганца происходит окислительная деструкция фенолов и цианистых соединений, сорбция сероводорода и оксида серы (IV), органических соединений.

Россия является мировым лидером по добыче марганцевых руд, которые могут быть использованы в качестве сорбционного материала с окислительной функцией для утилизации оксидов углерода и серы, сероводорода, целого спектра летучих органических соединений. Таким образом, утилизация технологических газов металлургических производств, перерабатывающих железомарганцевые руды, может иметь выраженный циклический характер, что позволит существенно снизить техногенную нагрузку на окружающую среду.

## 1.2 Формирование выбросов сероводорода в атмосферу

Наибольший уровень загрязнения атмосферного воздуха в России отмечается в таких «металлургических» городах, как: Челябинск, Норильск, Новокузнецк, Череповец, Липецк. Множество технологических процессов производства стали, чугуна и их дальнейшего передела протекают с образованием большого количества отходов вредных газообразных соединений и пыли, шламов, шлаков, сточных вод, которые содержат в себе вещества, загрязняющие атмосферу [8, 70].

Основными газовыми выбросами металлургических предприятий являются пыль, оксиды углерода, серы, азота и другие, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Газовые отходы металлургического производства до очистки

Наименование выбросов	Агломерационное производство, кг/т агломерата	Доменное производство, чугуна кг/т	Сталеплавильное производство, кг/т стали	Прокатное производство
Пыль	20-25	100-106	13-32	0,1-0,2 кг/т проката
Оксиды серы	3-25	0,2-0,3	0,4-35	0,4 т/м поверхности металла
Оксид углерода	20-50	600-605	0,4-0,6	0,7 т/м поверхности металла
Оксиды азота	-	-	0,3-3,0	0,5 т/м поверхности металла
Сероводород	-	10-60	-	-
Пары эмульсии	-	-	-	при металлообработке
Аэрозоли травильных растворов	-	-	-	в травильных отделениях

Металлургические предприятия включают в себя доменное, коксохимическое, ферросплавное, агломерационное и сталеплавильное производства, которые являются основными источниками загрязнения атмосферы (таблица 2).

Таблица 2 – Основные источники газовых выбросов металлургических предприятий

Вид производства	Основные операции	Вспомогательные операции
Доменное	Загрузка шихтовых материалов, выплавка и разливка чугуна, грануляция шлака	Доставка в доменный цех шихтовых материалов и выгрузка на рудном дворе и в бункеры эстакады
Агломерационное и производство окатышей	Спекание агломерационной шихты, охлаждение агломерата и возврата, обжиг окатышей	Дробление, грохочение и транспортировка шихты
Прокатное	Нагрев заготовки, зачистка металла	Резка металла на ножницах, удаление окалины, травление металла, охлаждение валков
Сталеплавильное	Выплавка и разливка стали, загрузка шихтовых материалов в печь	-
Ферросплавное	Выплавка ферросплавов и выпуск их из печи, загрузка шихтовых материалов	Грануляция, охлаждение, отгрузка металла, сушка, подогрев, очистка ковшей; размягчение и коксование электродной массы

Кокс является важным сырьем для производства чугуна в доменной печи [53] и используется в черной металлургии в как топливо и восстановитель. Для производства 1 т чугуна требуется около 0,6 т. кокса [91]. Коксохимическое производство выделяет в атмосферу большое количество пыли и газов, включающих в себя CO, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> и другие, представленные в таблице 3 [114].

Загрязнение при производстве кокса происходит из следующих источников:

- выброс пыли и ядовитых газов таких, как CO, H<sub>2</sub>S и других во время загрузки и выгрузки материалов, т.е. при открытии крышки для засыпки угля и открытии дверей для удаления кокса.

- выбросы пыли и ядовитых газов при тушении раскаленного кокса водой для его охлаждения и предотвращения его возгорания [11, 34, 36-37, 54].

- неконденсирующиеся газы, выходящие из печи, содержащие  $H_2S$  и другие органические соединения серы. Эти газы обычно сжигают для снабжения теплом тех же печей или котлов и других установок [51, 53].

Немногие заводы удаляют  $H_2S$  и органическую серу перед использованием этих газов в качестве топлива. Предпринимаются некоторые попытки уменьшить загрязнение из этих источников, например, тушение горячего кокса инертным газом в замкнутой системе, но этот процесс пока не получил широкого распространения [92].

Таблица 3 – Основные газовые компоненты коксохимического производства

Вещество	CO	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Содержание, %	21,9	51,7	1,7	9	11,6	-	0,1	3,5	0,5

В городе Магнитогорске Челябинской области находится один из крупнейших металлургических комбинатов СНГ – ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ММК). На предприятии в доменных печах проводится технологический процесс выпуска шлака из печи вместе с чугуном при температуре 1400-1550 °С.

Содержание серы в шлаках доменного производства составляет от 0,7 до 1,5 %. В основном, сера находится в шлаке в виде сульфидов кальция, марганца, железа и магния. Процесс грануляции шлаков происходит за счет резкого охлаждения расплавленного шлака водой, в результате чего происходит интенсивное испарение  $H_2O$  и образование серосодержащих газов.

Доменный газ является основным технологическим газом сталелитейной промышленности [152]. Он образуется при восстановлении оксида железа в производстве доменного чугуна в процессе нагрева и плавления в доменной печи железной руды, кокса и известняка [89].

При производстве чугуна в доменной печи образуется некоторое количество цианистого водорода HCN и цианообразующего газа  $C_2N_2$  в результате реакции азота с коксом. Доменный газ содержит 200-2000 мг/м<sup>3</sup> этих высокотоксичных



соединений. В системе пылеулавливания газы промываются водой, и часть этой воды попадает в отходы. Перед сбросом воды растворенные в ней цианистые соединения должны быть уничтожены.

Кроме чугуна, в доменной печи образуются шлаки, содержащие CaS, который образуется из серы в коксе [91] и выделяется H<sub>2</sub>S во время тушения и штабелирования.

Электродуговая печь считается главным источником загрязнения воздушного бассейна при ферросплавном производстве. Работа этих печей сопровождается образованием выбросов, состоящих из токсичной и нетоксичной пыли.

Используемые для выплавки сплавов хрома, кремния и марганца рудовосстановительные печи закрытого типа образуют отходящий газ печи, который представляет собой смесь различных газов, таких как CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> (таблица 4) [39]. Газ очищается в рукавных фильтрах (степень очистки 98 %).

Таблица 4 – Состав отходящих газов печей для производства ферросплавов

Вещество	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Содержание об. %	85,4	3,6	0,3	4,0	6,3	0,017	0,33

Кроме того, газ обычно содержит твердые частицы, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> и органические компоненты. Отходящие газы из закрытых погружных дуговых печей для производства марганцевых ферросплавов очень богаты CO(г). Состав отходящего газа значительно варьируется в зависимости от различных параметров, таких как доля высших оксидов, подаваемых в печь, и условий эксплуатации печи. Содержание CO может варьироваться от 45 об. % до 90 об. % и более [97, 139, 151]. Отходящий газ печи является горючим и может использоваться, например, для выработки электроэнергии или предварительной обработки руды [48, 106, 151, 160-161].

### **1.3 Выделение сероводородсодержащих газов в современных технологиях переработки шлаков доменного производства и методы их подавления**

Шлаки доменного производства являются побочным продуктом черной металлургии, который образуется в крупнотоннажном объеме. Они образуются в результате восстановительно-окислительных процессов при температуре 1200 °С и более путем сплавления пустой породы и флюсов железорудного материала с добавлением золы сгоревшего кокса в горне доменной печи. Одним из наиболее востребованным продуктом, получаемым из доменного шлака, является гранулированный шлак (граншлак) [50].

Процесс грануляции шлаков осуществляется мокрым, сухим и полусухим способом. Сухой способ в настоящее время не применяется в РФ и зарубежных странах в связи с низкой скоростью охлаждения и образованием частично кристаллизующегося гранулята, сопровождаемого дальнейшим самопроизвольным разложением силикатов [4]. При сухой и полусухой грануляции используют барабанные и гидроударные установки.

Известно три способа «мокрой» грануляции шлаков – бассейновый, гидрожелобной и припечной. Процесс грануляции возможно проводить непосредственно у печи, а также и на удаленных централизованных установках, куда транспортируется шлак с применением ковшов. При «мокрой» грануляции шлака расплав диспергируют водой или водовоздушной струей, в результате чего образуются парогазовые выбросы (приблизительно 1500 м<sup>3</sup> на 1 т расплавленного шлака), содержащие сернистые компоненты.

Недостатками применения бассейновой грануляции являются образование и выделение в атмосферу H<sub>2</sub>S и SO<sub>2</sub>, а также защелачивание вод бассейна, что приводит к необходимости обновления воды.

Гидрожелобные установки позволяют устанавливать системы улавливания и нейтрализации кислотных паров. Однако установки выходят из строя за достаточно короткий срок в связи с высокой коррозией оборудования.

Придоменная (припечная) грануляция позволяет снизить капитальные и эксплуатационные затраты на 15-30 % по сравнению с внепечной грануляцией.

Схема припечной установки грануляции шлаков, разработанной научно-исследовательским институтом металлургической теплотехники (ВНИИМТ, г. Екатеринбург), представлена на рисунке 1.1 [50].

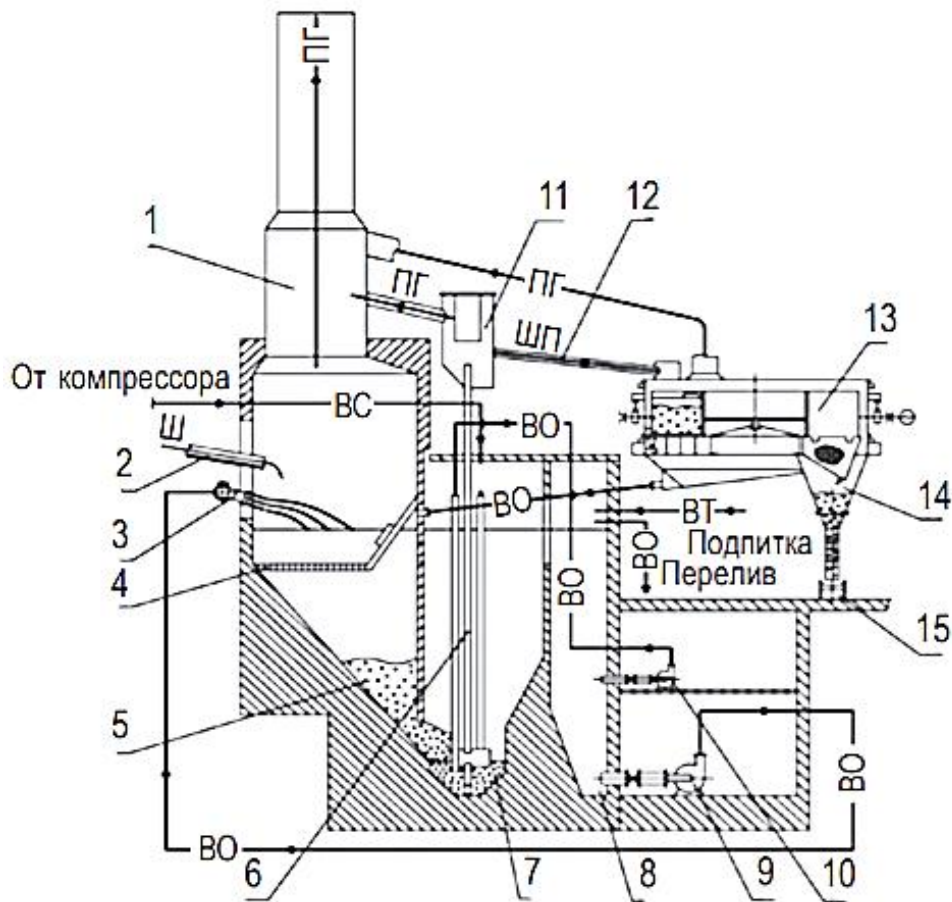
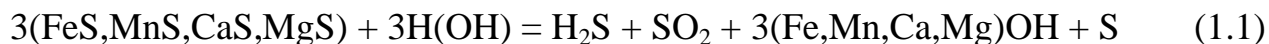


Рисунок 1.1 – Припечная установка грануляции шлака: 1 – вытяжка трубы; 2 – желоб шлаковый; 3 – гидромонитор; 4 – решетка; 5 – приемный бассейн гранбассейна; 6 – эрлифт шлаковый; 7 – отсек орлифтный; 8 – камера осветленной воды; 9 – насос грануляционной воды; 10 – насос взмучивающей воды; 11 – сепаратор эрлифта; 12 – пульпопровод в обезвоживатель; 13 – карусельный обезвоживатель; 14 – бункер граншлака; 15 – конвейер для транспортировки обезвоженного шлака. Условные обозначения: Ш – шлак жидкий; ПГ – парогазовые выбросы; ВО – вода охлажденная; ВС – воздух сжатый; ШП – шлаковая пульпа; ВТ – вода техническая

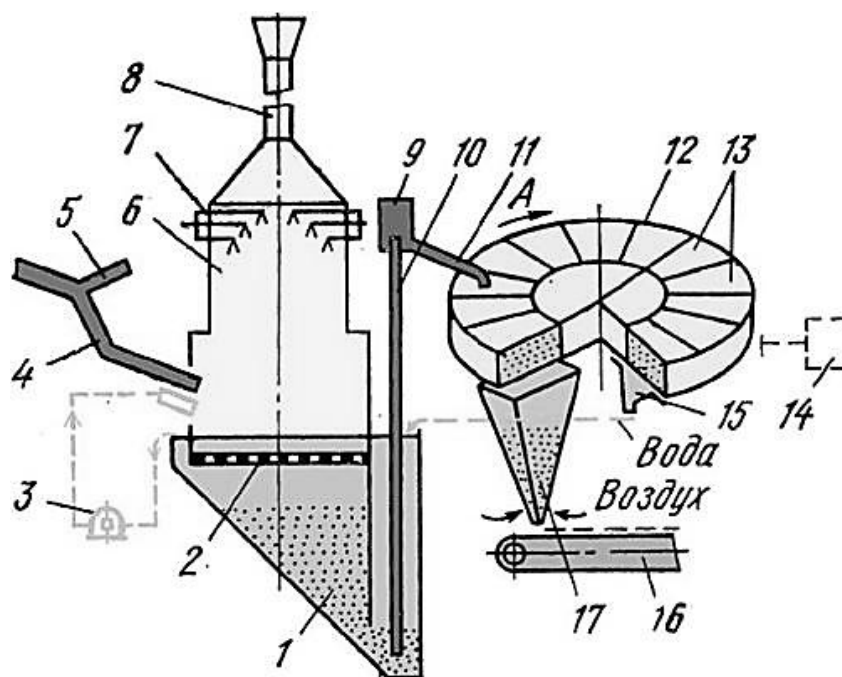
Расплавленный шлак из доменной печи стекает через желоб 2 к узлу грануляции 3, где механически обрабатывается водной струей, происходит образование трехфазной пульпы, которая отправляется в бункер 5, наполненный водой. В момент контакта воды с расплавленным шлаком, последний охлаждается и затвердевает. Образовавшийся пар, полученный в результате процесса грануляции, выбрасывается в атмосферу через вытяжную трубу 1 [4].

В результате гидролиза в парогазовой смеси образуются сернистый ангидрид, элементарная сера и сероводород (1.1) [38].



Недостаток кислорода в зоне реакции ведет к образованию в большей степени сероводорода.

На Магнитогорском металлургическом комбинате для снижения выбросов серосодержащих газов в атмосферу при производстве чугуна, современные доменные печи оснащаются установками придоменной грануляции, особенностью которых является размещение грануляторов в закрытом кожухе (рисунок 1.2) [33].



1 – бункер-отстойник, 2 – решетка, 3 – насос, 4 – желоб на гранулятор, 5 – желоб для направления шлака во вторую установку, 6 – гранулятор, 7 – форсунки, 8 – труба, 9 – сепаратор, 10 – эрлифт, 11 – труба, 12 – обезвоживатель, 13 – сменные коробки, 14 – ролики, 15 – водосборники, 16 – конвейер-питатель, 17 – бункер-отстойник

Рисунок 1.2 – Схема установки придоменной грануляции шлака

Авторами работы [4] рассматривается эффективная припечная переработка шлаков доменного и сталеплавильного производства барабанным способом, который может быть осуществлен с или без использования небольшого объема воды.

Авторы [38] предлагают несколько вариантов утилизации вредных выбросов, содержащих сероводород. Один способ характеризуется использованием сухого или полусухого метода грануляции шлака. Идея метода состоит в отправке потока

жидкого шлака на вращающийся металлический валок или барабан с наклоненной на 5-10° к горизонту продольной осью. Барабан, помещенный в кожух, связан с системой сбора и локализации парогазовых выбросов [43]. Данный метод дает возможность одновременно обеспечить условия для утилизации газовых выбросов и нейтрализации тепла шлакового расплава, а также в несколько раз уменьшить расходы при производстве гранулированного шлака.

Тем не менее, основным недостатком такого способа является низкое качество граншлака из-за того, что расплав успевает в полете по воздуху частично закристаллизоваться.

В работе [50] было проведено исследование возможных методов нейтрализации серосодержащих выбросов. Одним из вариантов очистки газовых отходов является использование установки над гидрожелобом укрытий.

В Германии (завод Зальцгиттер) была построена в 1998 году новая установка грануляции, которая состоит из грануляционной башни-трубы высотой 32 м (рисунок 1.3) [50].

Особенностью установки является применение распыленной воды с помощью кольца, расположенного вдоль шлакового желоба, что позволяет большую часть парогазовых выбросов инжектировать внутрь башни. В результате данного способа газообразные соединения  $H_2S$  и  $SO_2$  осаждаются в конденсаторной части колонны.

Широко используется метод обезвреживания парогазовых выбросов с применением нейтрализаторов (известковое молоко, органические отходы химического производства) и окислителей  $Fe_2O_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $KMnO_4$ , которые добавляют в воду при грануляции.

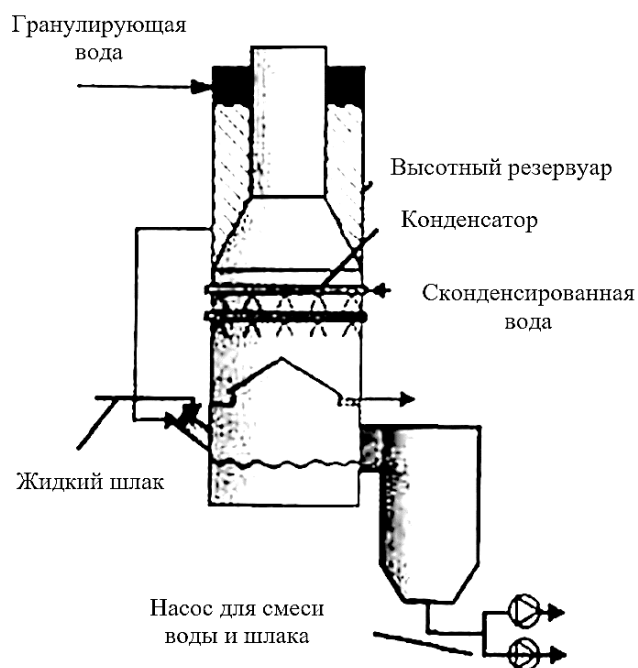
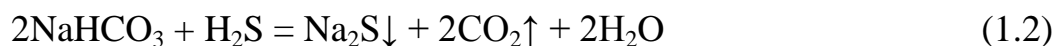


Рисунок 1.3 – Схема башни для грануляции шлака

Уменьшение содержание сероводорода возможно путем добавления ПАВ, таких как соли олеиновой кислоты. Эффективность использования данного способа может достигать 84 % [50].

Авторами [21] было предложено решение проблемы утилизации выбросов сероводорода при охлаждении водой шлака доменного производства. Рекомендовано проводить полусухой способ грануляции с добавлением в охлаждающую воду гидрокарбоната натрия, который подавляет опасные выбросы, нейтрализуя сероводород по реакции (1.2).



Данный способ позволяет снизить вредные выбросы сероводорода, однако ведет за собой понижение качества продукции и потери физического тепла.

Способ, предложенный авторами [23], также может быть использован в металлургической промышленности. Сероводородсодержащий газ окисляют серноокислым раствором сульфата железа (III) в температурном диапазоне от 70 °С до температуры кипения раствора. Получают крупные частицы серы, которые отделяют фильтрацией. Сульфат железа (III) регенерируют при температуре от 70 °С до температуры кипения раствора.

К недостаткам способа следует отнести расход химических реагентов, использование технологического передела, связанного с аппаратурным обеспечением химических реакций и сложности фильтрации мелкодисперсной серосодержащей водной смеси.

Использование различных минеральных сорбентов на основе марганцевых материалов [29, 123, 148], цеолитов [124] и активированных углей [138] различного происхождения, сорбентов на основе оксидов металлов [117, 129], а также других синтезируемых материалов [126, 135] обеспечивает высокую степень поглощения серосодержащих газов металлургических производств.

Удаление газообразных компонентов  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{HCN}$  и  $\text{NH}_3$  из колошникового газа с использованием скруббера исследовано в работе [110]. Примерно 85 % от общего объёма выбросов серы приходится на  $\text{COS}$ . Из галогеноводородов выше предела обнаружения присутствовал только  $\text{HCl}$ , а концентрации  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCN}$  были существенно ниже. Концентрации  $\text{HCN}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  были выше в отходящих газах после скруббера по сравнению с концентрацией перед скруббером. Это явление было объяснено выделением из воды, присутствующей в скруббере, в газ недиссоциированных  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HCN}$ , происходящих из цианидов и сульфидов, содержащихся в отделенной пыли.

Ожидается, что эффективность разделения, аналогичная эффективности системы скруббера, будет достигнута с помощью процессов сухой сорбционной очистки газа. Однако это требует подтверждения путём проведения экспериментальных исследований. В случае применения системы сухой газоочистки концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HCN}$  в очищенном газе будут значительно ниже.

### **1.3.1 Очистка газов сорбционными методами**

Сорбционные процессы нашли широкое применение в газоочистке в различных отраслях промышленности для удаления токсичных загрязняющих компонентов, поскольку они позволяют добиться достаточной эффективности процесса извлечения. Для проведения сорбционного поглощения газов применяются как жидкие сорбенты (например, ионные жидкости,

моноэтаноламин, растворы кислот, щелочей), так и твердые – цеолиты, кремнезём, оксиды марганца, активированные угли [76].

### *Абсорбционные методы очистки технологических газов*

В работе [60] проведено теоретическое исследование одновременной абсорбции  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  водными растворами N-метилдиэтаноламина (МДЭА) и диэтаноламина (ДЭА). В этом процессе кислотные компоненты реагируют с основным раствором алканоламина посредством экзотермической обратимой реакции в газожидкостном абсорбере. Было изучено влияние температуры и скорости циркуляции, концентрации амина и эффективности насадочной колонки на скорость абсорбции. Увеличение концентрации МДЭА способствует увеличению поглощения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . При подаче в абсорбер водного раствора N-метилдиэтаноламина повышенной температуры, эффективность процесса снижается.

Очистка парниковых газов остро необходима из-за изменения климата, вызванного выбросами парниковых газов. В исследовании [113] была изучена абсорбция  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и побочных продуктов биогаза с использованием добавок на основе N-метилдиэтаноламина (МДЭА), а также регенерация абсорбентов. Двенадцать различных абсорбентов были выбраны и разделены в соответствии с типами аминогруппы и спиртовой группы. Газовая смесь, содержащая 35 об. %  $\text{CH}_4$ , 15 об. %  $\text{CO}_2$  и 50 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ , уравновешенная азотом, использовалась для абсорбции и регенерации при 35 °C и 80 °C. Концентрация абсорбента составила: 4,5 % масс. МДЭА и 0,5 % масс. добавок. Циклическая емкость по отношению к  $\text{CO}_2$  оказалась высокой при использовании МДЭА/бис(3-аминопропил)амин (АПА). Количество абсорбированного  $\text{H}_2\text{S}$  выше в случае МДЭА/АПА, а циклическая емкость по отношению к  $\text{H}_2\text{S}$  - в случае МДЭА/диэтиленetriамин (ДЭТА). Скорость поглощения и регенерации  $\text{CO}_2$  максимальна в смеси МДЭА/пиперазин (ПЗ), а  $\text{H}_2\text{S}$  - в смеси МДЭА/2-амино-2-метил-1-пропанол. Смесевой абсорбент на основе МДЭА показал более высокие характеристики поглощения и регенерации, чем МДЭА, а МДЭА/ПЗ является перспективным абсорбентом для удаления  $\text{CO}_2$ , но оказался неэффективен для извлечения  $\text{H}_2\text{S}$ .



Исследование подтверждает целесообразность применения МДЭА/АПА для поглощения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в качестве альтернативного абсорбента, а также возможность регенерации и повторного использования.

Абсорбенты, предлагаемые для удаления сероводорода из технологических газов, несмотря на достаточно высокую сорбционную ёмкость и удовлетворительную способность к регенерации, имеют существенные недостатки в виде токсичности применяемых органических соединений и ограничения в температурном режиме проведения процесса [131].

### ***Адсорбционные методы очистки технологических газов***

В работе [14] исследован процесс сорбции сероводорода из вентиляционного газа на активированном угле. Исходная концентрация сероводорода в вентиляционном газе составляет  $4\text{-}5 \text{ г/м}^3$ , после проведения процесса сорбции концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  в газах составляет не более  $20\text{-}50 \text{ мг/м}^3$ . Также отмечена зависимость активности активированного угля от влажности, что подтверждается падением активности угля при влажности  $6\text{-}8 \%$ .

Во время очистки технологических газов на активированном угле от сероводорода происходит две химические реакции: основная реакция с получением элементарной серы (S) и побочная экзотермическая реакция с образованием серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Интенсивность образования  $\text{H}_2\text{SO}_4$  зависит от содержания в руде металлов, например железа (Fe).

При очистке горючих газов от сероводорода помимо образования элементарной серы происходит улавливание углеводородов и осушка газов. Максимальное содержание  $\text{H}_2\text{S}$  в газах не должно превышать концентрации  $5 \text{ г/м}^3$ , иначе это может привести к воспламенению. Однако встречаются газы с содержанием  $\text{H}_2\text{S}$  до  $10 \text{ г/м}^3$ , и в таком случае процесс сорбции ведут в строгом температурном режиме от  $70$  до  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  и при поддержании концентрации кислорода не менее  $0,1 \%$  [14].

В работе [120] изучена высокотемпературная очистка газа от  $\text{H}_2\text{S}$  с использованием нового синтезированного сорбента. В работе использован модельный генераторный газ с содержанием  $\text{H}_2\text{S}$   $0,01 \text{ об. } \%$ , что намного

превышает предельно допустимые значения, которые соответствуют количеству менее 1 ppm. Использовался сорбент, приготовленный из гидроксидов металлов (Zn, Fe, Al, Na, Cu, Mg), которые переводились в оксиды и подвергались кальцинации. Изначально газ смешивался с парами минеральных кислот и далее процесс сорбции проводили в реакторе с двойной рубашкой при температуре 500-700 °С.

Далее газ поступал в холодильник с температурой  $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ , где происходила конденсация водяного пара и минеральных кислот. После холодильника очищенный газ поступал на поглотитель. Масса сорбента составляла 20 г, скорость пропускания газовой смеси 85 л/ч (101 кПа, 20 °С).

Термодинамические расчеты велись по закону сохранения масс. Значение емкости сорбента при температуре 500 °С варьировалось в интервале значений 0,86-28,1 ммоль-экв/г, при температуре 700 °С 0,5-39,7 ммоль-экв/г в зависимости от соотношения компонентов.

Авторами работы [119] изучена очистка газов от метилмеркаптана ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) с использованием активированного угля на основе скорлупы кокосовых орехов (СКО). СКО модифицировали мочевиной и далее прокаливали при температурах 450 и 950 °С. Авторами были проведены исследования в динамических условиях при атмосферном давлении. Исходная концентрация  $\text{CH}_3\text{SH}$  составляла 0,3 об. %. В реакторе поддерживалась температура 25 °С и относительная влажность 80 %. Эксперимент проводили до тех пор, пока концентрация на выходе не составляла 50 ppm. Также изучали извлечение из смеси газов  $\text{H}_2\text{S}$  0,3 об. % и  $\text{CH}_3\text{SH}$  0,03 об. %. В результате работы были сделаны выводы, что модификация мочевиной увеличивает емкость сорбента (емкость до модификации составляла 71,8 мг/г). Также имеется зависимость от температуры прокаливания сорбента: при прокаливании САС при температуре 450 °С емкость составила 169,5 мг/г, при 950 °С – 232,6 мг/г.

Авторами [65] были проведены исследования по очистке биогаза на коммерческих сорбентах. В качестве сорбентов использовались оксид железа (Ю, pellet type), два метагидроксида железа (IH и IHS), активированный уголь (АС),

пропитанный активированный уголь (IAC), два селикагеля (A2 и NS10). Очистку биогаза проводили от  $H_2S$ ,  $CS_2$  и  $COS$  и циклогексанов. В качестве газа-носителя использовался  $N_2$ . Диаметр реактора составлял 9,5 мм и высота слоя сорбентов 200 мм. Перед экспериментом сорбенты дегазировали в вакууме (давление  $< -1$  бар) для удаления примесей при температуре 120-200 °С в течение 2 ч. Газы подавали в реакторы при концентрациях серосодержащих соединений 1900 ppm  $H_2S$ , 100 ppm  $COS$  и 100 ppm  $CS_2$  с постоянной скоростью 300 мл/мин. Температуру в реакторе поддерживали равной 25 °С. Были получены следующие сорбционные характеристики: емкость метагидроксида железа по  $H_2S$  составила 132 мг/г; для оксида железа по  $H_2S$  – 69 мг/г. Авторами был сделан вывод о том, что в процессе очистки этими сорбентами протекала хемосорбция между компонентами сорбентов  $FeO(OH)$ ,  $Fe_2O_3$  и  $H_2S$ . Наибольшая емкость сорбентов по сорбции  $COS$  составила: NS10 – 24 мг/г, IHS – 13 мг/г, IH – 8,38 мг/г. Для газа  $CS_2$  емкость составила AC – 26,4 мг/г, IAC – 24,23 мг/г. Авторами сделан вывод, что высокая емкость для некоторых материалов связана с большей удельной площадью поверхности адсорбентов, поскольку их средние размеры пор были примерно в 1-2 раза больше, чем молекулярный размер адсорбатов.

Авторами работы [26] был изучен адсорбент для очистки газов от сероводорода, состоящий из двух компонентов: диоксида марганца (47-87 мас. %) и вспученного вермикулита (1-30 мас. %.), который получают термической обработкой природного сланца. Первый компонент является природным материалом, включенным в состав пиролюзита, железомарганцевых конкреций, криптомелана. Изобретение позволяет проводить очистку газовых потоков от кислых газов с улучшенными технико-экономическими показателями процесса очистки газа от сероводорода.

В работе [112] предложено удалять сероводород из горячего технического газа при температурах 200-300 °С с помощью следующих сорбентов: окись железа и пемза, образцы красного шлама, смесь оксида железа и золы-уноса. Сорбционные материалы формовали в виде пористых гранул с другими оксидами металлов, что помогало предотвратить потерю поглотительной способности и

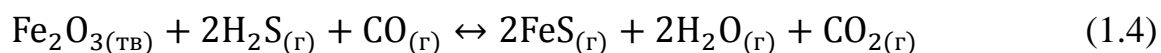
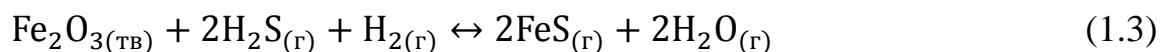
запыление. Исследуемые материалы были получены смешиванием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с золой-уносом и спеканием смеси с красным шламом. Смесь содержит диоксид кремния и оксид алюминия, которые выступают в качестве формообразователей матрицы; флюсы и оксиды щелочных металлов снижают температуру при спекании металла. Десорбция происходила в вентиляционной емкости путем пропускания потока воздуха через слой сорбента, куда образцы помещали при температуре 600-700 °С после насыщения серой. В ходе данного процесса выделялись химически активные оксиды металлов и диоксид серы. Десорбция сопровождалась образованием небольшого количества серной кислоты и элементарной серы. Эффективность удаления сероводорода достигала 95-99,9 %. Предлагаемую технологию очистки воздуха авторы рекомендуют использовать в металлургических процессах с повышенным загрязнением атмосферы, например, на установках гранулирования расплавленного доменного шлака.

В Иркутской области на Ангарском заводе катализаторов и органического синтеза осуществляется производство бифункциональных катализаторов-адсорбентов КАС-50 и АГС-60 [1]. Упомянутые катализаторы-адсорбенты состоят из оксидов алюминия и марганца. Они предназначены для утилизации серосодержащего газа при 300-400 °С и представляют собой экструдаты, обладающие ёмкостью 20-22 % масс. Активным марганецсодержащим компонентом в этих катализаторах-адсорбентах является пиролюзит  $\text{MnO}_2$ .

Чтобы уменьшить концентрацию сероводорода в горячих угольных газах и продлить срок службы промышленного оборудования и металлических катализаторов, необходимо удалить или снизить концентрацию этого газа в исходном сырье. Для решения этой задачи авторами [129] были изучены различные нанокompозитные сорбенты для удаления  $\text{H}_2\text{S}$  при повышенных температурах. С этой целью методом влажной пропитки были синтезированы нанокompозиты  $\text{NiO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  и  $\text{CoO}/\text{TiO}_2$ . Эксперименты по адсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  проводились при относительно высокой температуре, изучалось влияние соотношения промотора и  $\text{TiO}_2$ , массы сорбента и температуры обессеривания. Результаты показали, что при 480 °С  $\text{TiO}_2$ , активированный  $\text{CoO}$ , обладает

наиболее высокой динамической ёмкостью, за ним следуют сорбенты NiO/TiO<sub>2</sub> и CuO/TiO<sub>2</sub>. Наилучшие результаты были получены при использовании отношения промотора к TiO<sub>2</sub> 2,5/5. При понижении температуры и проведении экспериментов при 400 °С, TiO<sub>2</sub>, промотированный оксидом никеля, показал лучшие результаты, чем CoO/TiO<sub>2</sub>, что указывает на более низкую сульфидную активность промотора CoO при этой температуре. Синтезированные образцы можно рассматривать как потенциальные сорбенты для удаления H<sub>2</sub>S из газового потока при относительно высоких температурах.

Исследование [117] направлено на определение роли водорода и окиси углерода в процессе обессеривания в системе газификации угля, в которой H<sub>2</sub>S синтез-газа удалялся сорбентами Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. С помощью экспериментальных методов и анализа инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье в этом исследовании был предложен общий механизм десульфуризации сорбентов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. Результаты показывают, что суть реакции заключается в том, что Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> реагирует с H<sub>2</sub>S с образованием FeS, а наличие CO и H<sub>2</sub> в моделируемом газе значительно влияет на равновесные концентрации H<sub>2</sub>S и COS. Образование COS происходит, когда подаваемый газ смешивается с CO и H<sub>2</sub>S или CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S. Были определены основные пути образования FeS в процессе десульфуризации при реакции Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с H<sub>2</sub>S в присутствии водорода (1.3) и в присутствии оксида углерода (1.4):



Недорогой коллоидный диоксид кремния (fSi), модифицированный полиэтиленмином с молекулярной массой, равной 800 г/моль, при 40 масс. % (FSiPEI800-40), представляется перспективным сорбентом для бинарной сорбции CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S. Это исследование [165] было направлено на гранулирование порошкового сорбента методом экструзии с использованием крахмала, поливинилового спирта (ПВС) или бентонитовой глины в качестве связующего. Было оценено влияние количества и типа связующего на механическую прочность и бинарную сорбционную способность сорбента CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S. Молекулярная масса

связующего оказывала важное влияние на прочность сорбента - ПВС при 5 мас. % давал гранулированному сорбенту наибольшую механическую прочность (0,892 МПа), но немного более низкую сорбционную способность по  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , чем бентонитовая глина. Сорбционная способность снижалась с увеличением молекулярной массы связующего, поскольку сильные взаимодействия между связующим и частицами приводили к их агрегации. Гранулированные сорбенты можно регенерировать при умеренной температуре ( $90\text{ }^\circ\text{C}$ ) в течение не менее 18 циклов использования, поэтому сорбент fSiPEI800-40 / PVA 5 % имеет высокий потенциал для применения в процессе очистки кислого газа.

Состав сероводорода в биогазе колеблется от 0 до 5 % в зависимости от источника подачи биогаза. Авторами [127] предложены технологии, позволяющие удалять  $\text{H}_2\text{S}$  из сырого биогаза. В работе оцениваются три адсорбента со схожими физическими свойствами, но с разными аминами. Исследованы материалы, содержащие первичные, вторичные и третичные амины, нанесенные на подложку из диоксида кремния. Представлены изотермы адсорбции  $\text{H}_2\text{S}$ . Результаты исследования указываются на целесообразность применения вторичных и третичных аминов для разработки аминовых адсорбентов, подходящих для удаления  $\text{H}_2\text{S}$  из разбавленных газовых потоков в течение нескольких циклов. Для получения высокой адсорбционной способности низкая температура ( $30\text{ }^\circ\text{C}$ ) подходит как для условий низкой, так и для высокой концентрации. Для разработки высокоэффективных адсорбентов для улавливания  $\text{H}_2\text{S}$  необходимы дальнейшие исследования роли содержания амина и влияния  $\text{CO}_2$  и других компонентов биогаза на процесс извлечения сероводорода.

$\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  являются кислотными загрязнителями природного газа и биогаза, извлечение которых адсорбционным методом изучено для однокомпонентных и бинарных смесей. Однако параметры равновесной адсорбции для смеси  $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4$  до сих пор не определены. В работе [83] были определены коэффициенты распределения  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  (K) и селективность активированного угля (AC) (S) для разделения смеси  $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4$  при высоком давлении и различных температурах. Для достижения этой цели были экспериментально

определены однокомпонентные изотермы для  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  на бразильском кокосовом орехе бабассу при различных температурах и давлениях. Затем полученные данные были сопоставлены с помощью моделей Ленгмюра и Тота, а многокомпонентная адсорбция была описана с использованием методов расширенного Ленгмюра, расширенного Тота и теории идеального адсорбционного раствора (IAST). Результаты показывают, что АС улавливает примерно 26 вес. %  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{CO}_2$ . Значения  $K$  для  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  превышали 3 и 26 соответственно, в зависимости от используемой модели, и были выше для разбавленных смесей (высокое содержание  $\text{CH}_4$  в газовой фазе). Значения  $S$  для  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  могут достигать значений выше 25 для модели Тота и теории идеального адсорбционного раствора. Кроме того, селективность по  $\text{H}_2\text{S}$  примерно в 5,6 раз выше, чем по  $\text{CO}_2$ . Результаты исследования влияния температуры на извлечение многокомпонентных газовых смесей указывают на то, что значения  $K$  и  $S$  уменьшаются по мере повышения температуры. Таким образом, полученные результаты, показывают, что можно отделить  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  от смеси, содержащей  $\text{CH}_4$ , используя активированный уголь в качестве адсорбента, наибольшая эффективность разделения наблюдается при низких концентрациях  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  и низких температурах.

В работе [67] привитый триамином мезопористый кремнезем (TRI-PE-MCM-41) продемонстрировал высокую способность адсорбировать  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , а также высокую селективность по отношению к кислым газам по сравнению с  $\text{CH}_4$ . В отличие от физических адсорбентов, таких как цеолиты и активированный уголь, присутствие влаги в сырье повышает способность TRI-PE-MCM-41 удалять  $\text{CO}_2$  без изменения его адсорбционной способности по отношению к  $\text{H}_2\text{S}$ . Таким образом, в зависимости от состава сырья  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  могут удаляться на TRI-PE-MCM-41 одновременно или последовательно. Эти результаты применимы для отделения кислых газов от содержащих  $\text{CH}_4$  смесей, таких как природный газ и биогаз.

Адсорбционные процессы являются эффективными способами удаления  $\text{H}_2\text{S}$  из потоков биогаза. На адсорбционную способность может оказывать влияние

состав биогаза, при этом вода, кислород и  $\text{CO}_2$  часто конкурируют с  $\text{H}_2\text{S}$ . Однако метод адсорбции для очистки биогаза обеспечивает явное преимущество с точки зрения высокой эффективности удаления  $\text{H}_2\text{S}$  даже при очень низких концентрациях. Проводилось исследование адсорбционных свойств модифицированных цеолитов, представляющих интерес ввиду их высокой селективности по отношению к сероводороду. Однако их существенным недостатком является отсутствие в продаже наиболее эффективных цеолитных адсорбентов. Предложено использование активированных углей как в нефункционализированной, так и в функционализированной формах в качестве адсорбентов сероводорода для очистки биогаза. Активированных углей обычно функционализируют путём их пропитки щелочными растворами, что обеспечивает точную настройку адсорбционных свойств. Исходя из изученной литературы по использованию активированного угля для удаления  $\text{H}_2\text{S}$  автор [133] указывает на то, что  $\text{H}_2\text{S}$  необратимо реагирует с адсорбентами, что приводит к закупорке пор. По этой причине использование сорбентов на основе активированного угля может быть ограничено проблемой обращения со значительными количествами отработанного сорбента.

Нанопористые материалы, такие как MOF и OMS, рассматривались как возможные альтернативы цеолитам и активированным углям. В частности, мезопористые кремнеземы, функционализированные ПЭИ, показали хорошую адсорбционную способность и полную способность к регенерации. Однако в настоящее время недостаточно данных, чтобы полностью оценить эффективность их применения. Что касается MOF, текущие литературные данные об адсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  фрагментарны, и лишь немногие из новых результатов (например, с использованием MIL-101 MOF) указывают на удовлетворительные характеристики адсорбции. Однако более многообещающие результаты в этой области могут быть получены в результате исследований, касающихся использования других инновационных адсорбентов, таких как нанопористые ковалентноорганические материалы.



В работе [141] рассмотрены процессы выделения  $H_2S$  с использованием реактивной и неактивной абсорбции и адсорбции, мембран и криогенной перегонки. Подробно обсуждаются новые разработки в области адсорбентов, таких как: ионные жидкости, оксиды металлов, металлы, металлоорганические каркасы, цеолиты, углеродсодержащие и композиционные материалы; и мембранные технологии удаления  $H_2S$ . В этом обзоре предпринята попытка исчерпывающим образом скомпилировать существующую литературу по очистке высокосернистого газа и определить перспективные области для будущих разработок в этой области.

Целью работы [85] является изучение влияния глинистого связующего, важной добавки, на характеристики сорбента оксида железа при высокотемпературной десульфуризации угольного газа. Для исследования были выбраны четыре глиняных связующих: каолинит, диатомит, бентонит и кирпичная глина. Циклы сульфидирования-регенерации проводились в реакторе с неподвижным слоем. Сорбент и связующие были охарактеризованы методами XRD, DTA и FTIR, ртутной порометрии и адсорбции азота. Корреляция между объемом пор и емкостью по сере показывает, что сорбенты с большим количеством пор размером более 200 нм (диаметр) обладают более высокой емкостью по сере. Причина этого в том, что большее количество крупных пор может улучшить диффузию и обеспечить большее пространство для уменьшения теплового воздействия. Однако слишком большое количество крупных пор может привести к слабой прочности и очень низкой объемной плотности, поэтому должен быть достигнут баланс между большими порами и плотностью. Это исследование также показывает, что глиняное связующее вещество может способствовать модификации текстуры сорбента, так как при изменении минеральной структуры во время прокаливании выделяется газ. Кроме того, было показано, что глинистый минерал с активной прослойкой способствует улучшению диспергирования активных компонентов в сорбенте благодаря взаимодействию между минералом и красным шламом.

В исследовании [115] были представлены новые трехмерные лентообразные композитные материалы для селективного улавливания  $H_2S$  в низкотемпературной

сухой анаэробной среде. Впервые двухстадийным гидротермальным методом был успешно синтезирован лентовидный основной прекурсор карбоната меди с легированием Zn, нанесенный на активированный полукокс (ASC). Пористые Zn-Cu материалы, полученные после прокаливании, применяли в качестве сорбента для удаления  $\text{H}_2\text{S}$  в анаэробных условиях при низкой температуре. Было исследовано влияние температуры термической обработки, содержания меди и легирующего цинка на эффективность анаэробной десульфурации сорбентов  $\text{CuO}_x/\text{ASC}$ , легированных цинком. Оптимальный сорбент  $\text{CuO}_x/\text{ASC}$  показал удовлетворительную активность и селективность по эффективному улавливаю  $\text{H}_2\text{S}$  с пропускной способностью 126 мг/г. Дальнейшее изучение механизма показывает, что эффективность обессеривания этого сорбента в основном связана с распределением пор, синергетическим эффектом между медью и цинком, обширным поверхностно-активным кислородом.

Исследование [154] демонстрирует возможность химической модификации поверхности активированного угля путем силилирования 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС). Силилирование способствует образованию поверхностных основных групп. Результаты титрования по Бему и изменения pH указывают на значительное увеличение основности образца, модифицированного АПТЭС, и подчеркивают роль силилирования для улучшения количества основных групп на активированном угле. Введение слабоосновных функциональных групп –  $\text{NH}_2$  может улучшить сродство  $\text{H}_2\text{S}$  к активированному углю. Таким образом, после силилирования способность удаления  $\text{H}_2\text{S}$  повышалась. АПТЭС-силилирование может частично преодолеть недостатки традиционных методов модификации, такие как нестабильность и высвобождение импрегнированных щелочных частиц во время процесса регенерации. С помощью RFES-анализа было доказано, что адсорбированная сера на АПТЭС-АУ представлена в состояниях  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}^0$ ,  $\text{S}^{4+}$  и  $\text{S}^{6+}$ . Как показывают экспериментальные результаты, влажность, содержание кислорода и температура играют важную роль в удалении  $\text{H}_2\text{S}$  с помощью АПТЭС-АУ. Было обнаружено, что присутствие влаги в газовом потоке и повышение температуры реакции оказывают неблагоприятное

воздействие на удаление  $H_2S$ , в то время как присутствие кислорода способствует удалению  $H_2S$  с помощью АПТЭС-АУ. Таким образом, активированный уголь, модифицированный АПТЭС, можно использовать в качестве эффективного адсорбента для удаления  $H_2S$  из газового потока.

Для удаления  $H_2S$  из газовой фазы авторами [64] были исследованы пять углеродсодержащих адсорбентов. Материалы были изучены с помощью адсорбции азота, термического анализа, РФА и других стандартных методов. Способность к удалению сероводорода измеряли с использованием теста ASTM. Затем идентифицировали частицы, адсорбированные/образовавшиеся на углеродных поверхностях. Результаты показали, что химические свойства поверхности оказывают значительное влияние на характеристики материалов в качестве адсорбентов сероводорода. Для того чтобы адсорбция была возможна, сероводород должен быть окислен либо до элементарной серы, либо до серной кислоты. Адсорбционная ёмкость и степень окисления зависят от рН поверхности и дисперсии каталитических центров. Такими центрами могут быть азотсодержащие основные группы и металлы (железо, щелочные и щелочноземельные металлы). Важен также большой объем мелких микропор. Способствуя высокой дисперсности катализатора и обеспечивая адсорбционные центры, эти поры образуют своеобразные микрореакторы окисления. Основные трудности состоят в том, чтобы найти оптимальное сочетание важнейших характеристик поверхности, обеспечивающее эффективное и экономичное обессеривание воздуха. Ключевым фактором здесь является надлежащая химическая и структурная неоднородность.

Таким образом, адсорбционные процессы являются перспективным направлением в методах очистки газов от сероводорода ввиду высокой ёмкости адсорбентов, их способности к регенерации, что является немаловажным фактором с экономической точки зрения. Синтетические адсорбенты, обладающие различными функциональными группами, что позволяет проводить селективное извлечение  $H_2S$  из газовых смесей, имеют большой потенциал промышленного применения, однако им присущи недостатки, среди которых относительная сложность и дороговизна их получения [103].

### **1.3.2 Использование марганцевых руд в качестве сорбентов для очистки технологических газов**

Для очистки газовых смесей, содержащих вещества, проявляющие восстановительные свойства, перспективно использование природных материалов, имеющих в своем составе компоненты-окислители. Таким природным уникальным сырьем являются железомарганцевые руды, применение которых в качестве сорбционного материала оправдано минимальными затратами для подготовки и проведения сорбционной очистки газовых выбросов [7]. Привлекательным является и возможность использования «сырого» первичного материала, представляющего собой необогащенные марганцевые руды, непосредственно перед процедурой переработки сырья для извлечения основных рудных компонентов, что способствует повышению комплексности использования минерального сырья.

Для оценки эффективности использования железомарганцевых руд в качестве сорбционных материалов необходимо определение их химического состава: содержания железа и марганца, цветных, редких и редкоземельных металлов.

Авторы работы [13] изучали элементный состав железомарганцевых материалов. Материалом для исследования послужили российские стандартные образцы океанских отложений: железомарганцевые конкреции ГСО 5373–90 (ООПЕ 601), ГСО 5374–90 (ООПЕ 602), ГСО 5375–90 (ООПЕ 603); рудная корка ГСО 5376–90 (ООПЕ 604) и стандартные образцы состава железомарганцевых конкреций Геологической службы США – NOD-A-1 и NOD-P-1.

Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой авторами было определено содержание 41 элемента в отечественных стандартных образцах железомарганцевых конкреций.

Например, авторы работы [5] исследовали образец железомарганцевой руды, извлеченный с подводных гор Магеллан в северо-западной части тропического Тихого океана и состоящий в основном из гидроксидов марганца (вернадит, асболан и редкий тодорокит) и гидроксидов железа (гидрогетит, гетит и редкий

магнетит). Неметаллические минералы представлены гидрослюдами, апатитом, реже каолинитом и следами кварца и кальцита. Средние содержания металлов в образце следующие, %:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 19,0,  $\text{MnO}$  – 21,0,  $\text{Co}$  – 0,48,  $\text{Ni}$  – 0,33,  $\text{Cu}$  – 0,10 и  $\text{Zn}$  – 0,057. Тонко измельченный материал (2 г) помещали в кварцевую трубку, через которую пропускали  $\text{H}_2\text{S}$  в двух временных режимах: 24 ч при температурах 100 и 200 °С и 4 ч при температуре 600 °С. Также в систему были введены инертные газы  $\text{Ar}$  или  $\text{N}_2$ . Смесь газов предварительно пропускали через сорбент для полного удаления возможных примесей. Изменения фазового состава материала исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Проведенные эксперименты позволили обнаружить образование микрокристаллов пирита при 100 °С. При нагревании пирит приобретает кристаллическую форму при 200 °С и разрушается при 600 °С. Образование и разрушение магнетита происходит таким же образом. При 200 °С можно наблюдать образование комковатых агрегатов слабо кристаллизованного алабандина, который при 600 °С переходит в форму пластинчатых кристаллов, накапливающих весь  $\text{Mn}$  и часть  $\text{Fe}$ , содержащихся в породе. При максимальной температуре платина и золото избирательно кристаллизуются в виде пластинчатых частиц, и накапливается природная сера. Состав этих вновь образованных минералов заметно отличается от минералогии природной железомарганцевой руды, и полученные экспериментальные результаты демонстрируют чрезвычайно высокую сорбционную способность железомарганцевой руды к сероводороду, что указывает на большие перспективы её практического применения.

Известен твердый сорбент проводящий очистку газовых выбросов от сероводорода, который получен на основе необогащенных и обогащенных железомарганцевых руд [25]. Кроме того, имеется синтетический адсорбент [74] в составе которого находится от 35 до 95 % оксида марганца, дающий возможность проводить очистку газов от сероводорода. Кроме того, известен адсорбент [30] на основе оксидных соединений марганца, который обладает высокими показателями поглощения сероводорода, но требует дорогостоящих и технологически сложных решений для реализации процесса.

В последние десятилетия вопросы очистки технологических газов с использованием марганцевых руд активно не изучались зарубежными учеными; преобладающее количество исследований проводилось российскими учеными, коллективы которых динамично развивали данное направление [6, 16, 145].

Авторами [45] было предложено использовать дешевые природные железомарганцевые руды в качестве хемосорбентов для высокотемпературной десульфурации. После многочисленных лабораторных и стендовых испытаний железомарганцевая руда месторождения Аскиз была выбрана в качестве оптимального сорбента  $H_2S$ .

Этот природный хемосорбент имеет высокую сорбционную ёмкость по сере (до 25 мас. %) при 500 °С, высокую прочность и является селективным, по отношению к сероводороду.

На основе результатов исследования авторами были разработаны технические решения для применения оптимального природного хемосорбента для десульфурации генераторного газа.

Оценена эффективность высокотемпературной десульфурации генераторного газа с природным хемосорбентом. Выявлено, что использование рудного сорбента Аскиз для высокотемпературной десульфурации газа, полученного при газификации кузнецкого угля марки А на ПГУ мощностью 470 МВт, повышает его эффективность с 45,55 до 47,67 % по сравнению с обычным процессом очистки моноэтанол-амином.

Авторы работы [44] исследовали хемосорбционную активность железомарганцевых руд по отношению к сероводороду. По расчетным данным было определено, что сероорганические соединения поглощаются лучше, чем  $H_2S$ .

Авторами [16] предлагается замена синтетических поглотителей, сорбентов и катализаторов марганцевыми рудами, имеющими относительно невысокую стоимость, в целях снижения газовых выбросов в промышленности.

В работе изучены марганцевые и железомарганцевые руды Николаевского, Аскизского, Ванданского, Порожинского месторождений, которые проявили активность к поглощению сероводорода из аргон-сероводородной смеси в диапазоне температур 400-600 °С.

Во всех отобранных руды преобладает сорбционная способность по отношению к сероводороду при использовании в высокотемпературных процессах сорбции сероводорода из газовой смеси в азоте. Высокую сорбционную эффективность проявляют руды Аскиэского и Порожинского месторождений. Руды Аскиэского месторождения наиболее целесообразны для промышленного использования причине их дробимости и способности к пылеуносу.

Экономически выгодным в процессе газоочистки может быть использование, как продуктов производства, так и перерабатываемого сырья металлургических заводов. Их максимально полное применение обеспечит низко- или безотходный характер основных производственных технологий. Снижение экологической нагрузки на окружающую среду со стороны металлургических предприятий возможно путем вовлечения в технологический цикл небогатых железомарганцевых руд. При условии высоких сорбционных характеристик, сравнимых со свойствами синтезированных сорбентов на основе оксида марганца, железомарганцевые руды можно использовать в процессе очистки серосодержащих газов.

#### **1.4 Переработка марганцевой руды**

Марганец является двенадцатым по распространенности элементом – его содержание в земной коре составляет 0,096 %. [99]. Месторождения марганца, как правило, имеют осадочное происхождение, слои окисленных руд чередуются с богатыми железом формациями [104]. Марганец редко существует в чистом, элементарном состоянии, зачастую он находится с другими элементами почти в 300 различных минералах. Его извлекают из нескольких экономически важных оксидных минералов, включая пиролюзит ( $MnO_2$ ), псиломелан ( $BaMn_9O_{16}(OH)_4$ ), манганит ( $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ ) [159].

Основными источниками марганца являются страны бывшего СССР, Южной Африки, Бразилия, Австралия, Габона и Индия. Россия и ЮАР производят около 85 % мирового пиролюзита.

Имеются пять типов месторождений с наибольшим экономическим значением, каждое из которых формируется в результате определенного набора геологических процессов [155], к ним относятся: осадочные отложения,

остаточные отложения, конкреции морского дна, гидротермальные месторождения марганца и вулканогенные осадочные месторождения оксида марганца.

Производство марганцевого сплава из марганцевой руды является энергоёмким процессом. Основными аппаратами, применяющимися для изготовления марганцевых сплавов, являются доменная и электродуговая печи. При переработке марганцевых руд в сплавы происходит потеря около 15 % марганца в виде шлака.

Авторы работы [94] установили, что около 94 % марганцевой руды превращается в марганцевый сплав, из которого марганец в наибольшей степени используется для производства стали и чугуна. Не было выявлено альтернативной замены марганца в производстве стали, которая сочетала бы его относительно низкую цену с удовлетворительными физико-химическими свойствами. Марганец придает стали три важных свойства: связывание серы за счет десульфурации, снижение уровня кислорода за счет раскисления и улучшение механических свойств, особенно прочности и твердости.

Поскольку 90 % полученного марганцевого сплава используется в производстве стали, существует зависимость спроса на марганец от состояния сталелитейной промышленности и промышленно развитых стран, а разнообразие её марок обуславливает необходимость получения ферромарганцевых [80] и силикомарганцевых сплавов различного состава [155].

Ферромарганец (FeMn) представляет собой комбинацию железа и марганца, объединенных в процессе плавки. В состав этого сплава входит 80 % марганца и 14-19 % железа, остальное составляет углерод и мелкие примеси. Существует 3 сорта ферромарганца, разделённые по содержанию углерода: высокоуглеродистый (80 % Mn, 6-8 % C, 12-14 % Fe), среднеуглеродистый (80 % Mn, 1-2 % C, 18-19 % Fe) и низкоуглеродистый (80 % Mn, менее 1 % C, более 19 % Fe).

Силикомарганец (SiMn) представляет собой ферросплав с высоким содержанием марганца и кремния и производится путем нагревания смеси оксидов, оксида марганца ( $MnO_2$ ), диоксида кремния ( $SiO_2$ ) и железа ( $Fe_2O_3$ ) с углеродом в печи, в процессе которого они подвергаются реакции термического



разложения. Он используется в качестве раскислителя и легирующего элемента в стали. Стандартный силикомарганец имеет содержание углерода от 0,05 % до 0,10 % [118]. Мировое производство силикомарганца (SiMn) в 2009 г. составило 7,4 млн. тонн, что превышает совокупные объёмы производства высокоуглеродистого ферромарганца (НСFeMn) и рафинированного ферромарганца (раф. FeMn) – их суммарные объёмы составляют 3,3 млн. тонн и 1,0 млн. тонн соответственно [63].

Рафинированный ферромарганец (раф. FeMn) получают либо из высокоуглеродистого ферромарганца с помощью конвертера с продувкой кислородом, либо из силикомарганца электротермическим способом [94]. Основными областями его применения являются производства нержавеющей стали, жаропрочной стали и электродов для электросварки [73].

Марганцевая руда классифицируется на металлургические, химические и неметаллургические сорта. Металлургическая переработка руды включает: обогащение руды, перевод концентрата в оксиды и рафинирование металлов [63]. Обогащение руды может осуществляться двумя способами: физическим (магнитная сепарация, гидропромывка и пенная флотация) или химическим (путём выщелачивания) способами. Преобразование концентрата в оксиды может осуществляться путем обжига или прокаливания, в то время как рафинирование металлов осуществляется путем ликвации, электролиза или иногда дистилляции.

Еще со времен СССР ученые активно изучали методы обогащения марганцевых руд [40]. На сегодняшний день широкое применение в промышленности нашли гидрOMETаллургические и пирометаллургические способы переработки марганцевых руд.

#### **1.4.1 Переработка руд с высоким содержанием марганца**

Марганцевые руды с высоким содержанием марганца (>40 %) обычно перерабатываются в сплавы требуемого состава с помощью пирометаллургических процессов.

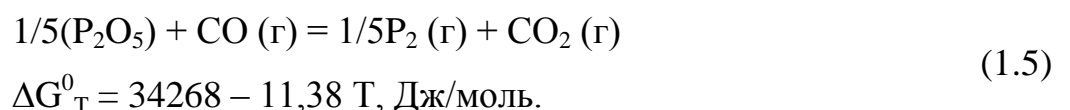
Пирометаллургический процесс включает плавку и обжиг. Он сопровождается нагревом руды в доменной печи при температуре выше 1500°C для перевода содержащихся в ней соединений металлов в оксидную форму. Полученные оксиды металлов нагревают с восстановителем, таким как углерод, в виде кокса или угля, в процессе чего кислород металла соединяется с углеродом и удаляется в виде газообразного диоксида углерода. Отходы называют пустыми породами, их удаляют с помощью флюса, который при нагревании соединяется с пустой породой, образуя расплавленную массу, называемую шлаком. Будучи легче металла, шлак находится на его поверхности, что облегчает отведение пустой породы [116].

С технико-экономической точки зрения наиболее эффективным пирометаллургическим методом является сегрегационный обжиг, который сопровождается смешиванием руды с хлоридами различных металлов и восстановителем [46].

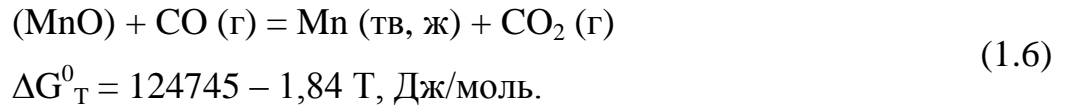
Одной из наиболее важных характеристик железомарганцевых концентратов является модуль фосфора, который выражается отношением содержания в сырье фосфора к содержанию марганца и не должно превышать 0,003. По этой причине при обогащении марганцевых руд необходимо проводить дефосфорацию, что позволит получать качественные марганцевые ферросплавы.

Известен способ [31] дефосфорации марганцевых руд и концентратов, технико-экономическим преимуществом которого является возможность получения марганецсодержащих продуктов с низким содержанием фосфора, а также значительное расширение полезного использования марганца с помощью подавления его потерь во время процесса дефосфорации.

Взаимодействие расплавов марганцевых руд и концентратов с газообразным монооксидом углерода (CO), протекает по реакции восстановления фосфора (1.5) [15]:

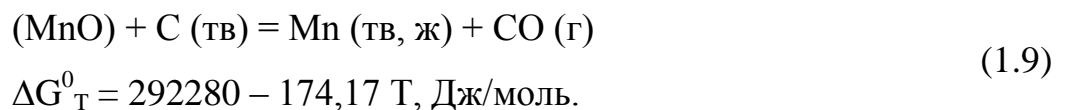
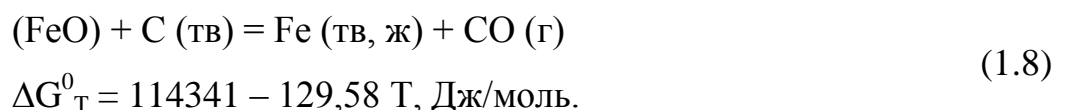
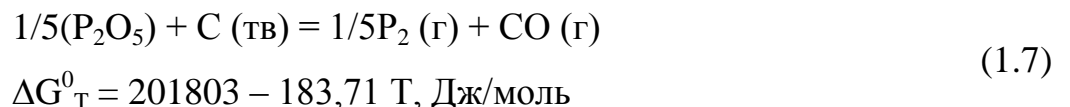


Оксид марганца взаимодействует монооксидом углерода согласно реакции (1.6):



Предлагаемый авторами способ проводят при 1000-1800°C. Указанный температурный режим обеспечивает стабильное протекание реакции между оксидом фосфора (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и газообразным монооксидом углерода. Повышение температуры выше 1800 °C ведет за собой значительное увеличение улета основных компонентов и повышение энергетических затрат на проведение процесса.

Также известен способ дефосфорации марганцевых руд и концентратов, который выражается в селективном восстановлении из концентратов железа и фосфора из расплавов марганцевых руд твердым углеродом с переносом последних в попутный металл. Процесс сопровождается плавлением марганцевых руд или концентратов в электропечи. Из расчета стехиометрической реакции взаимодействия оксидов металлов и фосфора с углеродом (1.7)-(1.9) добавляют определенное количество восстановителя – кокса.



Наряду с преимуществами пирометаллургические методы имеют ряд серьезных недостатков. Наличие в пылевых отходах фторидных и хлоридных солей в дуговых сталеплавильных печах ведет за собой коррозию промышленного оборудования. Кроме того, недостатками пирометаллургических методов является необходимость очистки отходящих технологических газов от нежелательных компонентов, необходимость использования дорогих сплавов, высокотемпературные нагрузки на конструктивные механизмы плавильных

аппаратов, высокий уровень потребления электроэнергии, большое количество образующихся побочных продуктов [17].

### **1.4.2 Переработка руд с низким содержанием марганца**

Марганцевые руды с низким содержанием марганца ( $< 40\%$ ) обычно перерабатываются путем пирометаллургического восстановительного обжига или плавления с последующей гидрометаллургической переработкой для производства химической двуокиси марганца (ХДМ), электролитической марганцовки (ЭМ) или электролитической двуокиси марганца (ЭДМ).

Фактический процесс извлечения металла из руды зависит от природы руды и металла. Универсального оперативного метода извлечения металлов, в том числе и марганца, не существует. Однако все гидрометаллургические процессы включают некоторые общие этапы:

1) Добыча полезных ископаемых – это процесс извлечения руды из шахт. При условии нахождения руды вблизи поверхности земли и возможности её прямого извлечения, процесс носит название открытой добычи. Когда руда извлекается с большей глубины, добыча называется глубокой.

2) Дробление: зачастую руда добывается крупными кусками, что приводит к необходимости её дробления на более мелкие части. Дробление осуществляется с помощью молотковой или щековой дробилки.

3) Измельчение: Дробленая руда окончательно измельчается до состояния мелкого порошка в штамповочной мельнице или измельчителе.

4) Обогащение руды: Удаление примесей из добытой руды называется её обогащением. Для обогащения руд используются различные методы:

а) Ручная рудоразборка. Данный метод применяется при различиях ценных пород по внешнему признаку, например, цвету, блеску, форме и размеру кусков. Способ характеризуется небольшой производительностью, малой степенью обогащения, высокими затратами ручного труда и по этой причине в промышленном масштабе практически не применяется.

б) Гравитационное разделение основано на различной плотности и крупности частиц, что приводит к различным скоростям их осаждения в жидкостях

и газах. Осаждение частиц минералов в жидкости проводят в гидравлических классификаторах, такой процесс носит название мокрого гравитационного разделения. Воздушные и центробежные сепараторы применяются в методе сухого обогащения, где разделение проводят в среде воздуха или инертного газа.

в) Магнитная сепарация применяется при разделении минералов, обладающих магнитной восприимчивостью, от немагнитных частиц. Наиболее широко данный метод применяется в обогащении железосодержащих руд. Предварительно измельченный материал движется по ленточному транспортеру, на который установлен магнит. Таким образом, частицы, обладающие магнитной восприимчивостью, притягиваются к нему и срезаются, а немагнитные – поступают в бункер.

г) Пенная флотация – это процесс, который используется для обогащения сульфидных руд, основанный на различиях в смачиваемости целевых компонентов и пустой породы. В флотационную камеру с помощью аэратора нагнетается воздух, в результате чего гидрофобные частицы всплывают и образуют пену, а гидрофильные – смачиваются водой и опускаются на дно флотационной камеры.

5) Выщелачивание – это наиболее значимый этап гидрометаллургических процессов [96]. Он предполагает использование водных растворов выщелачивающих агентов, которые контактируют с материалом, содержащим ценный металл. Выщелачивающий агент в растворе может быть кислотным или основным по своей природе. Состав и концентрация выщелачивателя подбирают так, чтобы обеспечить селективность по металлу или нескольким металлам, подлежащим извлечению. Окислительный потенциал, температура и pH раствора влияют на эффективность выщелачивания, их регулирование позволит оптимизировать процесс извлечения целевого компонента.

Существуют различные процессы прямого восстановительного выщелачивания для переработки низкомарганцевых руд и морских марганцевых конкреций, включая выщелачивание двухвалентным железом, двуокисью серы, двуокисью меди, перекисью водорода, азотистой кислотой, органическими восстановителями, а также процессы электролиза.

Выщелачивание диоксидом серы или двухвалентным железом является перспективным направлением, что обусловлено низкой стоимостью данных выщелачивающих агентов и их достаточной эффективностью. Однако селективное извлечение меди, никеля и кобальта часто затруднено из растворов, содержащих железо и марганец в водорастворимых формах. Важнейшим вопросом является очистка растворов выщелачивания. Для обработки материалов, содержащих марганец, включая отработанные батареи и электроды, шламы, шлаки и отработанные катализаторы, обычно требуется этап выщелачивания или восстановительного выщелачивания, за которым следуют различные этапы очистки.

Предварительная пирометаллургическая обработка с последующей гидрометаллургической переработкой играет важную роль при переработке низкосортных марганцевых руд и марганцевых морских конкреций, содержащих Ni, Co и Cu в качестве оксидов. Эти оксиды металлов часто встречаются в конкрециях в решетках минералов железа и марганца. Следовательно, разрушение этих решеток пирометаллургическим восстановлением или гидрометаллургическим восстановительным растворением является необходимым этапом извлечения ценных металлов.

Предварительная пирометаллургическая обработка включает плавку [79], восстановительный обжиг [137], сульфатирование [87] и хлоридирование [79]. По сравнению с чисто гидрометаллургическими процессами сочетание пирогидрометаллургических методов позволяет добиться большей эффективности извлечения Ni, Co, Cu и Mn из полиметаллических марганцевых конкреций [107], но требует большего расхода энергии. При сульфатирующем обжиге марганцевые руды или материалы, содержащие Mn, обжигают в присутствии серной кислоты или сульфата аммония для перевода соединений марганца в растворимые сульфаты. Известен способ сульфатации марганцевой руды газообразным SO<sub>2</sub> [79].

В этом случае газообразный SO<sub>2</sub> выступает в процессе сульфатирования как восстановитель и сульфатирующий агент. Сульфатационный обжиг с последующим выщелачиванием водой был исследован для переработки

отработанных угольно-цинковых батарей с получением сульфатов марганца и цинка [57]. Процесс включает механическое разделение и выщелачивание серной кислотой, сульфатный обжиг в присутствии серной кислоты или сульфата аммония с последующим выщелачиванием водой. Максимальная эффективность извлечения марганца, равная 93,4 % достигается при использовании в процессе обжига сульфата аммония. Запатентован способ [105], предполагающий смешение Mn-содержащего шлака с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с последующим обжигом, а затем выщелачиванием водным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  для извлечения соединения марганца при низком расходе выщелачивающего агента. Затем сульфатсодержащий остаток обрабатывали водным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  под давлением при 100–150 °С и мольном соотношении  $\text{NH}_3:\text{CO}_2$  1:1–1,5 и нагревали для извлечения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  для повторного использования. Предложенный способ извлечения соединений марганца является дорогостоящим в связи с необходимостью введения  $\text{NH}_3$  для повторного использования сульфата аммония и наличием стадии выщелачивания под высоким давлением.

Другим методом извлечения металлов из руд является аммонийный метод, который применяется для переработки относительно бедных руд, включающих в свой состав различные металлы в виде оксидов, карбонатов или других нерастворимых соединений.

Процесс состоит в обжиге руды с реагентом, например, с солями аммония. Во время такого обжига происходит химическая реакция, при которой высвобождается газообразное основание или аммиак, а кислотный радикал реагента соединяется с различными металлами с образованием растворимых соединений. Например, металлические соединения в руде первоначально находятся в форме карбонатов, и во время реакции, сопровождающей процесс обжига, углекислый газ будет вытеснен, и соединится с аммиаком или другим газообразным основанием с образованием нового химического соединения. Это соединение или его производные могут быть впоследствии использованы для осаждения металлов из их растворимых соединений, которые предварительно отделяются от пустой породы выщелачиванием [62].

Гидрометаллургические процессы предусматривают извлечение металлов из различных видов руд, концентратов и отходов водными растворами, содержащими различные химические реагенты [66]. Эти процессы, как правило, включают следующие единичные операции: обжиг, выщелачивание кислотами, основаниями или водой, удаление примесей, например, железа, а также процессы разделения, восстановления и рафинирования извлеченных металлов [94]. В гидрометаллургической схеме получения моногидрата сульфата марганца из марганцевой руды, представленной авторами работы [96], марганцевая руда предварительно подвергается дроблению, измельчению и просеиванию. Затем проводится выщелачивание подходящей кислотой, а выщелоченный остаток отделяется от жидкости с помощью фильтра, для удаления примесей добавляется известь. После удаления гипса раствор подвергают выпариванию и кристаллизации с образованием моногидрата сульфата марганца.

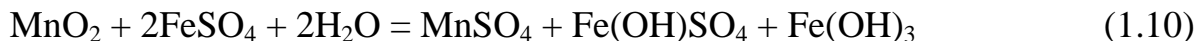
Обработка марганцевой руды или шламов, содержащих марганец, подкисленным сульфатом железа или травильными растворами описана в нескольких исследованиях [72, 82, 157].

Процесс извлечения марганца травильным раствором, в качестве которого предложено использование слабого раствора  $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$ , из низкосортных марганцевых руд был разработан Горным бюро США [72]. Этот процесс характеризуется одновременным высокотемпературным гидролизом Fe (III) и осаждением марганца в виде двойной соли состава  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ , которую затем отделяют от осажденного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  растворением в воде. Ожидается, что таким образом будет получен относительно чистый насыщенный раствор марганца, подходящий для процесса электролиза. Экономическая проблема этого метода заключается в необходимости использования дорогостоящего окислителя  $\text{H}_2\text{O}_2$  и высокотемпературного автоклавного процесса. Однако последние разработки в области технологий окисления под давлением и автоклавирования могут сделать этот процесс более рентабельным.



Исследование [82] показало, что реакция превращения  $\text{MnO}_2$  в сульфат марганца при извлечении его из бедных марганцевых руд может происходить тремя путями:

- с нейтральным раствором железного купороса (1.10):



- с раствором железного купороса и небольшим количеством кислоты (1.11):



- с раствором железного купороса и избыточным количеством кислоты (1.12):



Более 90 % марганца возможно извлечь при выщелачивании маломарганцевой руды стехиометрическим количеством сернокислого железа при 90 °С в течение 1 ч при соотношении твердой и жидкой фаз 1:10. В вышеуказанных условиях суспензия выщелачивания оказалась студенистой, что привело к трудностям при её фильтровании. Добавление серной кислоты облегчило фильтрацию и увеличило извлечение Mn, но привело к увеличению попутного извлечения железа в 3-4 раза [82].

В работе [84] раствор  $\text{FeSO}_4$  применен в качестве выщелачивающего агента для извлечения марганца из остаточных шламов электрохимического производства диоксида марганца. Полученный раствор очищали от ионов  $\text{Fe}(\text{II})$  с помощью карбоната марганца из бедных руд. Предложено оптимизированное выщелачивание для извлечения марганца из шламовых отходов замкнутого электрохимического производства  $\text{MnO}_2$ .

Диоксид серы – эффективный восстановитель для минералов и марганцевых конкренций, содержащих высшие оксиды марганца, например,  $\text{MnO}_2$ , в процессе гидрометаллургического выщелачивания. В работе [134] предложено применение водного раствора  $\text{SO}_2$  как для перколяционного, так и для перемешивающего выщелачивания.

В работе [134] определены реакции (1.13 - 1.16), которые могут происходить при выщелачивании оксидов марганца:



$\text{SO}_2$  окисляется до  $\text{SO}_4^{2-}$  и доли побочного продукта дитионата  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  в зависимости от pH раствора, температуры и окислительно-восстановительного потенциала [81, 140, 158]. Был установлен радикальный механизм образования дитионата, включающий образование радикалов  $\text{SO}_3$  и димеризацию до  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  [134].

Технология гидрометаллургической обработки широко применяется в производстве электролитического диоксида марганца (ЭДМ) и химического диоксида марганца (ХДМ) из природного марганцевого материала. Технологическая схема, принятая для производства ЭДМ и ХДМ из пиролюзита, представленная исследователями [125], включает обжиг-восстановление, выщелачивание, очистку и электролиз для получения ЭДМ и осаждение, промывку, прокаливание и сушку для получения ХДМ - типа 2.

Однако обработка этих материалов сталкивается с определенными трудностями. Основными из них является необходимость использования высококачественной чистой руды, содержащей 75 %  $\text{MnO}_2$ , эффективность извлечения ниже 80 %, принятие определенных мер по контролю загрязнения, а также высокие затраты энергии, что делает процесс неэффективным с экономической точки зрения [125]. Для исключения вышеуказанных недостатков предложен другой метод [132], который был применен к различным сортам пиролюзита. Результаты исследования показали, что необходимость в создании высоковосстановительных условий отсутствует. Преимущество этого метода заключается в возможности извлечения марганца из различных сортов пиролюзита и получения требуемого качества  $\text{MnO}_2$  для производства аккумуляторов. Полученный раствор можно использовать для дальнейшего производства электролитического металлического марганца. Разработаны упрощенные

технологические схемы изготовления ЭДМ и ХДМ из пиролюзита и марганцевосодержащего материала [132].

Для переработки марганцевых руд широко используется прямое сернокислотное или солянокислотное выщелачивание.

Исследование сернокислотного вскрытия марганцевого сырья проводилось авторами работы [42]. Изучено влияние значения расход реагента в диапазоне 60-86 масс. % по отношению к массе исходного материала, температуры в диапазоне от 20 до 86 °С и продолжительности процесса от 0,5 до 6 часов. Установлено, что наибольшее влияние на эффективность извлечения оказывает расход реагента, а температура и продолжительность являются конкурирующими факторами, т.е. действие одного может быть скомпенсировано действием другого.

Работа авторов [130] посвящена исследованию извлечения марганца из бедных руд с использованием в качестве восстановителя глюкозы в разбавленной азотнокислой среде. Состав руды исследован с помощью рентгенографии и сканирующей электронной микроскопии. Определено, что марганец присутствует в руде в виде смешанного оксида  $Mn_7O_{13}(6MnO_2 \cdot MnO)$ , который окружает и соединяет фрагменты алюмосиликата. Условия выщелачивания были оптимизированы для получения максимального извлечения и чистоты марганца путем установления следующих параметров: температура, равная 90 °С, стехиометрическое количество азотной кислоты, содержание глюкозы на 20 % ниже стехиометрического и размер фракции 295-417 мкм.

Результаты исследования показали, что использование азотной кислоты вместо серной позволяют достичь степени извлечения марганца до 99 % и снизить растворение железа до 0,05 %, а также устраняет необходимость в отдельном осаждении железа из выщелачивающего раствора. Кроме того, при азотнокислом выщелачивании требуется меньшее количество кислоты и глюкозы, чем при выщелачивании серной кислотой. [156].

Гидрометаллургические методы позволяют вовлечь в переработку низкосортные марганцевые руды с получением высококачественных концентратов [22]. Ввиду того, что запасы марганцевых руд в России характеризуются

невысоким содержанием марганца [28], способы гидрометаллургической переработки являются перспективными для отечественной промышленности [24].

### **1.5 Физико-химические основы сорбционного извлечения сероводорода**

Проектирование современных металлургических, нефтяных и химических предприятий невозможно представить без кинетических и термодинамических процессов на всех участках производственной цепи.

Переход вещества из объемной фазы в адсорбированное состояние и дальнейшее его извлечение из адсорбированного состояния характеризуются диффузионными процессами. Механизм переноса обуславливается условиями протекания процесса и характером пористости сорбента. Процесс переноса на пористых сорбентах, которые имеют сложную структуру, идет разнообразными путями. Это усложняет теоретический анализ кинетики сорбционных процессов. Диффузия, происходящая при переносе веществ в порах сорбционного материала, изучается кинетикой адсорбции и десорбции. Особое значение имеют кинетика и термодинамика химического поглощения газовых соединений сорбционными материалами с получением объемных и поверхностных соединений.

#### **1.5.1 Определение термодинамических и кинетических параметров сорбции сероводорода на углеродных материалах**

Углеродные сорбенты, в том числе активированные угли, получили широкое распространение в промышленных методах очистки технологических газов от сероводорода, поскольку являются одновременно недорогим и эффективным сорбентом [153]. Перспективным направлением в этой области является, в том числе, применение биоуглей, полученных путём пиролиза различных бытовых и промышленных отходов: опилок, стеблей бананового, камфорного дерева, бамбука, рисовой шелухи [101].

Авторами работы [142] исследована возможность применения различных типов биоугля, проявляющего поглотительные свойства, аналогичные активированным углям, в качестве сорбционного материала для извлечения сероводорода.

Биоуголь был получен из камфоры, бамбука и рисовой шелухи при 400 °С путем сжигания в недостатке кислорода. Сравнивали площадь поверхности, рН и инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием биоуглей и активированного угля. Максимальные скорости процесса адсорбции и константы насыщения были получены с использованием уравнения типа Михаэлиса-Ментен. Было обнаружено, что три биоугля являются щелочными, а площади поверхности биоуглей намного меньше, чем у активированного угля. Установлено, что ёмкость по сероводороду связана с локальным рН в системе пор биоугля. Определён порядок, наблюдаемый с точки зрения адсорбционной способности биоугля и активированного угля: рисовая шелуха > бамбук > камфора > активированный уголь. Рисовая шелуха эффективно удаляла  $H_2S$  в диапазоне концентраций на входе 10-50 мкл/л. Биоуголь, полученный из отходов сельского и лесного хозяйства, является перспективным адсорбентом  $H_2S$ .

В следующей работе авторы [143] оценивали полученный из рисовой шелухи биоуголь на предмет его способности удалять сероводород ( $H_2S$ ) из газовой фазы. Сравнивали площадь поверхности и рН биоугля. Установлено, что различная температура пиролиза оказывает большое влияние на эффективность процесса адсорбции  $H_2S$ . Адсорбционная емкость биоугля составила 2,09 мг/г, 2,65 мг/г, 16,30 мг/г, 20,80 мг/г и 382,70 мг/г, температура пиролиза которых составляла 100, 200, 300, 400 и 500 °С соответственно. На основе модели Юна-Нельсона был проанализирован массообменный механизм адсорбции сероводорода биоуглем.

В работе [78] соотносились кинетические параметры адсорбции сероводорода на активированном угле. В результате исследований было определено, что, при включении безразмерного параметра массопереноса в конструкцию адсорбционной колонны, осевой дисперсией ( $Pe > 1$ ,  $\delta < 1$ ) и внешним сопротивлением пленки ( $B \gg 1$ ) можно было пренебречь, влияние вязкости жидкости было небольшим ( $Sc = 0,76$ ), а сродство к адсорбату было высоким ( $\psi$ ). Поверхностная и поровая диффузия контролировала массоперенос адсорбента и жидкости. Кроме того, отработанный активированный уголь можно обрабатывать термическим способом, а затем пропитывать NaOH. После

предварительной обработки отработанный активированный уголь можно использовать для адсорбции  $\text{H}_2\text{S}$ . Кроме того, авторы предполагают, что реакция адсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  на угле связана с образованием кристаллов серы.

В настоящее время на промышленных предприятиях широко используются сорбционные методы для очистки отходящих газов от  $\text{H}_2\text{S}$ . Для оптимизации существующих технологий необходим широкий массив лабораторных экспериментов, что затруднительно ввиду высокой токсичности сероводорода. Применение изотермно-кинетических моделей может использоваться в качестве альтернативного метода, поскольку позволяет избежать большого количества экспериментальных исследований с применением  $\text{H}_2\text{S}$ . Модель изотермы и кинетическое уравнение должны быть выбраны отдельно под конкретный процесс. Основная цель этой работы [61] — найти наиболее подходящее уравнение для термодинамического и кинетического описания процесса адсорбции сероводорода. Использовались модели изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха и Эловича, а кинетические модели — псевдопервого порядка и псевдовторого порядка. Пригодность уравнения определяли по коэффициенту корреляции ( $R^2$ ). Чем выше  $R^2$ , тем с большей точностью уравнение позволяет проводить обработку экспериментальных результатов. Для каждой модели был рассчитан коэффициент корреляции  $R^2$  и произведено их сравнение. Было обнаружено, что наиболее достоверно описывающей экспериментальные результаты изотермой и кинетической моделью являются модель Эловича и модель псевдовторого порядка соответственно.  $R^2$  для модели Эловича составил 0,9686; в то время как  $R^2$  для модели псевдовторого порядка составил 0,9284.

В нефтеперерабатывающей промышленности сероводород обычно удаляют с помощью отпарной колонны, но имеется недостаточное количество данных об удалении сероводорода с помощью процесса адсорбции. Расчет адсорбции сероводорода на активированном угле осуществляли путем выбора оптимальной изотермы адсорбции, кинетической модели и составления массового баланса [3]. В изотермических условиях было проведено моделирование для подтверждения применимости промышленных данных и оптимизации адсорбционного слоя. В

результате была установлена возможность выбора размера адсорбционного слоя после оптимизации процесса из-за высокой скорости потока и высокой концентрации сероводорода.

Авторами [71] было изучено удаление сероводорода окислением-адсорбцией на двух типах углеродных волокон Actitex®FC1201 и RS1301. Были определены две кинетические стадии. На первом этапе разложение ограничивается реакцией окисления. На втором кинетическом этапе побочные продукты ингибируют разложение сероводорода. Модель Ленгмюра-Хиншельвуда использовалась для корреляции экспериментальных результатов и для оценки кинетической ( $k$ ) и адсорбционной ( $K$ ) констант Ленгмюра. Для волокон FC1201 кинетическая константа ( $k$ ) в пять раз выше, а константа адсорбции в пять раз ниже по сравнению с волокнами RS1301. Было обнаружено, что влажность материала оказывает положительное воздействие на процесс удаления сероводорода. Особенно на втором кинетическом этапе, где она удаляет образующийся побочный продукт и, следовательно, задерживает возникновение лимитирующего этапа. Кинетическая константа ( $k$ ) сильно зависит от влажности, в то время как на значение константы адсорбции Ленгмюра ( $K$ ) влияние влажности не установлено. Исследовано также влияние природы газовой фазы на кинетику реакции. Отмечается, что в сухой атмосфере реакция окисления происходит даже в отсутствие газообразного кислорода. Это окисление происходит из-за кислородной функции поверхности углеродных волокон. Более того, реакция окисления протекает быстрее в атмосфере сухого азота. Присутствие следов воды приводит к подкислению поверхности углерода в атмосфере кислорода или углекислого газа и, следовательно, ограничивает диссоциацию сероводорода. Во влажной атмосфере кислород или углекислый газ приводят к более быстрой кинетике реакции. Подкисление углеродной поверхности в значительной степени уравнивается растворением побочных продуктов.

В работе [95] два вида биоуглей из макроводорослей были получены путем пиролиза типичных макроводорослей (энтероморфных и саргассовых) и впервые использованы для адсорбции газообразного сероводорода из биогаза. Было

оценено влияние нескольких ключевых технологических параметров на адсорбцию  $H_2S$  на полученных биоуглях. Физические и химические свойства двух видов биоуглей макроводорослей были проанализированы с использованием нескольких инструментальных методов. Также была изучена кинетика адсорбции  $H_2S$  на двух видах биоуглей из макроводорослей. Результаты показывают, что оптимальная температура прокаливанию для обоих видов макроводорослей составляет  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Адсорбция  $H_2S$  снижается за счет повышения температуры, расхода газа или концентрации  $H_2S$  на входе. Увеличение концентрации влаги сначала увеличивает, а затем снижает адсорбцию  $H_2S$ . Были обнаружены некоторые ключевые окислительные и щелочные функциональные группы, способствующие удалению  $H_2S$ . Кинетическая модель с псевдопервым порядком может хорошо описать процесс адсорбции  $H_2S$  на двух видах биоуглей макроводорослей. Термодинамический анализ показывает, что физическая адсорбция играет доминирующую роль в процессе адсорбции  $H_2S$ .

В этом исследовании [164] активированный уголь, пропитанный карбонатом натрия (IAC), применялся в качестве адсорбента для удаления сероводорода низкой концентрации в атмосфере азота в анаэробных условиях в неподвижном слое. Было исследовано влияние пропитки, относительной влажности, температуры и концентрации  $H_2S$  на входе в реакционное пространство. Данные по адсорбционной емкости коррелировали с изотермой Ленгмюра. Результаты показали, что данные хорошо соответствуют модели в пределах изученного диапазона концентраций. Адсорбционная ёмкость IAC по сероводороду оказалась более чем в три раза выше, чем ёмкость чистого активированного угля. Было подтверждено, что увеличение относительной влажности увеличивает адсорбционную способность  $H_2S$  как на активированном угле, так и на IAC, адсорбционная ёмкость по  $H_2S$  несколько снижается с повышением температуры. Для прогнозирования динамической обменной ёмкости была предложена и численно решена одномерная модель неподвижных слоев, заполненных пористыми адсорбентами. Результаты моделирования совпали с экспериментальными данными на большей части динамических кривых.



В работе [111] исследовано поглощение  $H_2S$  на активированном угле, который пропитывали раствором нитрата церия (III), промывали гидроксидом натрия, отфильтровывали и высушивали при температуре  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Кинетические исследования проводились в интервале температур  $30\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$ . Расчет кинетических параметров проводился с использованием моделей псевдо-первого (1.17) и псевдо-второго (1.18) порядков согласно уравнениям:

$$n(Q_e - Q_t) = -k_1 + \ln Q_e, \quad (1.17)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}, \quad (1.18)$$

где  $Q_t$  – ёмкость адсорбента в момент времени  $t$ ;

$Q_e$  – полная ёмкость сорбента, рассчитанная исходя из термодинамических данных;

$k_1$  – константа скорости реакции по псевдо-первому порядку;

$k_2$  – константа скорости реакции по псевдо-второму порядку.

В результате сравнения коэффициентов корреляции линейных зависимостей авторами выбрана модель расчета по псевдо-второму порядку. Рассчитанные значения констант скорости реакция при температурах  $30, 40, 50, 60$  и  $70\text{ }^\circ\text{C}$  оказались равными:  $(2,39; 2,73; 3,98; 3,64$  и  $4,07) \cdot 10^{-6}$  г/мг·мин соответственно, значение энергии активации составило  $11,7$  кДж/моль.

Авторами работы [166] исследованы сорбционные характеристики золы-уноса (ОФА), полученной при сжигании органического топлива на тепловых электростанциях, которая была обработана методом физико-химической активации для улучшения поверхностных свойств. Синтезированный активированный уголь из золы-уноса использовали для адсорбции сероводорода. Сорбент получали добавлением к ОФА смеси кислот ( $20\%$  азотной кислоты и  $80\%$  фосфорной кислоты), после чего обрабатывали  $2\text{ M}$  гидроксидом калия для повышения сродства к поверхности. В результате обработки сорбционная способность материала по отношению к сероводороду была увеличена.

Для описания кинетики адсорбции  $H_2S$  на модифицированном щелочью активированном угле авторами использованы модели Томаса, Юна-Нельсона и

модель Кларка, позволившие установить зависимости скорости потока и концентрации  $H_2S$  на величину адсорбцию.

Авторами [12] исследован процесс сорбции сероводорода на активных углях, сопровождающийся окислением сероводорода до элементарной серы и воды за счет наличия в составе углей атомов азота и кислорода. В качестве сорбента использовались окисленные, модифицированные азотом активированные угли. В результате проведенных исследований определено наличие следов элементарной серы и сделан вывод о механизме электронного катализа.

На основании литературных данных, можно сделать вывод, что для получения термодинамических параметров процесса сорбции сероводорода на углеродных материалах используются математические модели, некоторые из которых универсально применимы как для сорбционных процессов в растворах, так и в газах – модели Ленгмюра [162], Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радужкевича, Редлиха-Петерсона, Сипса, Тота [88, 100, 138]. Также существуют модели, применительно исключительно для газовой сорбции – Гугенхайма-Андерсона-Де Бура (GAB) [109, 128], модель двойной сорбции (DMS) [128], Брунауэра-Эммета-Теллера (BET) [100]. Кинетические параметры сорбционного процесса на углеродных сорбентах описываются уравнениями формальной кинетики, однако понимание степени активной поверхности твердой фазы, ответственной за физические сорбционные эффекты, отсутствует.

### 1.5.2 Определение термодинамических и кинетических параметров сорбции сероводорода пористыми материалами различной морфологии

Для эффективного и селективного извлечения сероводорода и других вредных выбросных газов целесообразно применение различных материалов, обладающих высокоразвитой поверхностью, например цеолитов, органических полимеров, оксидов металлов, композитных материалов, импрегнированных ионными жидкостями [59].

В работе [88] был реализован экспериментальный и теоретический подход, чтобы получить представление о производительности десульфурации промышленного молекулярного сита (МС), подобного цеолиту по структуре, с морфологией кубических кристаллитов и большой площадью поверхности ( $590 \text{ м}^2$ ) с целью удаления  $\text{H}_2\text{S}$  из биогаза. Было изучено влияние температуры, концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  на входе, состава газовой смеси и циклов регенерации на характеристики десульфурации МС. Также были исследованы кинетические и термодинамические особенности процесса. Экспериментальные результаты показали, что взаимосвязь между поглощением  $\text{H}_2\text{S}$  и повышением температуры обратно пропорциональна. Более высокие начальные концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  приводят к понижению значения динамической ёмкости сорбента. Присутствие  $\text{CO}_2$  негативно влияло на эффективность десульфурации. МС полностью регенерировались после 15 циклов адсорбции/десорбции. Теоретические исследования показали, что изотерма Ленгмюра наиболее достоверно описывает сорбционные равновесия, кинетические характеристики процесса соответствуют модели Бэнгама, и контролирующей стадией является поровая диффузия, а энергия активации составляет  $42,7 \text{ кДж/моль}$ . Кроме того, термодинамические исследования подтвердили преобладание физической сорбции.

Для удаления  $\text{H}_2\text{S}$  [122] были разработаны глубокие эвтектические растворители (SDES) с использованием коллоидного кремнезема в качестве материала-носителя и  $\text{TEACuCl}_3$  в качестве пропитки. Наибольшая динамическая обменная ёмкость  $9,97 \text{ мг/г}$  была достигнута при мольном отношении  $\text{TEACl}$  к  $\text{CuCl}_2$  равному 1:1 и температуре  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Пропитка  $\text{TAECuCl}_3$  оказалось более эффективной, чем чистым  $\text{TEACl}$ , чистым  $\text{CuCl}_2$  или смесью этих веществ в других соотношениях. Благодаря высокому коэффициенту использования металлоактивированных центров  $\text{SDES}$  оказались экономичными. Высокая ёмкость по  $\text{H}_2\text{S}$  объясняется образованием тонкого слоя  $\text{DES}$  наноразмерной толщины на коллоидальном кремнеземе. Анализы РФА и РФЭС показали, что продуктами сероочистки являются  $\text{S}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$ , последний из которых затем окислялся до  $\text{S}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  воздухом при комнатной температуре. После четырехкратной регенерации динамическая ёмкость  $\text{SDES}$  по-прежнему оставалась высокой и составляла 7,39 мг/г. Результаты математической обработки экспериментальных кинетических кривых показали, что кинетика адсорбции соответствует модели Бэнгэма.

В работе [93] получены изотермы адсорбции и кинетические кривые извлечения  $\text{H}_2\text{S}$  из систем сероводород-вода на адсорбентах на основе кальцита, полученных из яичной скорлупы. Исследовано влияние различных факторов, таких как время контакта и начальная концентрация, на адсорбционную способность материала по отношению к сероводороду. Процесс адсорбции в периодическом режиме осуществляется при оптимальных условиях извлечения: дозировка сорбента 1 г/л, значения  $\text{pH}=6$ , скорость перемешивания 150 об/мин и время контакта 14 ч для адсорбции сероводорода с начальной концентрацией 100-500 мг/л. Термодинамическое описание процесса проводили с использованием модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина. Путём проведения сравнительного анализа полученных результатов, установлено, что наиболее достоверно адсорбционные равновесия в рассматриваемой системе описывает модель изотермы Ленгмюра. Максимальная адсорбционная емкость монослоя составляет 150,07 мг/г. Кроме того, кинетика адсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  с использованием модифицированного кальцита яичной скорлупы соответствует модели псевдвторого порядка. Таким образом, сделан вывод о том, что кальцитовая яичная скорлупа является подходящим адсорбентом для  $\text{H}_2\text{S}$ , содержащегося в сточных водах.

В работе [147] исследованы особенности разложения газообразных ацетальдегида, сероводорода и аммиака под действием УФ-излучения на высокоактивных пленках наноструктурированного анатаза и рутила. Установлено, что пленка анатаза проявляла более высокую фотокаталитическую активность, чем аналог, однако величина различия фотокаталитической активности обеих пленок уменьшалась в ряду аммиак > ацетальдегид > сероводород. Для выяснения природы данного явления, были проанализированы адсорбционные характеристики и кинетика фотокаталитического разложения трех соединений на обеих пленках. Обработка экспериментальных изотерм адсорбции проводилась с использованием модели Ленгмюра, что позволило установить, что снижение адсорбционной ёмкости материала в ряду аммиак > ацетальдегид > сероводород объясняется снижением электронодонорных свойств данных соединений. Ацетальдегид и аммиак адсорбировались с большей степенью покрытия на пленке анатаза (1,2 и 5,6 молекул/нм<sup>2</sup> соответственно), чем на рутиле (0,6 и 4,7 молекул/нм<sup>2</sup> соответственно). Наоборот, молекулы сероводорода эффективнее адсорбировались на пленке рутила (0,7 молекул/нм<sup>2</sup>), чем на анатазе (0,4 молекулы/нм<sup>2</sup>). Воздействие УФ-излучения вызвало фотокаталитическое окисление трех газов, находящихся в контакте с обеими пленками TiO<sub>2</sub>, и было зафиксировано снижение их концентрации. Кинетические кривые были описаны моделью Ленгмюра-Хиншельвуда с наиболее высоким коэффициентом корреляции. Из кинетического анализа было обнаружено, что фотокаталитическая активность пленки анатаза была примерно в 8 раз выше, чем у пленки рутила при разложении газообразного аммиака, и примерно в 5 раз выше, чем при разложении ацетальдегида. Однако при фоторазложении сероводорода активность была только в 1,5 раза выше. Это явление объясняется эффективностью разделения зарядов и адсорбционными характеристиками каждого катализатора, а также физическими и электрохимическими свойствами аммиака, ацетальдегида и сероводорода.

В исследовании [121] были получены изотермы адсорбции H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> на цеолите Si-CHA в диапазоне давлений 0–190 кПа и температур 298, 323 и 348 К. Изотермы соответствуют I типу по классификации Брунауэра. Экспериментальные

изотермы адсорбции метана и кислых газов удовлетворительно коррелируют как с моделью Ленгмюра, так и с моделью Тота. Цеолит Si-СНА обладает селективностью к кислым газам по сравнению с метаном при 100 кПа. Кроме того, было обнаружено, что механизм адсорбции  $H_2S$  является физическим, и, следовательно, Si-СНА можно использовать в процессах адсорбции при переменном давлении. Благодаря высокой ёмкости по диоксиду углерода и низкой теплоте адсорбции, а также трехмерной пористой структуре, Si-СНА может применяться в качестве цеолитовых мембран для удаления кислых газов из метана.

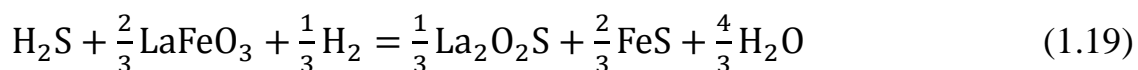
Новый пористый органический полимер KFUPM-5 предложен авторами работы [58] для одновременного отделения как сероводорода, так и диоксида углерода из смешанного газового потока. Чтобы определить селективность KFUPM-5 по отношению к этим газам, были проведены термодинамические исследования адсорбции чистых газов и многокомпонентной газовой смеси. Результаты показывают, что основная полярная цепь KFUPM-5 обеспечивает наличие адсорбционных центров для селективного извлечения данных газов. Результаты этой работы подтверждают перспективу использования пористых органических полимеров в качестве сорбентов для промышленных процессов очистки природного газа.

В работе [163] адсорбцию сероводорода исследовали на клиноптилолите, являющимся природным цеолитом. Адсорбционные характеристики клиноптилолита по отношению к  $H_2S$  изучались в системе с неподвижным слоем при температурах от 100 до 600 °С при атмосферном давлении. Установлено, что адсорбционная ёмкость клиноптилолита по сероводороду составляет около 0,03 г S/г клиноптилолита при 600 °С. Модель дезактивации, учитывающая концентрационную зависимость члена активности, была применена к экспериментальным результатам, с её помощью оценены константа скорости адсорбции и значения энергии активации.

В статье [136] шламы, являющиеся отходом производства алюмокалиевых квасцов, были применены для адсорбции  $H_2S$ . Для изучения влияния скорости потока сероводорода, высоты слоя сорбента на эффективность адсорбции  $H_2S$

шламом проведены различные эксперименты в колонне с неподвижным слоем при температуре окружающей среды. Моделирование выходных кривых проводилось с помощью моделей Томаса и Юна-Нельсона. Механизмы адсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  на алюминиевом шламе исследовали по различным физико-химическим характеристикам отработанного и сырого алюмошлама. Адсорбционная ёмкость шлама квасцов составила 374,2 мг  $\text{H}_2\text{S}/\text{г}$ , несколько уменьшаясь с увеличением скорости потока и возрастая с увеличением глубины слоя. Все три модели показывают высокую корреляцию с экспериментальными результатами, и могут быть использованы для моделирования промышленных сорбционных установок. Микропористая структура, щелочной pH и наличие в составе шлама металлов способствовали образованию сульфатов металлов на поверхности шлама. Таким образом, алюмошлам может быть использован в качестве экономичного и эффективного сорбента для удаления  $\text{H}_2\text{S}$ .

Кинетика десульфуризации горячего угольного газа состава:  $\text{H}_2\text{S}$  0,25 %,  $\text{H}_2$  10,6 %,  $\text{CO}$  18 % и газ носитель  $\text{N}_2$  описана дезактивационной кинетической моделью, основанной на использовании стехиометрического уравнения (1.19) авторами работы [98]:



Для очистки газа от сероводорода предложено использование сорбента на основе мезопористого цеолита (M41), содержащего  $\text{LaFeO}_3$  с мольным отношением элементов  $\text{La}/\text{Fe} = 1:2$  ( $\text{LF}_2$ ). Исследования проводились при разном содержании  $\text{LF}_2$  в сорбенте: 40, 50, 60 и 100 %. Соответственно процентному содержанию полученные константы скорости реакции составили 8,89; 8,52; 7,61 и  $2,52 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ . Несмотря на очевидные окислительно-восстановительные взаимодействия между сероводородом и  $\text{LaFeO}_3$ , рассчитанное значение энергии активации не превысило величины 25,1 кДж/моль.

Работа [146] посвящена разработке материалов для селективной десульфуризации и установлению механизма реакции, протекающей при сорбции сероводорода на исследуемых материалах. Были проведены кинетические исследования процесса адсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  на пористых адсорбентах на основе Zn-Cu в

насадочной колонке. Определено влияние объемной скорости газа, концентрации подаваемого газа и рабочей температуры на скорость поглощения сероводорода. Результаты показали, что процесс десульфуризации целесообразно проводить при сниженной объемной скорости газа и повышении температуры, а начальная концентрация сероводорода не оказывает влияние на кинетику процесса. Наиболее достоверно проводить обработку экспериментальных результатов с применением кинетической модели случайных пор, согласно которой было определено, что процесс протекает в две стадии с кажущейся энергией активации диффузии продукта в слое 19,09 кДж / моль. Согласно модели Бохарта-Адамса были описаны экспериментальные динамические кривые насыщения с ошибкой < 2 %.

Авторами [123] изучены различные сорбенты для удаления как неорганических, так и органических серосодержащих соединений из технологических газов процесса газификации. Для всесторонней оценки характеристик различных сорбентов и оптимизации процесса обессеривания необходим кинетический и термодинамический анализ процесса сорбционного извлечения серосодержащих соединений из горячих газов. В качестве адсорбентов для десульфуризации были выбраны доломит, известняк, известь и несколько оксидов металлов, таких как CuO, ZnO, FeO и MnO. Для термодинамического анализа процесса сорбционного извлечения H<sub>2</sub>S использовали три различные газовые смеси, аналогичные по составу отходящим газам процесса газификации. Равновесные концентрации H<sub>2</sub>S рассчитывались с использованием специального программного пакета Factsage. Термодинамический анализ показывает, что равновесная концентрация H<sub>2</sub>S, связанная с сульфидированием различных сорбентов, имеет сильную зависимость от температуры по сравнению с другими параметрами. Оксиды меди, цинка и марганца оказались наиболее эффективными для извлечения H<sub>2</sub>S при температуре ниже 650 °С. По сравнению с другими сорбентами доломит, известняк и известь обладают довольно схожими сорбционными свойствами и различной эффективностью в зависимости от температуры. Испарение, спекание, чрезмерное повышение температуры во время регенерации или механическое разрушение отрицательно сказываются на их характеристиках, особенно при более высоких температурах. Для обессеривания



при температуре выше 900 °С более целесообразно применение оксида на основе кальция, чем оксидов других металлов. Однако их сорбционная способность сильно ограничена соответствующим температурным диапазоном и составом газа, особенно содержанием  $H_2O$  и  $CO_2$ . Нанесение оксидов на материал носителя или использование смешанных оксидов металлов позволит решить проблему испарения или спекания во время реакции сульфидирования и регенерации.

Работа [135] посвящена исследованию возможности применения сорбента на основе третичного амина с мезопористым диоксидом кремния в качестве носителя для селективного удаления сероводорода ( $H_2S$ ) из газовых смесей, моделирующих состав биогаза с высокой концентрацией  $CO_2$  до 40 об. %. Полиаллиламин (РА), полиэтиленимин (PEI) и тетраметилгександиамин (ТМНДА) использовались в качестве первичных, вторичных и третичных аминов для приготовления сорбентов на носителе SBA-15, соответственно, и их сорбционные характеристики по отношению к  $H_2S$  оценивались как в отсутствии, так и в присутствии диоксида углерода. Сорбент на основе третичных аминов, ТМНДА / SBA-15, может избирательно удалять  $H_2S$  в присутствии  $CO_2$ , самая высокая сорбционная ёмкость была достигнута при содержании ТМНДА, равном 15 масс. %, что близко к его монослойному покрытию поверхности. Важно отметить, что около 90 % при концентрации  $CO_2$  в газовой смеси до 40 об. %, эффективность извлечения сероводорода на ТМНДА / SBA-15 падает не более, чем на 10 %. Экспериментальные изотермы сорбции  $H_2S$  на ТМНДА / SBA-15 с достаточной достоверностью могут быть описаны в соответствии с моделью Ленгмюра, несмотря на то, что расчетная теплота адсорбции по уравнению Вант-Гоффа имеет относительно низкое значения. Морфология сорбента была проанализирована путём адсорбции азота, FT-IR и XPS и установлено, что ТМНДА диспергируется в поровых каналах за счет взаимодействия между аминными и силанольными группами на поверхности SBA-15. Сорбенты ТМНДА / SBA-15 показали высокую способность к регенерации в мягких условиях (например, при температуре 110 °С). Необходимы дополнительные исследования для повышения эффективности сорбционного извлечения и понимания механизма сорбции  $H_2S$  на исследуемом сорбенте.

Кинетические зависимости сорбционных процессов на пористых материалах различной морфологии могут быть аппроксимированы уравнениями формальной кинетики [144]. Однако остается не ясным вклад физической и хемосорбции в основной сорбционный процесс, как и влияние десорбции продуктов реакции. Не дана количественная оценка каталитического эффекта сорбции сероводорода ковалентной или ионной поверхностью твердых тел. Термодинамическое описание процессов сорбции сероводорода на пористых материалах проводилось различными двух- и трехпараметровыми моделями. К двухпараметровым моделям относят модели Ленгмюра, Фрейндлиха; а к трехпараметровым – Сипса и Тота [86]. Исходя из анализа литературы, можно сделать вывод, что при выборе термодинамической модели описания сорбционных равновесий необходимо учитывать различные параметры процесса, например, пористость материала, концентрацию газовой смеси, динамический и температурный режим.

### 1.6 Выводы к главе 1

Анализ литературных источников позволяет сделать следующие выводы:

1. Выбросы в атмосферу серосодержащих газов металлургических производств являются существенной экологической проблемой, которая требует решения.

2. Адсорбционные способы являются эффективным методом удаления сероводорода из технологических газов, демонстрируя селективность и высокую степень извлечения  $H_2S$ .

3. Железомарганцевые руды являются перспективным сорбционным материалом, что оправдано минимальными затратами для подготовки и проведения сорбционной очистки газовых выбросов.

4. Изучение характера физических и химических взаимодействий с поверхностью железомарганцевого материала будет определять кинетику процесса сорбции сероводорода.

5. Эффективность использования сорбционного материала обосновывается термодинамическими характеристиками процессов, таких как поглощение сероводорода марганцевыми материалами, которые определяются экспериментальным путем с дальнейшим проведением термодинамического

описания процессов и получения значения констант равновесия и изменения энергии Гиббса.

## ГЛАВА 2 МЕТОДЫ АНАЛИЗОВ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Методы анализов, используемые реактивы

В работе использовались следующие методы анализа:

- кислотно-основное титрование;
- хроматографический метод;
- рентгенофазовый анализ;
- метод тепловой десорбции азота;
- термогравиметрический метод;
- рентгенофлуоресцентный (РФА) метод.

#### 2.1.1 Кислотно-основное титрование

В работе для определения концентрации гидроксида натрия использовали раствор соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/л, приготовленный из фиксанальной соляной кислоты марки «ч.д.а.». Для определения концентрации ортофосфорной кислоты использовали раствор гидроксида натрия концентрацией 1 моль/л.

Для приготовления рабочего раствора гидроксида натрия брали навеску гидроксида натрия с точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-2}$  г и растворяли в воде, затем доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали.

Для приготовления раствора фосфорной кислоты отбирали необходимый объем аликвоты концентрированной ортофосфорной кислоты ОСЧ 87 % и доводили дистиллированной водой до метки.

Для определения точной концентрации раствора гидроксида натрия и ортофосфорной кислоты проводили кислотно-основное титрование с фенолфталеином. Аликвоту исследуемого раствора объемом 10 мл отбирали и переносили в коническую колбу на 500 мл. Далее доводили дистиллированной водой до высоты уровня жидкости в колбе 1,5-2 см, добавляли 2-3 капли фенолфталеина и гидроксид натрия титровали 0,1 н. раствором соляной кислотой до перехода окраски раствора из малиновой к бесцветной, ортофосфорную кислоту

титровали раствором гидроксида натрия 1 моль/л до перехода окраски из бесцветной в малиновую.

### 2.1.2 Хроматографический метод

Концентрацию серосодержащих веществ в исходной и равновесной смеси определяли с использованием газового хроматографа Thermo Trace GC Ultra при помощи соотношения площадей пиков стандартных образцов (125 ppm H<sub>2</sub>S, 134 ppm метилмеркаптана CH<sub>3</sub>SH и 149 ppm этилмеркаптана C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH в атмосфере гелия).

Автоматизированный газовый хроматограф Trace GC Ultra предназначен для определения компонентного состава смеси веществ с рабочим диапазоном температур термостата от нескольких градусов выше комнатной до 450 °С. Инжекторы способны работать с набивными колонками и капиллярными колонками различного диаметра. Геометрия распределения температур в инжекторе налажена как для ввода пробы без сброса, так и со сбросом. Конструкция камеры ввода пробы дает возможность избегать контакта образца с нагретой металлической поверхностью. Инжектор позволяет вводить пробы до 4 мкл, не требуя импульса давления для полного количественного анализа всего образца.

Газовый хроматограф может быть оборудован одновременно тремя детекторами. Для получения одновременно двух хроматограмм могут быть использованы следующие комбинации инжекторов: ECD/FPD, ECD/NPD, ECD/FID:

- фотоионизационный детектор (PID) способен работать при температурах до 400 °С без ухудшения чувствительности и времени жизни;

- пламенно-фотометрический детектор (FPD) со сдвоенной фотоумножительной трубкой при одновременной регистрации P, S или SN характеризуется чувствительностью  $1 \cdot 10^{-13}$  г/с (по фосфору) и  $5 \cdot 10^{-12}$  г/с (по сере);

- азотно-фосфорный детектор (NPD) с изменяемой геометрией ионизационной камеры позволяет достигать чувствительности для азотсодержащих соединений  $5 \cdot 10^{-14}$  г/с (по азоту);

- детектор по теплопроводности (TCD) снабжен автоматическим переключателем функций для максимальной линейности и чувствительности;

- электронно-захватный детектор (ECD) характеризуется чувствительностью 10 фг/сек по линдану [10].

При анализе сероводорода в настоящей работе применялся пламенно-фотометрический детектор.

### **2.1.3 Рентгенофазовый метод**

Идентификация различных фаз в их смеси проводилась рентгенофазовым методом анализа с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 производства «Shimadzu Corporation», Япония.

Рентгеновские дифрактометры XRD-7000 снабжены высокоточными вертикальными гониометрами и способны работать с крупными образцами по сравнению с обычными приборами – до 400мм (В), 550мм (Г), 400мм (Ш). Вдобавок к количественному и качественному анализу, рентгеновские дифрактометры серии XRD-7000 позволяют осуществлять количественный анализ объектов окружающей среды, количественный расчет остаточного аустенита, расчет точных параметров решетки, размер кристаллитов, степень кристалличности и искажений решетки, определение типа кристаллической решетки, а так же анализ по методу Ритвелда. Дополнительные приставки позволяют проводить измерения напряжений, низко- и высокотемпературные измерения, измерения тонких пленок. Система поликапиллярной оптики, которая обеспечивает высокую степень параллельности рентгеновского излучения, расширяет возможности применения [35].

### **2.1.4 Метод тепловой десорбции азота**

Для определения удельной поверхности использовался сорбционный метод тепловой десорбции азота, который проводился с помощью автоматического анализатора удельной поверхности и размеров пор Nova 1000e производства Quantachrome, США.

Анализатор Nova 1000e позволяет производить в автоматическом режиме многоточечный анализ полимолекулярной сорбции Брунауэра, Эммета и Тейлора (БЭТ), максимальное число снимаемых точек анализа до 200 (100 точек десорбции и 100 точек адсорбции). Для проведения анализа используется азот, две станции дегазации и одна измерительная станция. Параллельно производится анализ одного образца и дегазация двух других. Температура дегазации – до 350 °С, с использованием дополнительных опций возможна до 450 °С [2].

### **2.1.5 Термогравиметрический метод**

Для получения дериватограммы исследовали навеску марганцевой руды в синхронном термоанализаторе SDT Q600 производства TA Instruments, США.

Термоанализатор SDT Q600 является совмещенным ТГА/ДТА/ДСК анализатором, позволяющим одновременно использовать три метода термического анализа – дифференциальную сканирующую калориметрию, дифференциальный термический анализ и термогравиметрию. Как и ДСК в термоанализаторе SDT Q600 для измерений используют исследуемые образцы в сравнении со стандартным образцом (образец сравнения). Максимальная температура составляет 1500 °С, чувствительность весов – 0,1 мкг. Термоанализатор оснащен системами автоматизированного воздушного охлаждения, автоматизированного перемещения печи, и сенсорным дисплеем для удобного управления анализатором. Комплект аксессуаров содержит три 110 мкл платиновых, три 90 мкл и три 40 мкл керамических тигля, моногидрат оксалата кальция, калибровочные материалы: цинк, оксид алюминия и сапфир, шпатели, пинцет, вставки плавкие, разновесы и средства калибровки [47].

### **2.1.6 Рентгенофлуоресцентный (РФА) метод**

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) с использованием PANalytical Epsilon 3.

Элементный состав руды определяли с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра PANalytical Epsilon 3 рентгенофлуоресцентным методом анализа.

Метод РФА основан на анализе спектра, получаемого при воздействии рентгеновского излучения на исследуемый материал.

Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр PANalytical Epsilon 3 предназначен для точного и воспроизводимого анализа химического состава от Na (11) до U (92) и определения концентрации элементов от долей ppm до 100 %.

В спектрометре Epsilon 3 используется металлокерамическая рентгеновская трубка производства PANalytical мощностью до 15 Вт с тонким бериллиевым окном, «острым» фокусом, максимальным током 3мА и максимальным напряжением 30кВ и Si-дрейфовый детектор (SDD, с Пельтье-охлаждением) с ультранизким уровнем шума. Скорость счета до 200000 имп./с, причем не требуется поляризация первичного пучка и вакуумирование камеры [56].

### **2.1.7 Морфологический анализ**

Морфология образцов руды до проведения поглощения сероводорода и после проанализирована с помощью сканирующего электронного микроскопа фирмы TESCAN фирмы VEGA 3.

TESCAN VEGA – сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) четвертого поколения с термоэмиссионным вольфрамовым катодом, использование которого позволяет получать СЭМ-изображения и проводить анализ элементного состава в реальном времени в одном окне программного обеспечения TESCAN Essence™, что значительно упрощает получение данных, как о локальном элементном составе образца, так и о его морфологии поверхности. Использование сканирующего электронного микроскопа обеспечивает контроль качества лабораторных исследований и материалов.

Колонна электронного микроскопа TESCAN VEGA управляется усовершенствованной модернизированной электроникой, обеспечивающей мгновенный переход от режима получения изображений при больших увеличениях к режиму исследования элементного состава образцов без механической смены апертур или механической юстировки каких-либо элементов внутри колонны.



Электронно-микроскопическое изображение частиц образца получали во вторичных электронах (SE) в режиме сканирования «Resolution». Анализируемые порошкообразные образцы наносили на проводящий скотч и проводили съемку при напряжении 10 кВ (ускоряющее напряжение составляло 10 кВ, ток эмиссии – 120 мА).

### **2.1.8 Термохимический анализ**

Для измерения теплового эффекта сорбционного процесса сероводорода на железомарганцевом материале собирали калориметрическую установку с использованием термохимического газоанализатора IKA C2000 basic (IKA WERKE (Германия)).

Калориметр C 2000 basic от компании IKA® является испытанной и надежной аналитической системой, предназначенной для определения теплоты сгорания. Для данного прибора характерен высокий уровень автоматизации и предельно простое управление. Кроме режима изопериболического (статического) измерения также имеется динамический (ускоренный) режим. Для подачи охлаждающей воды калориметр подключается к термостату типа KV 600 или к водопроводной линии.

## **2.2 Методики анализов**

### **2.2.1 Подготовка железомарганцевой руды для испытания**

Для получения данных по фазовому составу и удельной поверхности использовалась высушенная до постоянного веса при температуре 600 °С (1 час) и истертая в порошок марганцевая руда.

Для проведения испытаний статической и динамической сорбции использовалась высушенная до постоянного веса при температуре 600 °С (1 час) и просеянная фракция от 1 до 1,6 мм. Масса навесок образцов составляла от 0,11 мг до 31,45 мг.

### **2.2.2 Подготовка модельной смеси на основе оксидов марганца (IV) и железа (III) для испытаний**

Для сравнительного анализа сорбционных характеристик готовили смесь оксидов марганца (IV) и железа (III) из порошкообразных оксидов «х.ч.» в

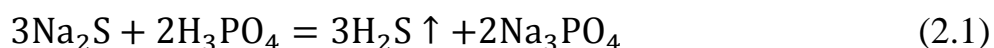
массовом соотношении 6:1 в соответствии с элементным составом марганцевой руды (п. 2.3.1). Оксид марганца (IV) также использовался в чистом виде. Перед испытанием оксиды высушивали при температуре 250 °С до постоянной массы, далее отбирали соответствующие навески и обеспечивали тщательным перемешиванием и растиранием получение однородной смеси.

### 2.3 Синтез сероводорода

Используемые реактивы и оборудование:

- колба Вюрца;
- капельная воронка;
- барботер;
- натрий сернистый 9-водный (чда);
- раствор ортофосфорной кислоты 3 моль/л;
- раствор гидроксида натрия 6 моль/л.

Для проведения испытаний поглощения сероводорода марганцевой рудой проводили синтез газа. Для этого в колбу Вюрца объемом 250 мл предварительно помещали избыточное количество соли  $\text{Na}_2\text{S}$ , к которой по каплям добавляли раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$  концентрацией 3 моль/л, в результате чего получали сероводород согласно реакции (2.1):



Избыток сероводорода, проходящего через барботер, нейтрализовали раствором  $\text{NaOH}$  концентрацией 6 моль/л. В момент прекращения реакции клапан, разделяющий колбу Вюрца и барботер, перекрывали.

Концентрацию ортофосфорной кислоты и гидроксида натрия предварительно определяли с использованием кислотно-основного титрования, описанного в п. 2.1.1.

#### 2.2.4 Аппаратурное оформление эксперимента

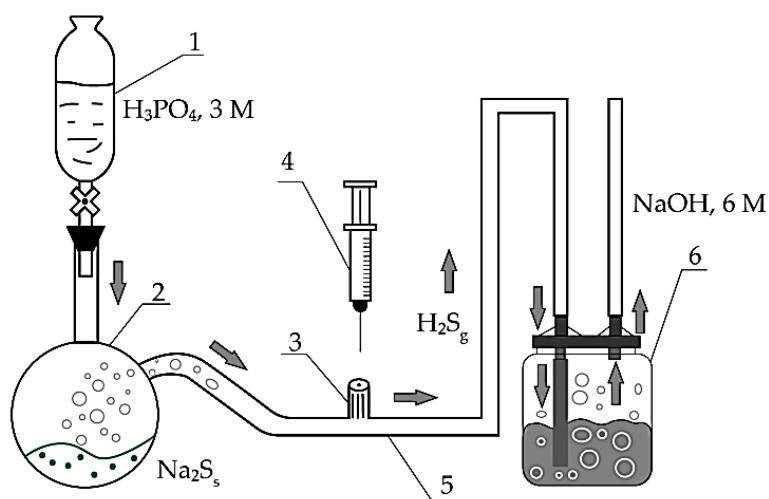
Используемые оборудования и реактивы:

- реакционная емкость (стеклянный сосуд объемом 260 мл с плотной резиновой пробкой);

- газовый шприц;
- сероводород;
- навески железомарганцевых материалов.

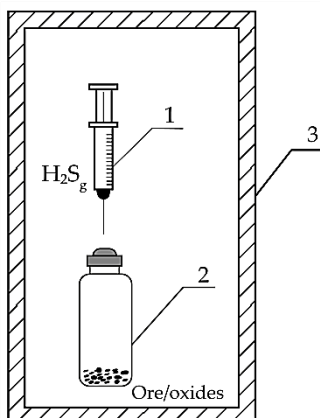
Сероводород для исследований синтезировали по методике, описанной в п. 2.2.3. Навески образцов марганцевых материалов  $50 \pm 2$  мг помещали в реакционную емкость с плотной резиновой пробкой и термостатировали до заданной температуры. Аликвоты сероводорода с помощью газового шприца объемом 10-20 мл вносили в термостатированную емкость с воздушной смесью, предварительно откачав из нее эквивалентное количество (10-20 мл) воздуха для обеспечения атмосферного давления, контролируемого манометром. Из емкости отбирали по 1 мл газовой пробы, содержащей сероводород. Одну пробу газа помещали в термостатированную реакционную емкость с навеской руды, другую переносили в сосуд идентичного объема без руды, принимая концентрацию газа, измеренного хроматографическим методом, за исходную. В процессе исследования поглотительной способности материалов в разные промежутки времени отбирали соответствующие аликвоты газовой пробы для анализа на содержание сероводорода. По разности концентрации сероводорода до и после сорбции в реакционной системе рассчитывали количество поглощенного  $H_2S$ .

Схемы экспериментальных установок представлены на рисунках 2.1, 2.2.



1 – капельная воронка, 2 – колба Вюрца, 3 – штуцер с резиновым уплотнителем для отбора проб, 4 – газовый шприц, 5 – силиконовый шланг, 6 – барботёр

Рисунок 2.1 – (а) Установка синтеза сероводорода



1 – газовый шприц, 2 – стеклянный сосуд для проведения сорбции руды,  
3 – термостатирующая оболочка

Рисунок 2.2 – Схема установки по проведению сорбции сероводорода  
Исследования проводили при температурах  $252 \pm 3$ ,  $280 \pm 3$ ,  $298 \pm 3$  К. Для достижения равновесной концентрации время контакта фаз обеспечивали до 3 часов. Через определенные интервалы времени от начала эксперимента отбирали аликвоты  $H_2S$  газовым шприцом, определяя содержание сероводорода хроматографическим методом (п. 2.1.2).

### 2.2.5 Проведение сорбции в статических условиях

Используемые оборудования и реактивы:

- реакционная емкость (стеклянный сосуд объемом 260 мл с плотной резиновой пробкой);
- газовый шприц;
- сероводород;
- навески железомарганцевых материалов.

Для получения изотерм сорбции и дальнейшего расчета термодинамических характеристик сорбционного процесса проводили исследования поглощения сероводорода образцами железомарганцевых материалов согласно описанию экспериментального оформления п. 2.2.4.

Использовали 2 реакционных сосуда объемом 260 мл с резиновой пробкой, из которых предварительно отобрали эквивалентный вносимому сероводороду объем газовой смеси. Масса навески руды составила  $50 \pm 2$  мг, объем сероводорода варьировали от 2 до 26 мл.

Контакт фаз осуществляли в течение 60 минут при постоянном перемешивании со скоростью 100 колебаний в минуту и заданной температуре. Концентрацию сероводорода до и после проведения процесса поглощения определяли хроматографическим методом (п. 2.1.2). За исходное значение сероводорода принимали его концентрацию в реакционном сосуде без поглощающих материалов, эквивалентную используемой в эксперименте.

Величину сорбции определяли методом переменных концентраций при температурах 253 К и 298 К по формуле (2.2):

$$\Gamma = \frac{\Delta C \cdot V}{m}, \quad (2.2)$$

где  $\Gamma$  – значение сорбции марганцевой руды;

$\Delta C$  – разность исходной и равновесной концентраций сорбируемого газа, моль/л;

$V$  – объем газовой смеси, мл;

$m$  – масса навески руды, г.

Предварительно проводили испытания по сорбции смеси 125 ppm сероводорода, 134 ppm метилмеркаптана  $\text{CH}_3\text{SH}$  и 149 ppm этилмеркаптана  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  в атмосфере гелия. Концентрацию серосодержащих веществ в исходной и равновесной смеси определяли хроматографическим методом при помощи соотношения площадей пиков стандартных образцов.

Результаты процесса поглощения смеси серосодержащих газов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты сорбции смеси серосодержащих газов на марганцевой руде

$m$ , г	$V$ , мл	$C^0(\text{H}_2\text{S})$ , моль/л	$C^0(\text{CH}_3\text{SH})$ , моль/л	$C^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})$ , моль/л	$C^\infty(\text{H}_2\text{S})$ , моль/л	$C^\infty(\text{CH}_3\text{SH})$ , моль/л	$C^\infty(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})$ , моль/л	$\Gamma(\text{H}_2\text{S})$ , г/кг	$\Gamma(\text{CH}_3\text{SH})$ , г/кг	$\Gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})$ , моль/кг
0,01	100	$5,54 \cdot 10^{-6}$	$5,94 \cdot 10^{-6}$	$6,60 \cdot 10^{-6}$	0	0	0	3,77	5,70	8,19
0,01	200	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$	0	0	0	7,09	11,40	16,38
0,03	100	$5,54 \cdot 10^{-6}$	$5,94 \cdot 10^{-6}$	$6,60 \cdot 10^{-6}$	0	0	0	1,25	1,90	2,73

По результатам сорбции газовой смеси на марганцевой руде можно сделать вывод, что процесс очистки от серосодержащих соединений идет достаточно эффективно, и исследуемая руда может использоваться в качестве перспективного сорбента для очистки выбросных газов металлургических производств.

### **2.2.6 Проведение сорбции в динамических условиях**

Используемые оборудования и реактивы:

- U-образная стеклянная трубка (сорбционная колонка);
- колба Вюрца;
- капельная воронка;
- расходомер;
- манометр;
- барботер;
- сероводород;
- навески марганцевых материалов;
- раствор гидроксида натрия концентрацией 6 моль/л.

Собирали установку, аппаратное оформление которой описано в п. 2.1.2 и 2.1.3. Между барботером с раствором 6 моль/л NaOH и реакционной емкостью помещали U-образную стеклянную трубку, заполненную образцами исследуемых материалов и используемую в качестве сорбционной колонки. На входе сорбционной колонки подключали расходомер и манометр.

Содержание газообразных веществ до и после эксперимента определяли с использованием газового хроматографа Thermo Trace GC Ultra.

Эксперимент проводили до полного насыщения сорбента сероводородом.

Сероводород синтезировали по методике, описанной в п. 2.1.2 и 2.1.3, соответственно.

### **2.3 Характеристика железомарганцевых материалов**

В качестве железомарганцевых материалов в работе использованы:

- необогащенная руда Улу-Телякского месторождения республики Башкортостан, содержащая минимальное количество вредных для металлургического производства компонентов – фосфора и серы;

- оксид марганца (IV);

- смесь оксидов марганца (IV) и железа (III).

Минералогический и химический составы оксидно-карбонатной руды месторождения Улу-Теляк представлены в таблице 6 [27].

Таблица 6 – Типы и состав марганцевой руды Улу-Телякского месторождения

Компоненты	Марганцовистые известняки, %			Переходный тип, %			Рыхлая руда, %		
	мин.	макс.	средн.	мин.	макс.	средн.	мин.	макс.	средн.
Mn	1,14	21,42	9,05	5,38	18,35	10,08	7,67	39,33	14,85
SiO <sub>2</sub>	5,25	25,28	9,77	4,45	28,12	13,31	14,74	48,26	33,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,93	10,15	3,27	2,08	10,43	4,35	5,24	17,2	9,53
Fe	0,64	2,0	0,1	0,58	2,52	1,28	0,73	3,69	2,95
CaO	18,72	46,06	38,41	12,49	44,80	34,43	3,02	31,16	12,47
MgO	2,4	4,6	3,4	2,2	3,4	2,6	1,3	3,6	2,1
S	0,01	0,09	0,059	0,01	0,07	0,036	0,01	0,06	0,04
P	0,02	0,06	0,040	0,01	0,069	0,039	0,03	0,72	0,05
Потери при прокаливании	21,57	37,6	32,05	18,24	35,89	30,29	11,02	28,6	17,0

Руды Улу-Телякского марганцевого месторождения содержат от 14 до 20 % марганца.

### 2.3.1 Фазовый и элементный состав железомарганцевой руды

Для выяснения фазового состава использовали высушенную до постоянного веса при температуре 600 °С (1 час) и истертую в порошок марганцевую руду. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием аналитического оборудования и методик, описанных в п. 2.1.3.

На рисунке 2.3 приведены результаты исследования фазового состава руды.

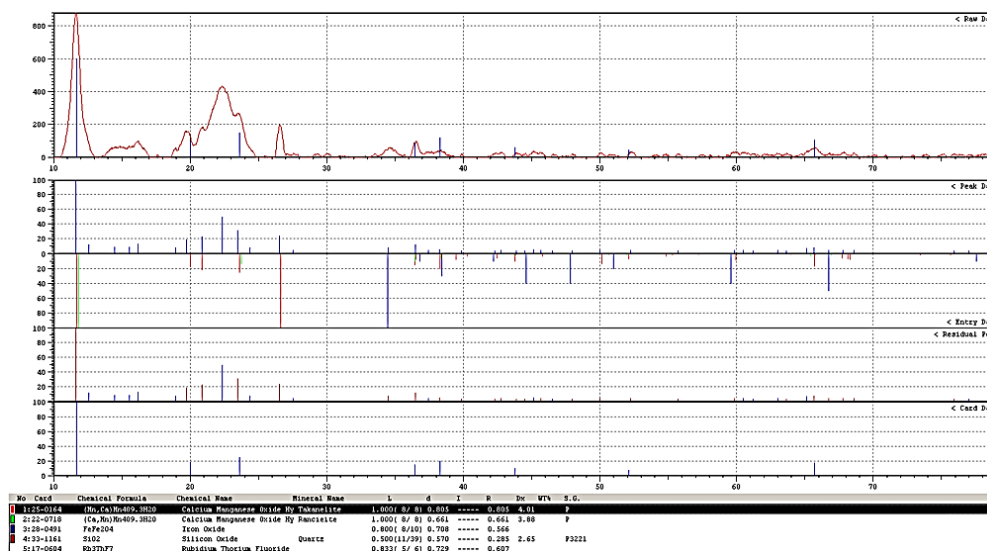


Рисунок 2.3 – Фазовый состав железомарганцевой руды включающий соединения оксидов марганца:  $MnO$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$

Согласно результатам рентгенофазового анализа проба железомарганцевого материала включает следующие основные соединения:  $(Mn,Ca)Mn_4O_9 \cdot 3H_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ , где оксиды марганца представлены в виде соединений:  $MnO$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  со степенями окисления марганца +2, +3 и +4.

Химический состав исследуемой руды, проведенный рентгенофлуоресцентным методом, описанным в п. 2.1.6, приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Химический состав руды

Компоненты	$MnO$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$K_2O$	$Na_2O$	$SO_3$
Результат, %	48,240	24,572	8,610	7,503	7,085	1,87	1,537	0,201	0,070
Компоненты	$P_2O_5$	$SrO$	$BaO$	$V_2O_5$	$Cl$	$ZnO$	$NiO$	$SnO_2$	-
Результат, %	0,066	0,061	0,046	0,037	0,030	0,028	0,024	0,013	-

Основными составляющими компонентами марганцевой руды являются оксиды марганца, диоксид кремния, оксид алюминия и оксиды железа. Рентгенофлуоресцентные спектры обнаруженных элементов представлены на рисунке 2.4.



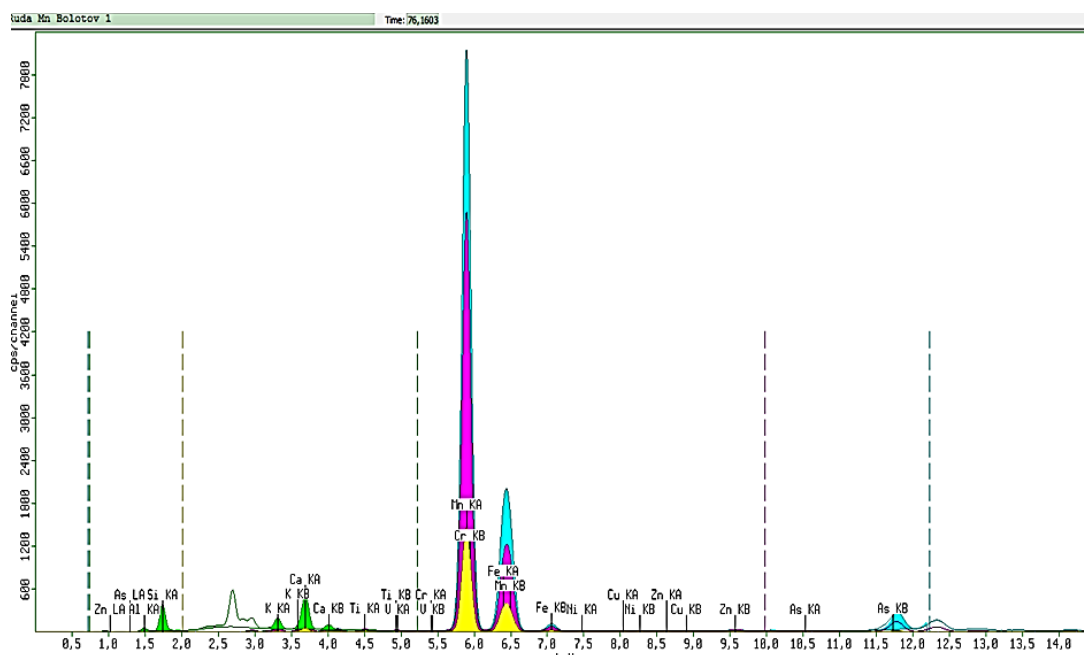


Рисунок 2.4 – Элементный состав марганцевой руды по результатам РФА

По данным РФА анализа основными элементами является  $MnO$  и  $Fe_2O_3$ , в массовом содержании 48,2 % и 7,5 %, соответственно.

Полученные результаты соответствуют составу основных минеральных фаз, диагностированных рентгенофазовым анализом.

### 2.3.2 Исследование удельной поверхности и пористости марганцевой руды

Определение удельной поверхности проведено методом тепловой десорбции азота, методика и аналитическое оформление которого описаны в п. 2.1.4. Для исследования отбирали предварительно высушенные навески руды массой 0,11 г.

В результате исследований удельной поверхности железомарганцевой руды получены изотермы адсорбции и десорбции, представленные на рисунке 2.5.

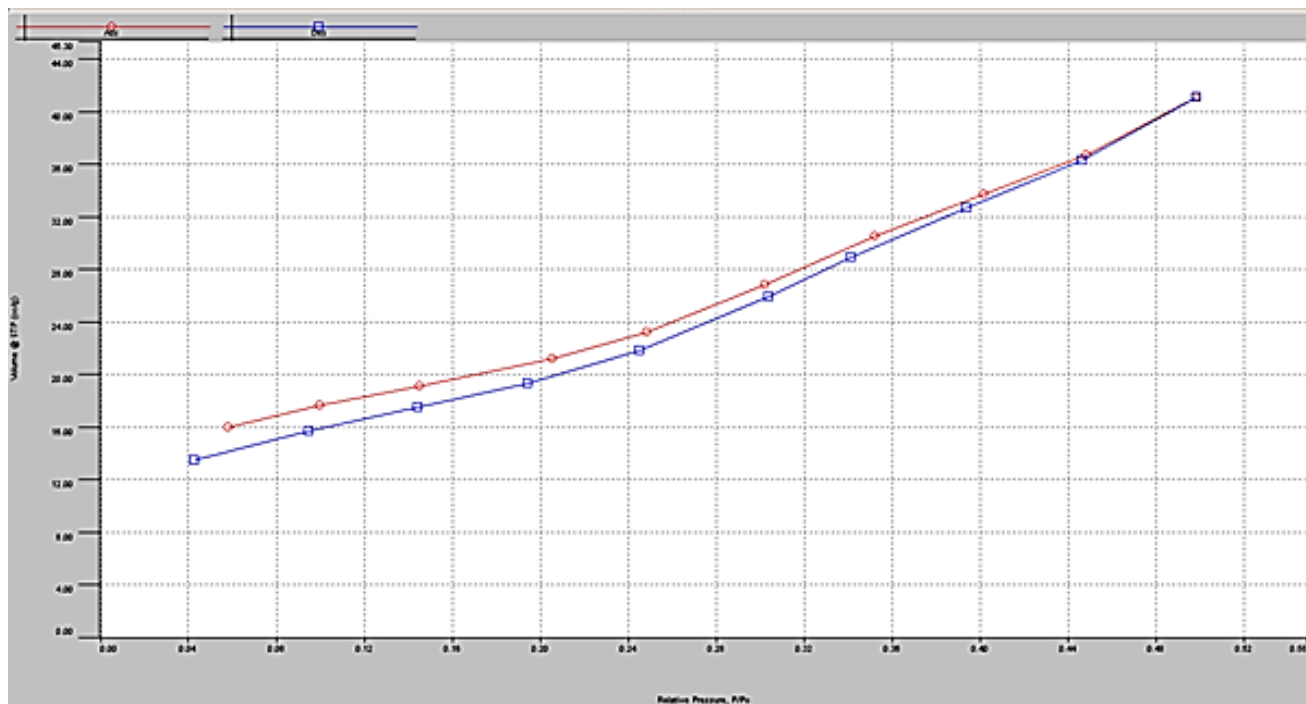


Рисунок 2.5 – Изотермы адсорбции и десорбции азота на образцах железомарганцевой руды

Согласно результатам исследования 39 % азота адсорбировалось в микропоры уже при очень низком относительном давлении 0,24  $p/p^0$ .

Путем математической обработки полученных данных методом полимолекулярной адсорбции (теория БЭТ) получена линейная форма изотермы адсорбции (график БЭТ), представленная на рисунке 2.6.

Согласно результатам сорбционного процесса с использованием уравнения полимолекулярной адсорбции [9], величина удельной площади поверхности материала составила 94,568  $m^2/g$ . Измерение удельной поверхности выполнено для различных образцов руды, достигнута высокая воспроизводимость результатов. Средний размер пор руды составляет  $1,36 \cdot 10^{-8}$  м.

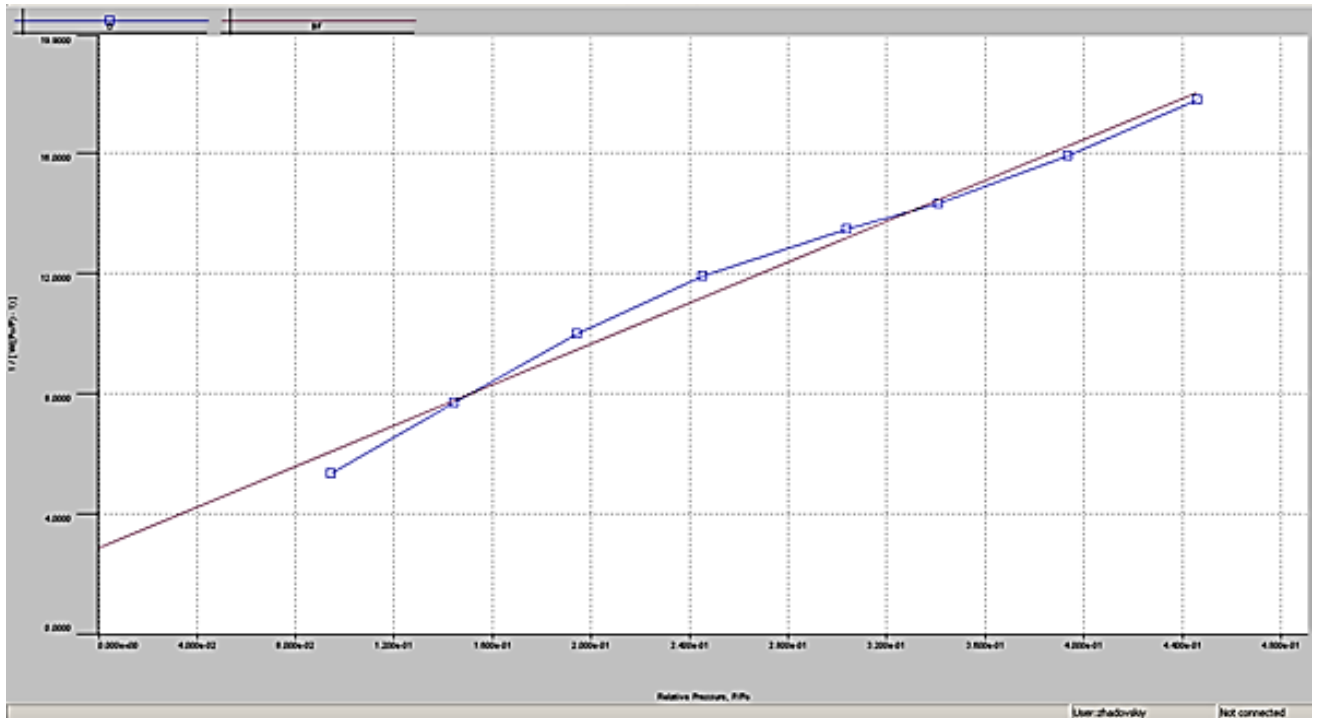


Рисунок 2.6 – Линейная форма изотермы адсорбции (График БЭТ)

### 2.3.3 Определение количества связанной в порах и каналах минералов воды

Согласно методике, описанной в п. 2.1.5, анализировали потерю массы образцов руды при нагревании. Полученная термограмма представлена на рисунке 2.7.

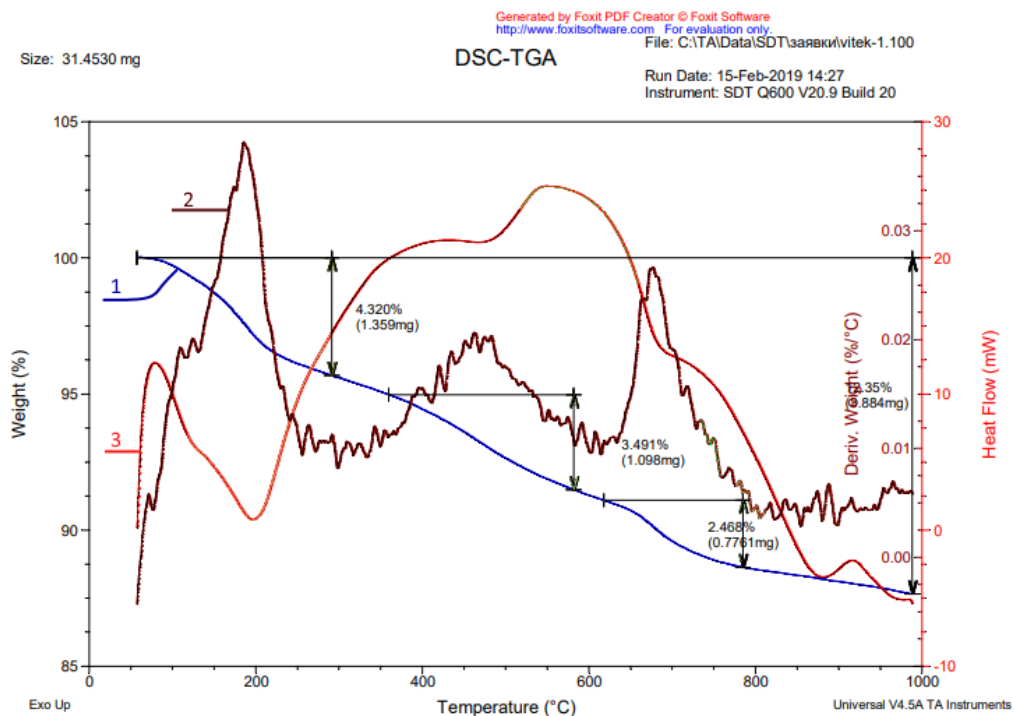


Рисунок 2.7 – Термограмма образцов марганцевой руды

Для анализа использован образец руды массой  $31,453 \pm 0,01$  мг. В процессе нагревания до  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  потеря веса составила  $12,35\%$  ( $3,884$  мг). Непрерывную потерю массы при прокаливании со скоростью  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  в минуту характеризует кривая 1.

Кривая 2 является производной веса по градусу нагрева, из зависимости которой видно, что в течение нагревания происходит потеря массы образцов. Первый пик характеризует удаление физически связанной воды при  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Второй – характеризует возможную дегидратацию химически связанной воды в составе гидратов: гидроксидов марганца и железа в диапазоне от  $400$  до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Последний пик определяет испарение воды, находящейся во внутренних порах и каналах рудного материала.

Потеря тепла выражена кривой 3, характеризующей поглощение тепла в области  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , обусловленное испарением воды.

## **2.4 Выводы по главе 2**

В работе над диссертацией использована совокупность экспериментальных и теоретических методов исследований.

Концентрацию серосодержащих веществ в исходной и равновесной газовой смеси определяли хроматографическим методом с использованием газового хроматографа Thermo Trace GC Ultra. Идентификация кристаллических фаз железомарганцевых материалов, проявляющих сорбционные свойства к сероводороду, проводилась рентгенофазовым методом с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000.

Элементный состав руды до и после сорбции определяли рентгенофлуоресцентным методом анализа с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра PANalytical Epsilon 3. Экспериментальные исследования выполнялись в лабораторном масштабе с использованием модельных и реальных железомарганцевых материалов.

Разработана программа и методология экспериментальных исследований, определен объект исследования. Разработана методика обработки

экспериментальных данных, включающая основные количественные характеристики сорбционного процесса.

Степень достоверности результатов исследования обеспечена статистической представительностью выборок данных, корректным применением методов математической обработки информации, непротиворечивостью полученных результатов, подтверждением прогнозных выводов результатами экспериментальных исследовательских испытаний, апробацией основных положений диссертационного исследования в публикациях автора, научных исследованиях и выступлениях на научных конференциях.

## ГЛАВА 3 ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ЖЕЛЕЗОМАНГАНЦЕВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

### 3.1 Химическая адсорбция сероводорода железоманганцевыми материалами

Исследован процесс поглощения сероводорода железоманганцевым материалом: образцами необогащенной железоманганцевой рудой Улу-Телякского месторождения.

Результаты химического анализа образцов исследуемой руды, используемой в качестве сорбционного материала, приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Химический состав руды до сорбции сероводорода (относительные проценты)

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

Элементный состав образцов руды представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Элементный состав руды

Элемент	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	S	Сумма
Весовое содержание до сорбции, %	1,61	7,51	20,08	2,16	8,09	53,66	6,89	-	100

По результатам рентгенофазового анализа, представленного на рисунке 3.1, природный материал содержит немногочисленные кристаллические фазы, представляющие собой смесь оксидов железа (II) и (III) FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оксидов марганца (таканелит) (Mn,Ca)Mn<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·3H<sub>2</sub>O и кремния SiO<sub>2</sub> [69].

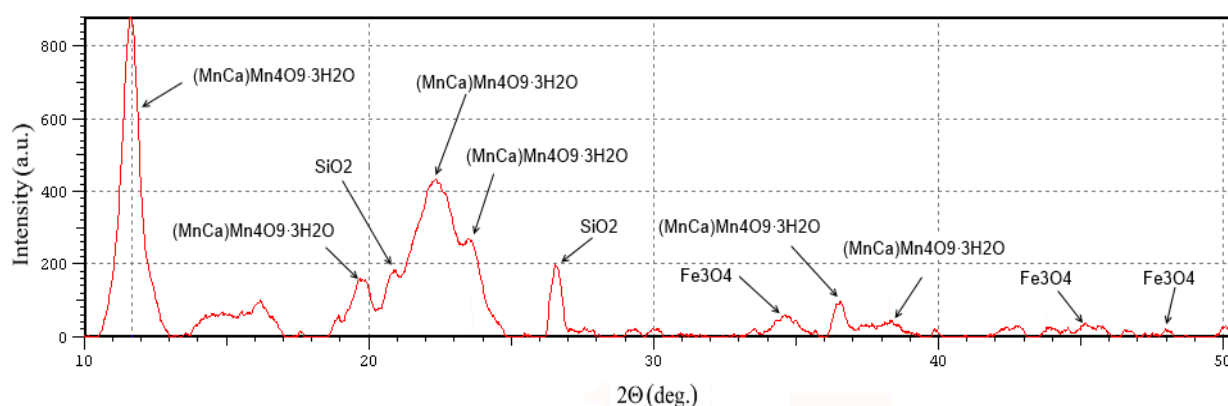


Рисунок 3.1 – Результаты рентгенофазового анализа образца руды до контакта с сероводородом

Таканелит представляет собой гидратированный двойной оксид марганца гексагональной сингонии, содержащий в своем составе марганец со степенями окисления 2+ и 4+:  $(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca})_{2x}(\text{Mn}^{4+})_{1-x}\text{O}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ .

После окончания сорбционного процесса поглощения сероводорода исследовали химический и фазовый составы образцов используемой руды.

Результаты химического анализа образцов железомарганцевого материала после контакта с  $\text{H}_2\text{S}$  приведены в таблице 10. Согласно полученным результатам после окончания сорбционного процесса обнаружено существенное увеличение содержания элементарной серы в составе руды, и как следствие, понижение относительного содержания марганца, железа и других элементов.

Таблица 10 – Химический состав руды после сорбции сероводорода (относительные проценты)

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

Элементный состав марганцевой руды после сорбции представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Элементный состав руды до и после контакта с сероводородом

Элемент	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	S	Сумма
Весовое содержание после сорбции, %	-	4,72	7,43	0,90	3,95	65,57	6,32	11,11	100

Согласно результатам рентгенофазового анализа в образцах руды после контакта с сероводородом отсутствуют какие-либо кристаллические серосодержащие фазы, в то время как наряду с кварцем, гидратированным силикатом  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  и оксидом железа (III) появляется новая фаза  $\text{MnO}(\text{OH})$ , являющаяся гидратированной формой оксида марганца (III)  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Таканелит  $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{Mn}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в составе руды не обнаружен (рисунок 3.2).

На образование элементарной серы в составе рудных образцов указывают результаты хроматографического анализа проб, полученных растворением серосодержащего вещества, удаленного с поверхности руды после контакта с  $\text{H}_2\text{S}$ , в толуоле.

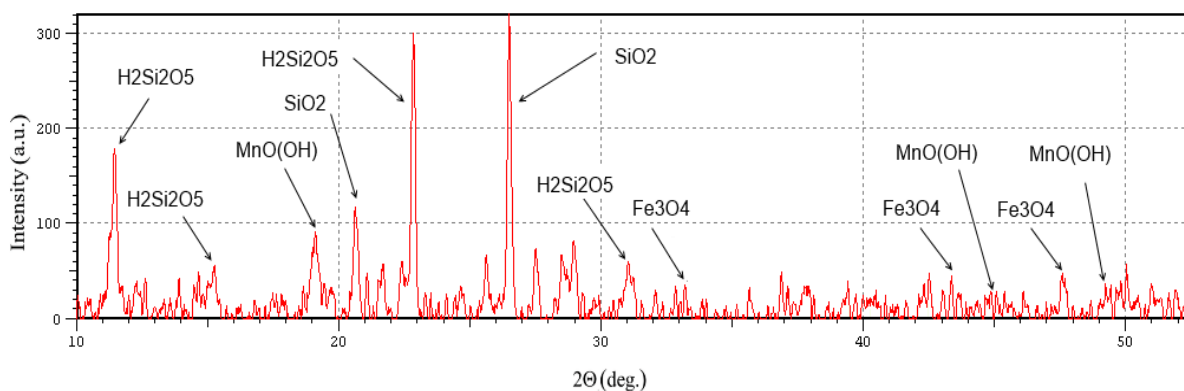


Рисунок 3.2 – Результаты рентгенофазового анализа образца руды после контакта с сероводородом

На основании результатов химического, фазового и хроматографического анализов можно сделать вывод о сопряженной наряду с процессом физической адсорбции газа химической окислительно-восстановительной реакции (3.1), приводящей к окислению сероводорода до элементарной серы и восстановлению оксида марганца (IV) до оксида марганца (III):



Таким образом, по поверхности железомарганцевой руды протекает хемосорбционный процесс. Химическое взаимодействие при хемосорбции может быть связано с образованием электронной пары из неспаренных электронов адсорбата и адсорбента, с переходом электронов между адсорбентом и адсорбатом, приводящих к образованию ионов и изменению степени окисления, что наблюдается в случае взаимодействия между оксидом марганца (IV) и сероводородом, или другими переходами, зависящими от химических свойств твердого тела и адсорбата, то есть от их электронной структуры.

Хемосорбция протекает на поверхности адсорбента, а если происходит сопряженный процесс проникновения адсорбата в объем адсорбента, то происходит процесс абсорбции, зависящий от структуры твердого материала. Для металлов и их оксидов поверхностное сорбируемое количество адсорбата превышает растворимость сорбируемого вещества в объеме твердой фазы. Поэтому, образцы железомарганцевой руды, содержащие в своей структуре аморфные фазы алюмосиликатных минералов, могут обеспечить перемещение молекулярного



сорбированного сероводорода с одного участка на другой. При понижении давления и повышении температуры процесса происходит обратный процесс – десорбция, в результате которого адсорбат переходит в газовую фазу в аналогичном сорбции молекулярном состоянии, то есть в форме газообразного  $H_2S$ .

С целью выяснения особенностей физической и химической сорбции железомарганцевыми материалами изучена сорбция сероводорода оксидом марганца (IV) и смесью оксидов марганца (IV) и железа (III).

Согласно результатам химического и фазового анализа, на поверхности оксида марганца и суммы оксидов марганца и железа обнаружена элементарная сера, являющаяся продуктом химического взаимодействия оксида марганца с сероводородом. Химический состав оксида марганца (IV) и смеси оксидов марганца (IV) и железа (III) после сорбции сероводорода представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Химический состав сорбентов на основе марганца

Элемент	Содержание, %
Оксид марганца (IV)	
MnO	78,39
SO <sub>3</sub>	15,99
SiO <sub>2</sub>	2,83
Примеси	2,79
Смесь оксидов марганца (IV) и железа (III)	
MnO	67,96
SO <sub>3</sub>	16,64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,84
Примеси	1,56

Согласно совокупности ряда критериев, основанных на экспериментальных характеристиках процесса поглощения сероводорода, возможна четкая диагностика характера процесса сорбции  $H_2S$  марганцевыми материалами.

Порядок величины теплоты хемосорбции близок к тепловым эффектам химических реакций и обычно превышают 80 кДж/моль, достигая величины 400 кДж/моль и более. Физическая адсорбция характеризуется низкими тепловыми эффектами 10-50 кДж/моль, близкими к теплотам конденсации.

Температурная область протекания физической сорбции не может значительно превышать конденсации адсорбата, в то время как, хемосорбция может проявляться как при низких, так и при высоких температурах.

Достоверным критерием является температурная зависимость скорости адсорбции. Физическая адсорбция протекает с большой скоростью, и как правило, без энергии активации, в то время как химическая сорбция протекает через образование активированного комплекса с определенной энергией активации, причем, с повышением температуры скорость хемосорбционного процесса возрастает.

То есть, наряду с химическим взаимодействием может происходить проникновение адсорбата в объем сорбента и при пониженном давлении и повышенной температуре становится вероятным обратный процесс – десорбция.

Физическая сорбция может приводить к образованию полимолекулярных конденсационных пленок, так как силы взаимодействия во всех слоях, кроме первого, идентичны и являются конденсационными. При химической сорбции в силу непосредственного контакта адсорбата и адсорбента послойная сорбция исключается. Количество адсорбированного вещества при хемосорбции может в некоторых случаях превышать однослойное покрытие, причиной которого может быть проникновение адсорбата на некоторую величину в приповерхностном слое в междоузлиях кристаллической решетки сорбента.

Приведенные критерии наличия физической или химической сорбции в отдельности не позволяют достоверно установить характер сорбционных эффектов, но примененные совместно дадут характеристику процессу сорбции сероводорода поверхностью железомарганцевых материалов.

### **3.2 Термодинамические характеристики сорбции сероводорода железомарганцевыми материалами**

В настоящей работе исследована термодинамика процесса поглощения сероводорода необогащенной «сырой» марганцевой рудой Улу-Телякского месторождения, а также ее основными рудными компонентами: оксидом марганца (IV) и смесью оксидов марганца (IV) и железа (III), проявляющими окислительные свойства. Отличительной особенностью сорбционного процесса

является конверсия сероводорода в элементарную серу под действием окислителей.

Сорбция газовой смеси, содержащей сероводород проводилась по методике, описанной в п. 2.2.4.

Экспериментальные результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты по поглощению сероводорода железомарганцевой рудой при температуре 253 К

$C_0 \cdot 10^3$ , моль/л	$C_\infty \cdot 10^9$ , моль/л	$\Gamma$ , моль/кг
12,6621	23,7637	6,5842
12,4090	14,3438	6,4526
11,7555	9,5313	6,1128
11,6049	8,3398	6,0345
10,6923	7,9534	5,5600
10,8360	7,9856	5,6347
9,0065	7,5992	4,6833
7,7885	5,3452	4,0500
7,4800	5,0452	3,8896
7,0877	4,5452	3,6856
6,6480	4,1860	3,4570
4,8388	3,1860	2,5162
3,3750	2,2452	1,7550
1,6626	1,1686	0,8646

Изотерма сорбции сероводорода на марганцевой руде при температуре 253 К представлена на рисунке 3.3.

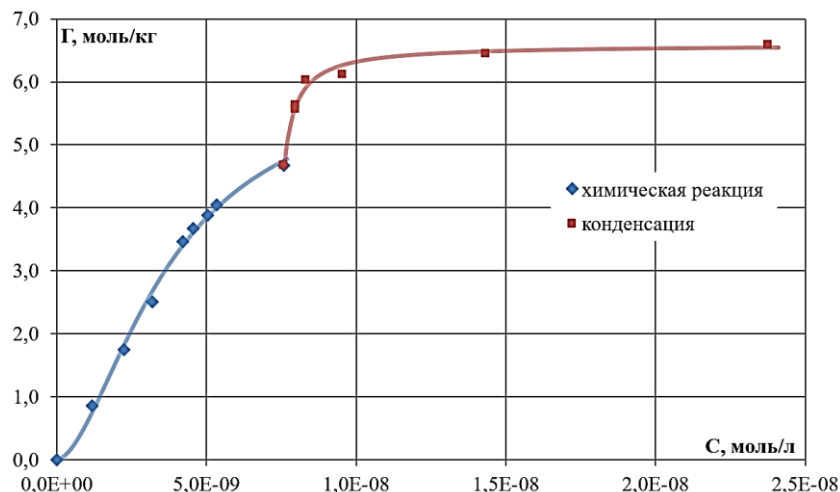


Рисунок 3.3 – Изотерма сорбции сероводорода на марганцевой руде при 253 К

Изотермы сорбции аппроксимированы математическими моделями Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радушкевича (ДР), уравнения которых представлены в таблице 14. На основе экспериментальных данных

определены термодинамические параметры процесса поглощения сероводорода: константы равновесия и энергии Гиббса, энтропии и энтальпии процесса.

Таблица 14 – Математические модели описания термодинамического равновесия сорбционного поглощения сероводорода марганцевыми материалами

Модель	Нелинейная форма	Линейная форма
Ленгмюра	$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K_L \cdot C_{\infty}}{1 + K_L \cdot C_{\infty}}$	$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K_L}$
Фрейндлиха	$\Gamma = K_F \cdot C_{\infty}^{1/\Gamma_{\infty}}$	$\log \Gamma = \log K_F + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot \log C_{\infty}$
Темкина	$\Gamma = \frac{RT}{K_T} \cdot \ln \Gamma_{\infty} C_{\infty}$	$\Gamma = \frac{RT}{K_T} \cdot \ln \Gamma_{\infty} + \frac{RT}{K_T} \cdot \ln C_{\infty}$
Дубинина-Радушкевича	$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot e^{-K_{DR} \cdot \varepsilon^2}$	$\ln \Gamma = \ln \Gamma_{\infty} - K_{DR} \cdot \varepsilon^2$

\*  $\varepsilon$  – константа Дубинина-Радушкевича:  $\varepsilon = RT \cdot \ln(1 + \frac{1}{C_{\infty}})$ .

Значение емкости сорбционных материалов рассчитывали по формуле (21).

На изотерме сорбции явно определяются 2 участка, первый из которых соответствует химическому процессу, а именно окислительно-восстановительной реакции, и второй – конденсации или физической сорбции сероводорода.

Для получения термодинамических параметров процесса провели математическое описание (таблицы 15-18) и построили линейные формы изотермы сорбции сероводорода на минеральной руде (рисунки 3.4-3.7).

Таблица 15 – Данные описания изотермы сорбции сероводорода на железомарганцевой руде при температуре 253 К по модели Ленгмюра

$1/C_{\infty} \cdot 10^{-8}$ , кг/моль	$1/\Gamma$ , кг/моль	$1/C_{\infty} \cdot 10^{-8}$ , кг/моль	$1/\Gamma$ , кг/моль
0,4208	0,1519	1,8708	0,2469
0,6972	0,1550	1,9821	0,2571
1,0492	0,1636	2,2001	0,2713
1,1991	0,1657	2,3889	0,2893
1,2573	0,1799	3,1387	0,3974
1,2522	0,1775	4,4540	0,5698
1,3159	0,2135	8,5572	1,1566

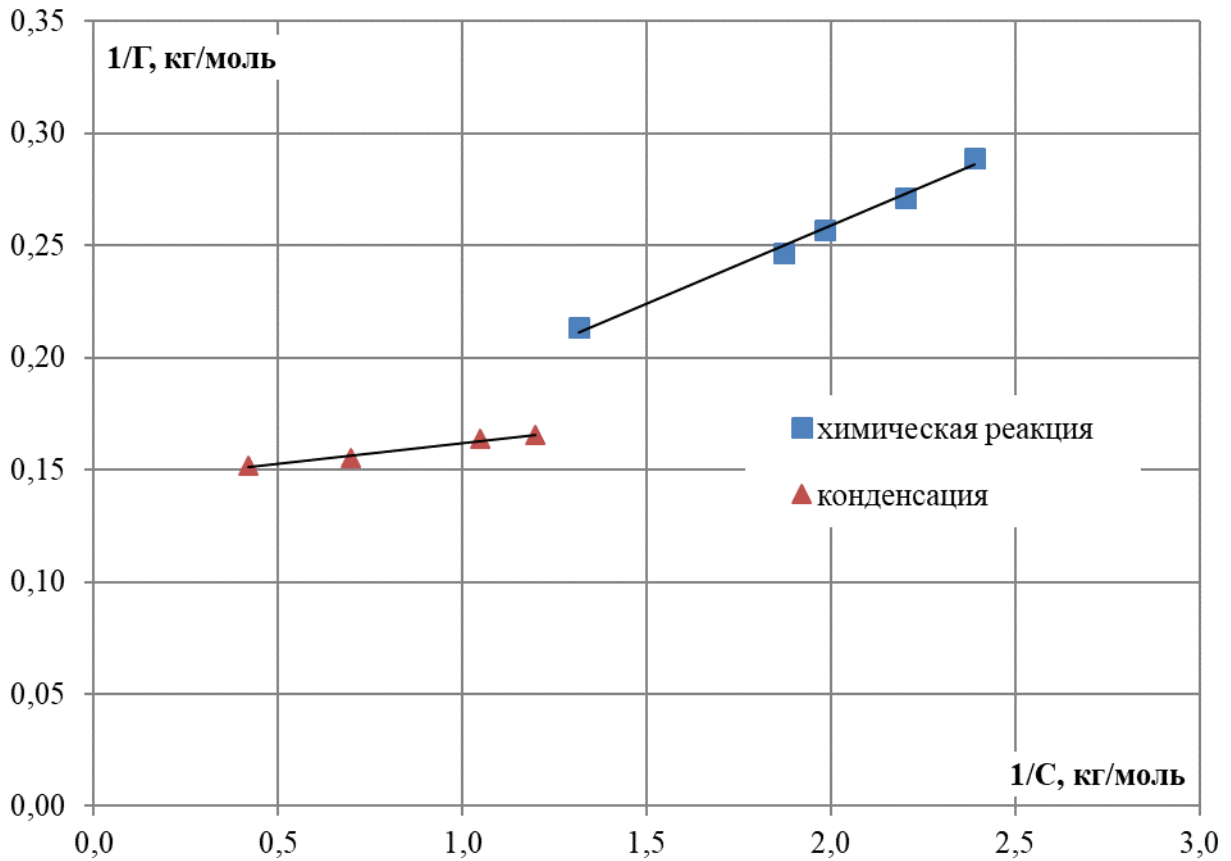


Рисунок 3.4 – Линейные формы изотермы сорбции сероводорода на марганцевой руде при температуре 253 К с применением модели термодинамического описания Ленгмюр

Таблица 16 – Данные описания изотермы сорбции сероводорода на железомарганцевой руде при температуре 253 К по модели Фрейндлиха

log C	logГ
-7,6241	0,8185
-7,8433	0,8097
-8,0208	0,7862
-8,0788	0,7806
-8,0994	0,7451
-8,0977	0,7509
-8,1192	0,6706
-8,2720	0,6075
-8,2971	0,5899
-8,3424	0,5665
-8,3782	0,5387
-8,4968	0,4007
-8,6487	0,2443
-8,9323	-0,0632

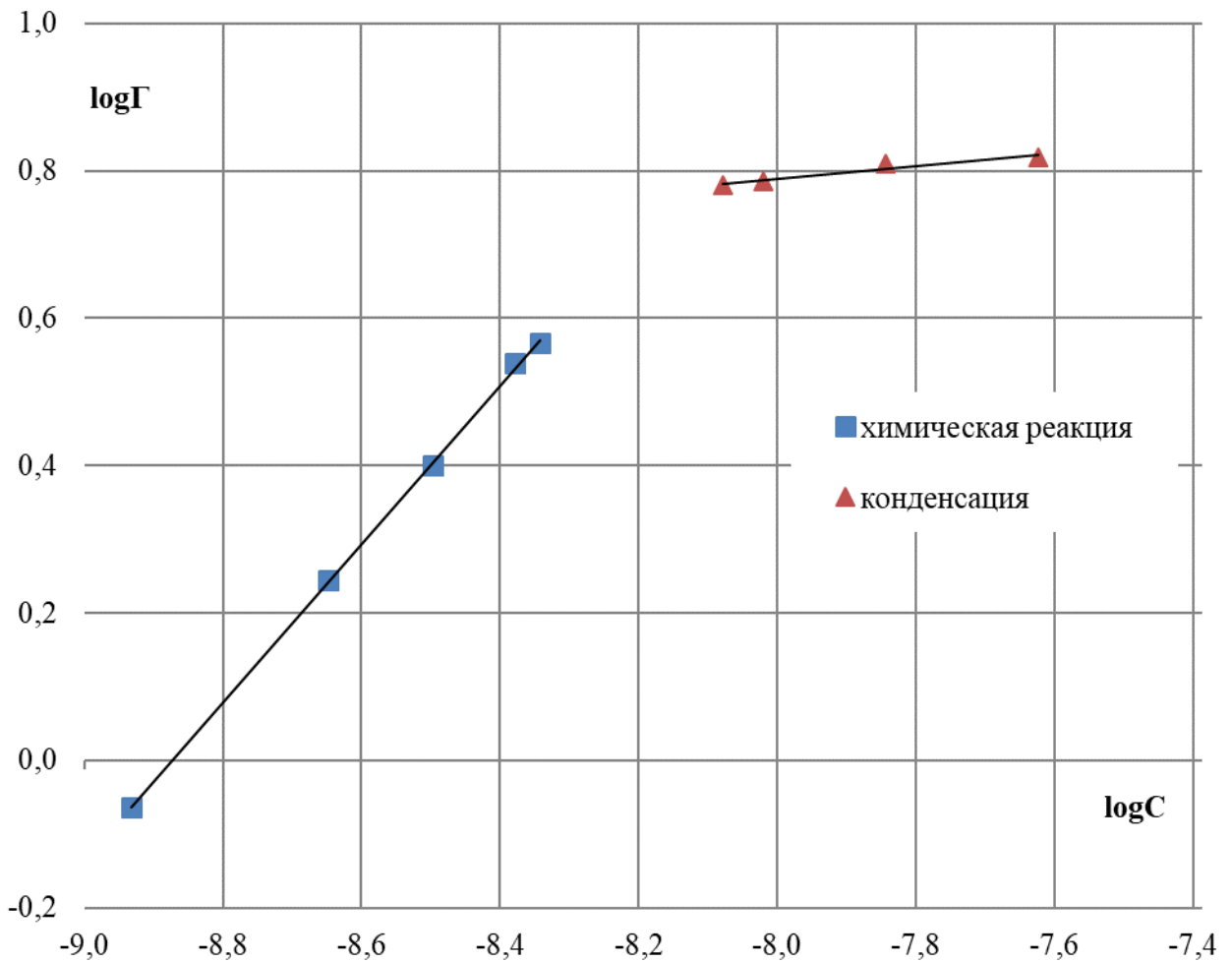


Рисунок 3.5 – Линейные формы изотермы сорбции сероводорода на марганцевой руде при температуре 253 К с применением модели термодинамического описания Фрейндлиха

Таблица 17 – Данные описания изотермы сорбции сероводорода на железомарганцевой руде при температуре 253 К по модели Темкина

lnC	Г, моль/кг
-17,5551	6,5842
-18,0600	6,4526
-18,4687	6,1128
-18,6022	6,0345
-18,6497	5,5600
-18,6456	5,6347
-18,6952	4,6833
-19,0471	4,0500
-19,1048	3,8896
-19,2092	3,6856
-19,2915	3,4570
-19,5645	2,5162
-19,9145	1,7550
-20,5675	0,8646

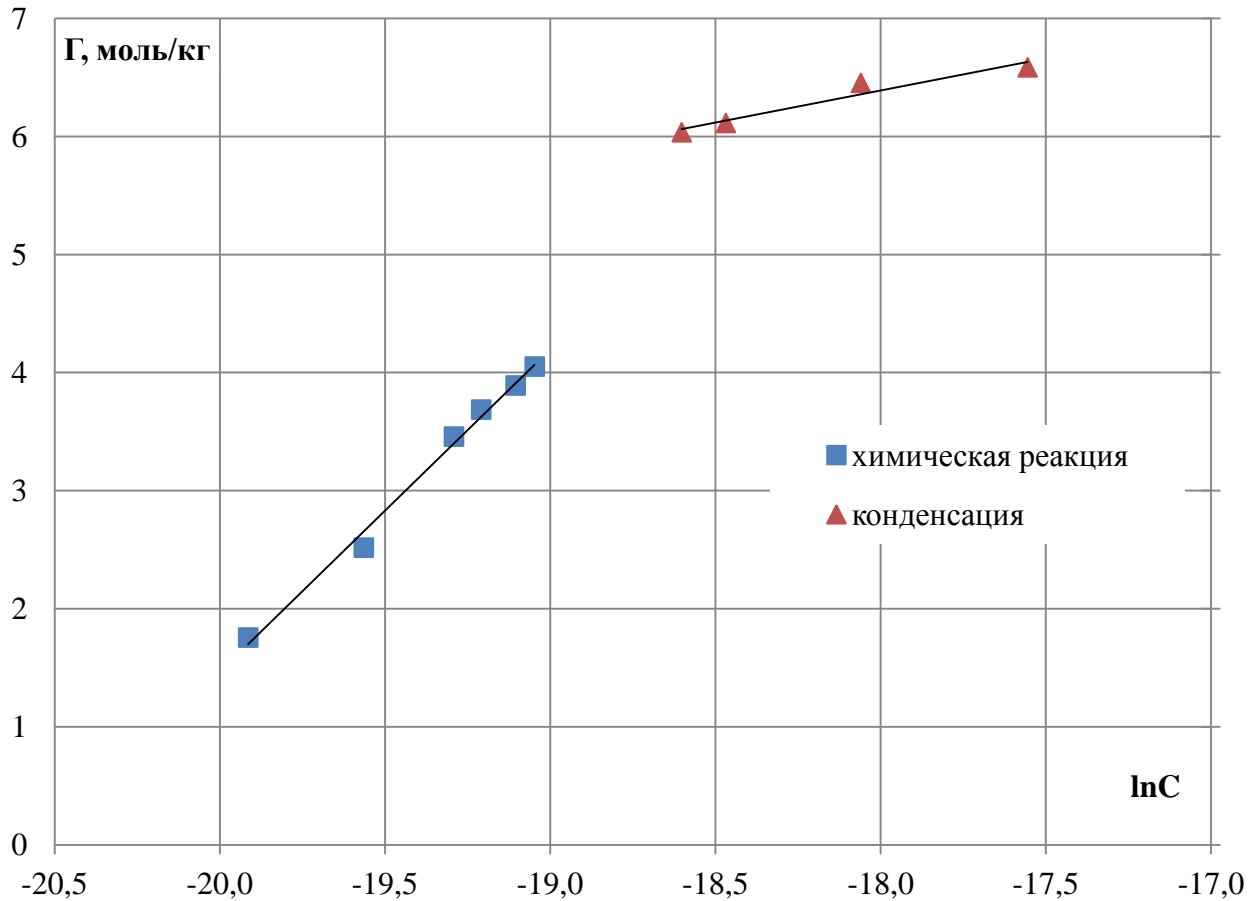


Рисунок 3.6 – Линейные формы изотермы сорбции сероводорода на марганцевой руде при температуре 253 К с применением модели термодинамического описания Темкина

Таблица 18 – Данные описания изотермы сорбции сероводорода на железомарганцевой руде при температуре 253 К по модели Дубинина-Радужкевича

$\varepsilon^2 \cdot 10^{-9}$	$\ln \Gamma$
1,3622	1,8847
1,4417	1,8645
1,5077	1,8104
1,5296	1,7975
1,5374	1,7156
1,5367	1,7289
1,5449	1,5440
1,6036	1,3987
1,6134	1,3583
1,6310	1,3044
1,6450	1,2404
1,6919	0,9227
1,7530	0,5625
1,8698	-0,1455

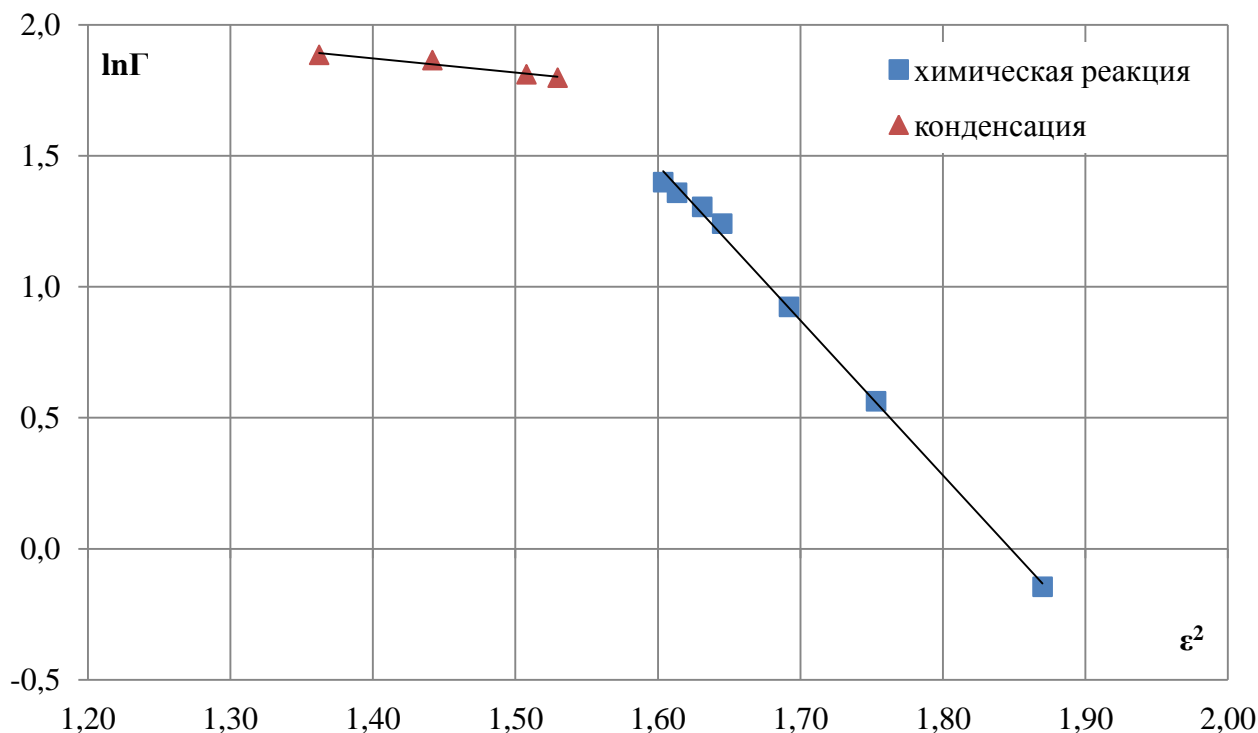


Рисунок 3.7 – Линейные формы изотермы сорбции сероводорода на марганцевой руде при температуре 253 К с применением модели термодинамического описания Дубинина-Радушкевича

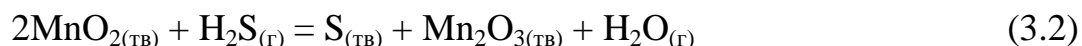
По уравнениям аппроксимации линейных форм изотерм сорбции при температуре 253 К рассчитали значения констант равновесия  $K$  и изменения энергии Гиббса двух процессов  $\Delta G_{253}$ , сопровождающих поглощение  $H_2S$  (таблица 19) [77].

Таблица 19 – Результаты термодинамического описания поглощения сероводорода марганцевой рудой при температуре 253 К

Модель	Процесс	Коэффициент корреляции $R^2$	$K$	$\Delta G_{253}$ , кДж/моль
Ленгмюра	химическая реакция	0,9915	$(1,72 \pm 0,09) \cdot 10^8$	$-39,88 \pm 1,99$
	конденсация	0,9789	$(7,16 \pm 0,36) \cdot 10^8$	$-42,89 \pm 2,14$
Фрейндлиха	химическая реакция	0,9897	$(3,36 \pm 0,17) \cdot 10^9$	$-46,14 \pm 2,31$
	конденсация	0,9364	$30,09 \pm 1,50$	$-7,16 \pm 0,36$
Темкина	химическая реакция	0,9926	$770,12 \pm 38,51$	$-13,98 \pm 0,70$
	конденсация	0,9397	$3867,60 \pm 193,38$	$-17,38 \pm 0,87$
Дубинина-Радушкевича	химическая реакция	0,9973	$(6,00 \pm 0,30) \cdot 10^{-9}$	$+39,80 \pm 1,99$
	конденсация	0,9399	$(5,00 \pm 0,25) \cdot 10^{-10}$	$+45,03 \pm 2,25$



Сравнительный анализ данных, полученных с использованием четырех термодинамических моделей, показывает неудовлетворительную интерпретацию процесса поглощения  $\text{H}_2\text{S}$ , основанную на использовании модели Дубинина-Радушкевича. Согласно полученным результатам сорбционный процесс характеризуется положительным значением энергии Гиббса, что противоречит экспериментальному факту – самопроизвольному протеканию процесса с образованием продуктов реакции (3.2):



идентифицированных химическим, хроматографическим и рентгенофазовым анализами (п. 2.1.3) [18, 68, 75].

Высокие коэффициенты корреляции получены аппроксимацией экспериментальной зависимости моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина.

Однако, значения константы и энергии Гиббса процесса окисления сероводорода оксидом марганца, рассчитанные с использованием модели Темкина, составляют  $K = 770,12 \pm 38,51$  и  $\Delta G_{253} = -13,98 \pm 0,70$  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 константы и энергии Гиббса, рассчитанные с использованием моделей Ленгмюра:

$(1,72 \pm 0,09) \cdot 10^8$ ,  $-39,88 \pm 1,99$  кДж/моль и Фрейндлиха  $(3,36 \pm 0,17) \cdot 10^9$ ,  $-46,14 \pm 2,31$  кДж/моль.

Однако интерпретируемые результаты стадии конденсации сероводорода с использованием модели Фрейндлиха характеризуются более низкими значениями коэффициента корреляции (0,94). Модель Ленгмюра описывает процесс конденсации более достоверно, коэффициент корреляции равен 0,98.

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.

Реальные сорбционные материалы имеют неоднородную поверхность, молекулы, адсорбированные на этой поверхности, взаимодействуют как с компонентами материала, так и друг с другом. Влияние взаимодействия адсорбированных частиц проявляется как в изменении свободной энергии, так и теплоты хемосорбции в зависимости от степени покрытия поверхности адсорбированным веществом. Поэтому отсутствие точных данных о характере взаимодействия адсорбированных частиц затрудняет использование известных уравнений для вывода изотерм сорбции.

Следует ожидать эквивалентную форму изотермы сорбции сероводорода и на смеси оксидов марганца (IV) и железа (III). Поглощение сероводорода смесью оксидов  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  и индивидуальным оксидом  $MnO_2$  изучали при температуре 253 К, математическое описание проводили с использованием тех же четырех моделей (таблицы 20-24). На рисунках 3.8-3.12 представлены изотермы сорбции и их линейные формы.

Таблица 20 – Результаты по поглощению сероводорода смесью оксидов  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  и индивидуальным оксидом  $MnO_2$  при температуре 253 К

$C_0 \cdot 10^4$ , моль/л	$C_\infty \cdot 10^9$ , моль/л	$\Gamma$ , моль/кг
$MnO_2$ и $Fe_2O_3$		
6,6735	30,0428	3,4700
6,6529	22,6045	3,4594
6,4810	19,6045	3,3700
6,1732	16,6045	3,2100
5,7309	11,6045	2,9800
5,3433	9,4347	2,7785
3,8654	5,4347	2,0100
$MnO_2$		
9,6068	22,1215	4,9954
9,3720	18,6439	4,8733
8,1019	17,4525	4,2129
6,5164	16,3577	3,3884
4,5907	11,3577	2,3871
3,8655	9,6358	2,0100
0,5385	1,6358	0,2800

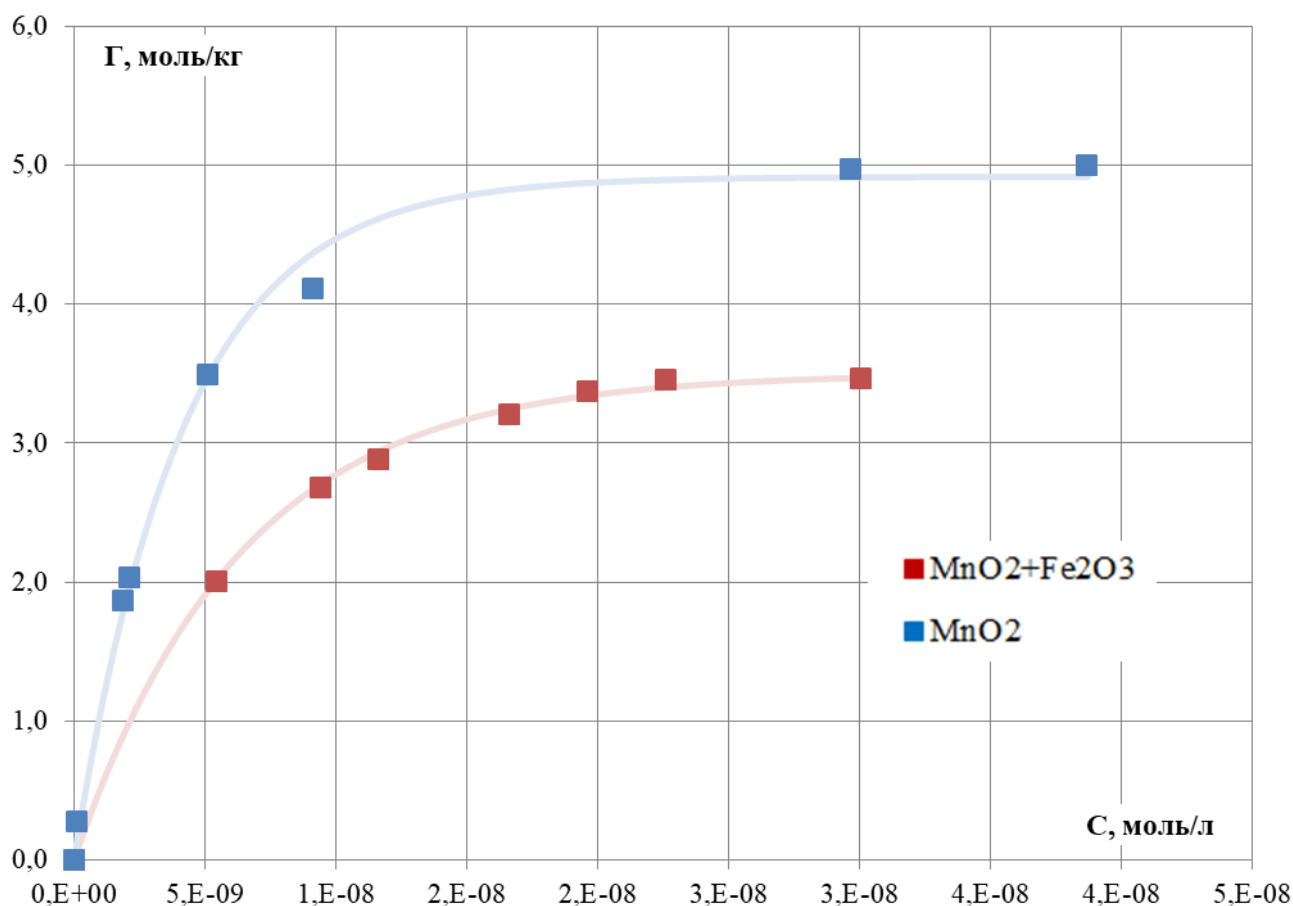


Рисунок 3.8 – Изотермы поглощения сероводорода смесью оксидов  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  и оксидом марганца  $MnO_2$  при температуре 253 К

Таблица 21 – Данные описания изотермы сорбции сероводорода смесью оксидов  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  и оксидом марганца  $MnO_2$  при температуре 253 К по модели Ленгмюра

$MnO_2$ и $Fe_2O_3$		$MnO_2$	
$1/C_\infty \cdot 10^{-8}$ , кг/моль	$1/\Gamma$ , кг/моль	$1/C_\infty \cdot 10^{-8}$ , кг/моль	$1/\Gamma$ , кг/моль
0,3329	$1/\Gamma$	0,2588	0,2002
0,4424	0,2882	0,3373	0,2011
0,5101	0,2891	1,0967	0,2431
0,6022	0,2967	1,9537	0,2862
0,8617	0,3115	4,7201	0,4909
1,0599	0,3472	5,3702	0,5348
1,8400	0,3733	88,0460	3,5714

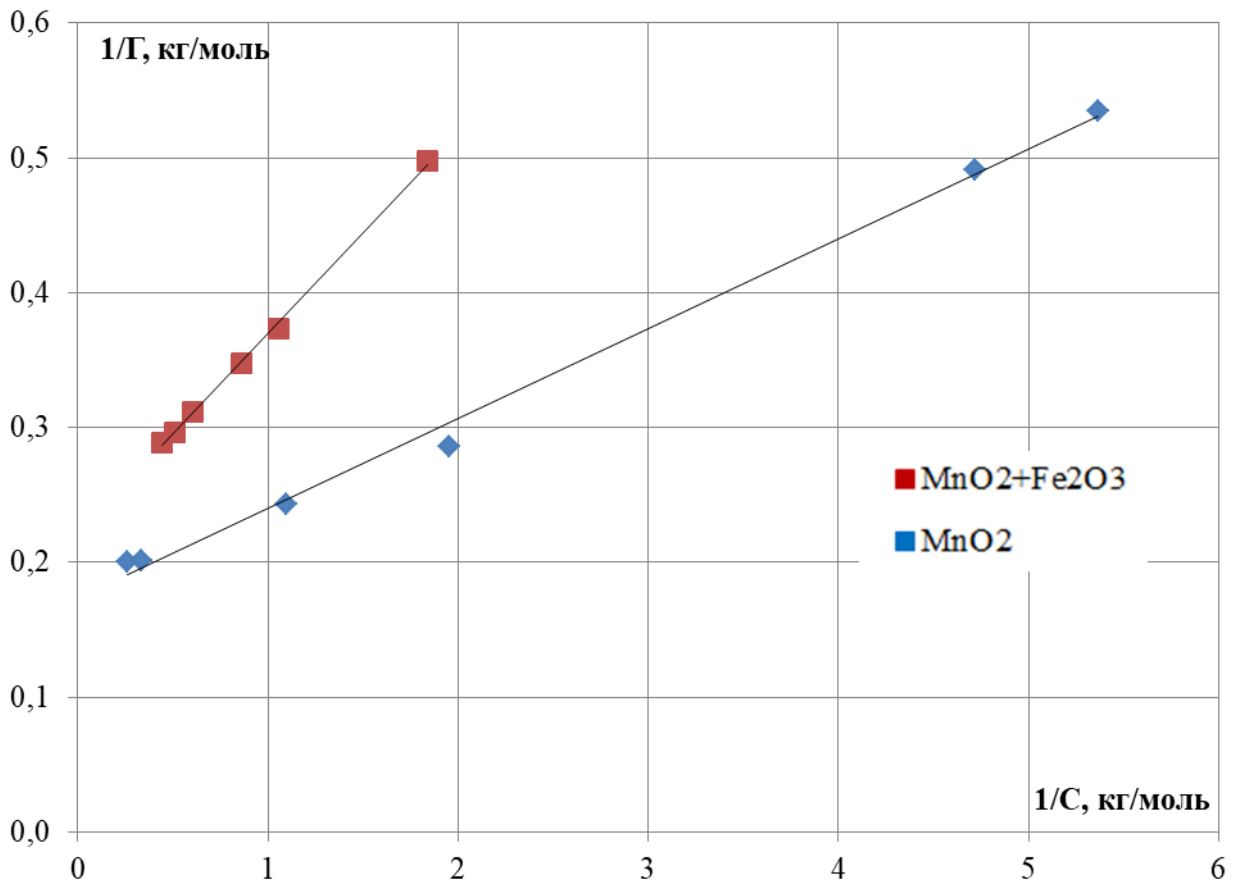


Рисунок 3.9 – Линейные формы изотерм поглощения сероводорода смесью оксидов  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  и оксидом марганца  $MnO_2$  при температуре 253 К по модели Ленгмюра

Таблица 22 – Данные описания изотермы сорбции сероводорода смесью оксидов  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  и оксидом марганца  $MnO_2$  при температуре 253 К по модели Фрейндлиха

MnO <sub>2</sub> и Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		MnO <sub>2</sub>	
logC	logГ	logC	logГ
-7,5223	0,5403	-7,4129	0,6986
-7,6458	0,5390	-7,5281	0,6966
-7,7076	0,5276	-8,0401	0,6141
-7,7798	0,5065	-8,2908	0,5434
-7,9354	0,4594	-8,6739	0,3090
-8,0253	0,4279	-8,7300	0,2718
-8,2648	0,3032	-9,9447	-0,5528

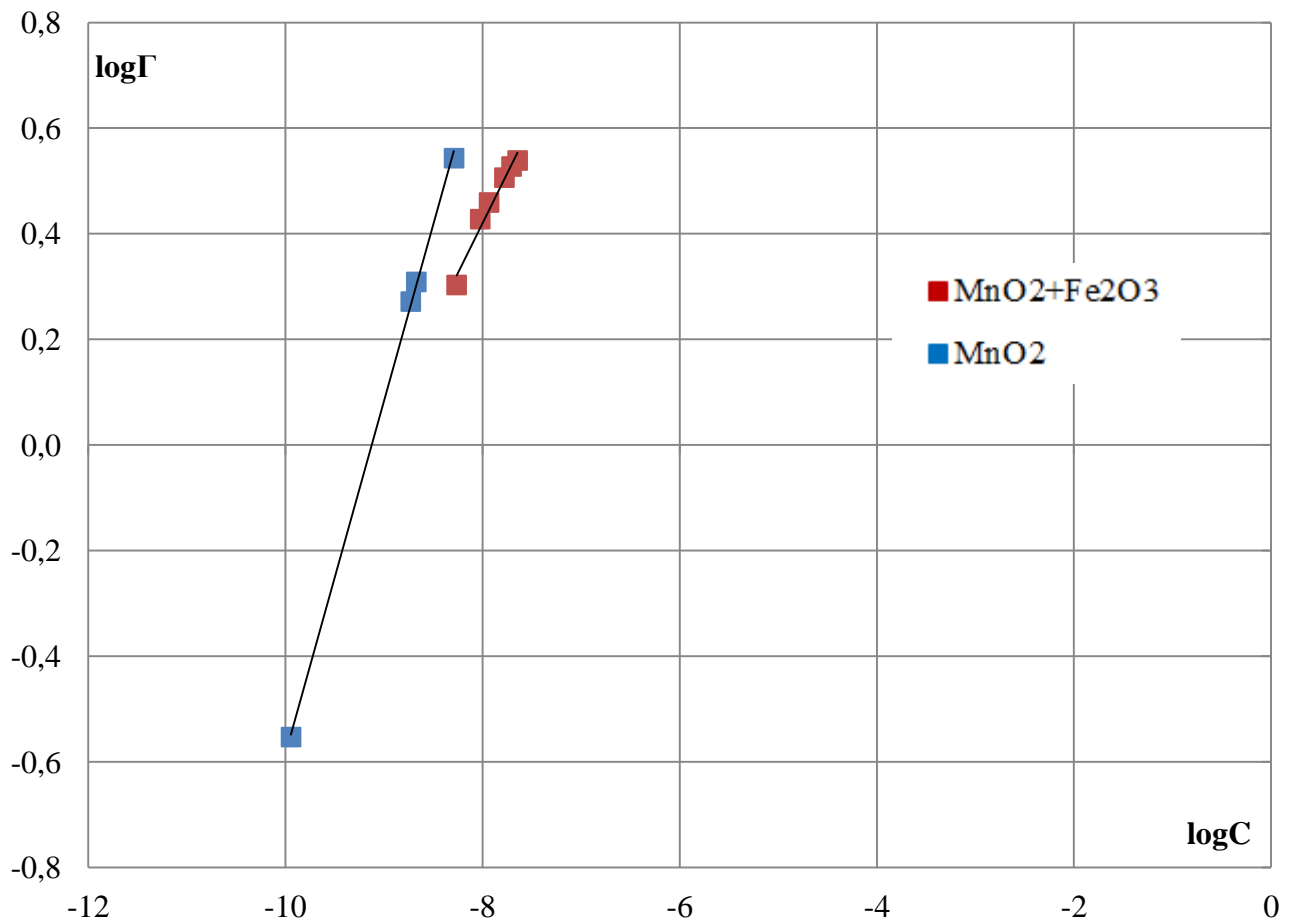


Рисунок 3.10 – Линейные формы изотерм поглощения сероводорода смесью оксидов  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и оксидом марганца  $\text{MnO}_2$  при температуре 253 К по модели Фрейндлиха

**Рисунок 20 – подвинуть ось!**

Таблица 23 – Данные описания изотермы сорбции сероводорода смесью оксидов  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и оксидом марганца  $\text{MnO}_2$  при температуре 253 К по модели Темкина

$\text{MnO}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3$		$\text{MnO}_2$	
$\ln C$	$\Gamma$ , моль/кг	$\ln C$	$\Gamma$ , моль/кг
-17,3206	3,4700	-17,0689	4,9954
-17,6051	3,4594	-17,3340	4,9733
-17,7475	3,3700	-18,5129	4,1129
-17,9136	3,2100	-19,0904	3,4944
-18,2719	2,8800	-19,9725	2,0371
-18,4789	2,6785	-20,1015	1,8700
-19,0305	2,0100	-22,8985	0,2800

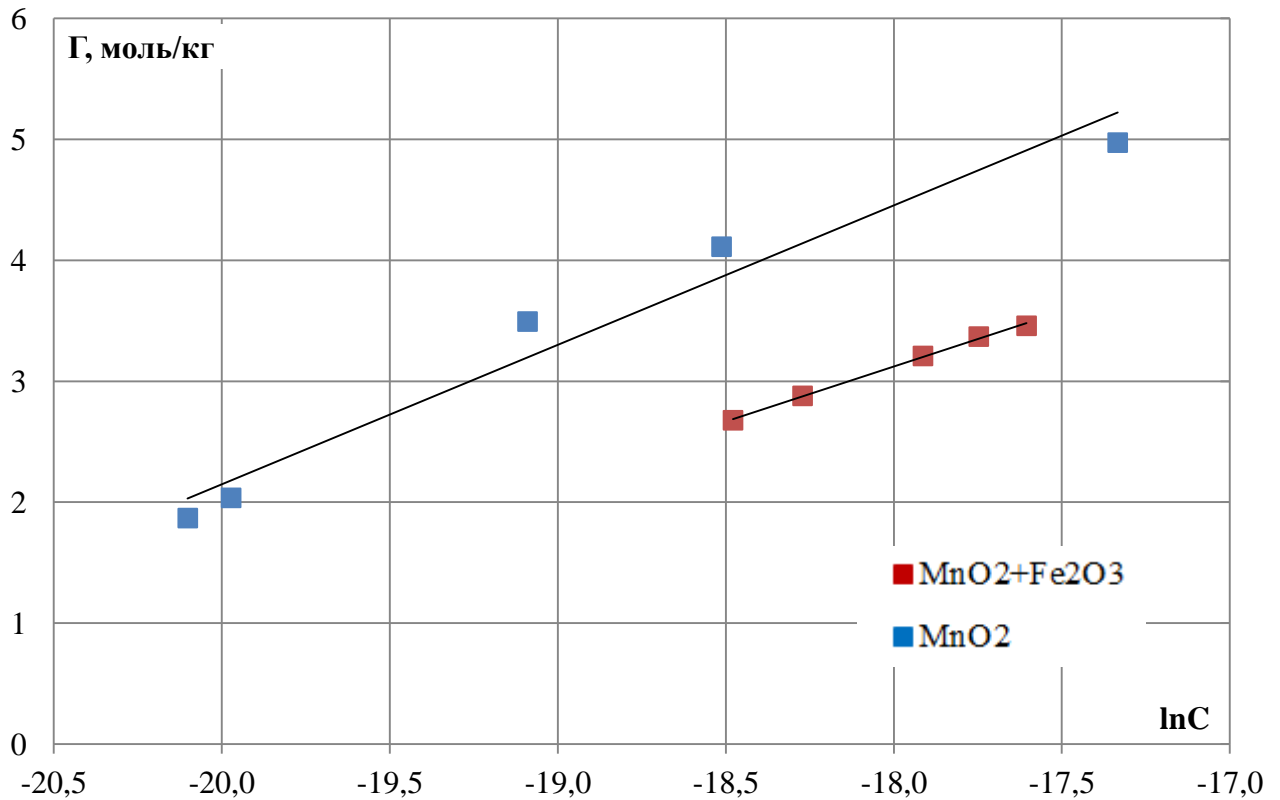


Рисунок 3.11 – Линейные формы изотерм поглощения сероводорода смесью оксидов  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  и оксидом марганца  $MnO_2$  при температуре 253 К по модели Темкина

Таблица 24 – Данные описания изотермы сорбции сероводорода смесью оксидов  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  и оксидом марганца  $MnO_2$  при температуре 253 К по модели Дубинина-Радужкевича

$MnO_2$ и $Fe_2O_3$		$MnO_2$	
$\varepsilon^2 \cdot 10^{-5}$	$\ln \Gamma$	$\varepsilon^2 \cdot 10^{-5}$	$\ln \Gamma$
2,8345	1,2442	1,4718	1,6085
2,8499	1,2411	1,4838	1,6041
2,9846	1,2149	2,0937	1,4141
3,2508	1,1663	2,7997	1,2512
3,7010	1,0919	7,0503	0,7115
4,1774	1,0219	8,1113	0,6259
7,2075	0,6981	102,1012	-1,2730

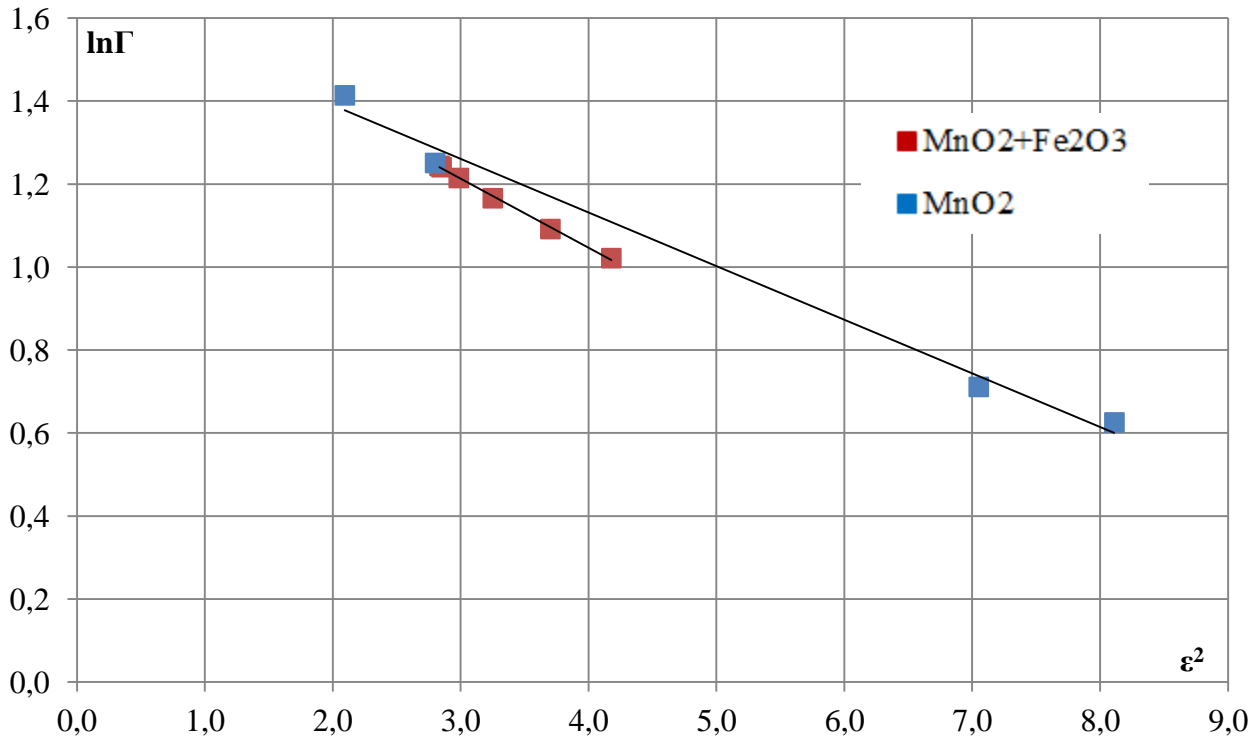


Рисунок 3.12 – Линейные формы изотерм поглощения сероводорода смесью оксидов  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и оксидом марганца  $\text{MnO}_2$  при температуре 253 К по модели Дубинина-Радущкевича

В отличие от изотермы поглощения  $\text{H}_2\text{S}$  рудой на экспериментальной зависимости величины сорбции от равновесной концентрации газа наблюдается только одна зависимость, которой соответствует химическая реакция образования элементарной серы [75].

Результаты термодинамического описания поглощения сероводорода смесью оксидов марганца (IV) и железа (III) представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Результаты термодинамического описания поглощения сероводорода смесью оксидов марганца (IV) и железа (III) и оксидом марганца (IV) при температуре 253 К

Материал	Модель	Уравнение аппроксимации	$R^2$	K	$\Delta G_{253}$ , кДж/моль
$\text{MnO}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Ленгмюра	$y = 10^{-9}x + 0,2204$	0,9985	$(2,20 \pm 0,11) \cdot 10^8$	$-40,41 \pm 2,02$
	Фрейндлиха	$y = 0,3758x + 3,4271$	0,9729	$2673,62 \pm 133,68$	$-16,60 \pm 0,83$
	Темкина	$y = 0,9081x + 19,469$	0,9977	$2315,20 \pm 115,76$	$-16,30 \pm 0,81$
	Дубинина-Радущкевича	$y = -2 \cdot 10^{-6}x + 1,7129$	0,9978	$(2,00 \pm 0,01) \cdot 10^{-7}$	$27,59 \pm 1,38$
$\text{MnO}_2$	Ленгмюра	$y = 7 \cdot 10^{-10}x + 0,1736$	0,9959	$(2,48 \pm 0,12) \cdot 10^8$	$-40,66 \pm 2,03$
	Фрейндлиха	$y = 0,6681x + 6,0955$	0,9995	$(1,25 \pm 0,06) \cdot 10^6$	$-29,526 \pm 1,48$
	Темкина	$y = 1,1524x + 25,196$	0,9637	$1824,39 \pm 91,22$	$-17,79 \pm 0,79$
	Дубинина-Радущкевича	$y = -10^{-6}x + 1,6487$	0,9915	$(1,00 \pm 0,05) \cdot 10^{-8}$	$29,05 \pm 1,45$

Адекватные значения константы равновесия при  $R^2 = 0,99$ , удовлетворительно совпадающие с константой химической реакции на поверхности руды, получены с использованием модели Ленгмюра ( $\text{MnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $K = (2,20 \pm 0,11) \cdot 10^8$  и  $\text{MnO}_2$   $K = (2,48 \pm 0,12) \cdot 10^8$ ), применимость которой объясняется отсутствием физической полимолекулярной адсорбции [77].

Морфология образцов руды проводилась по методике, описанной в п. 2.1.7. Снимки поверхности образцов представлены на рисунке 3.13.

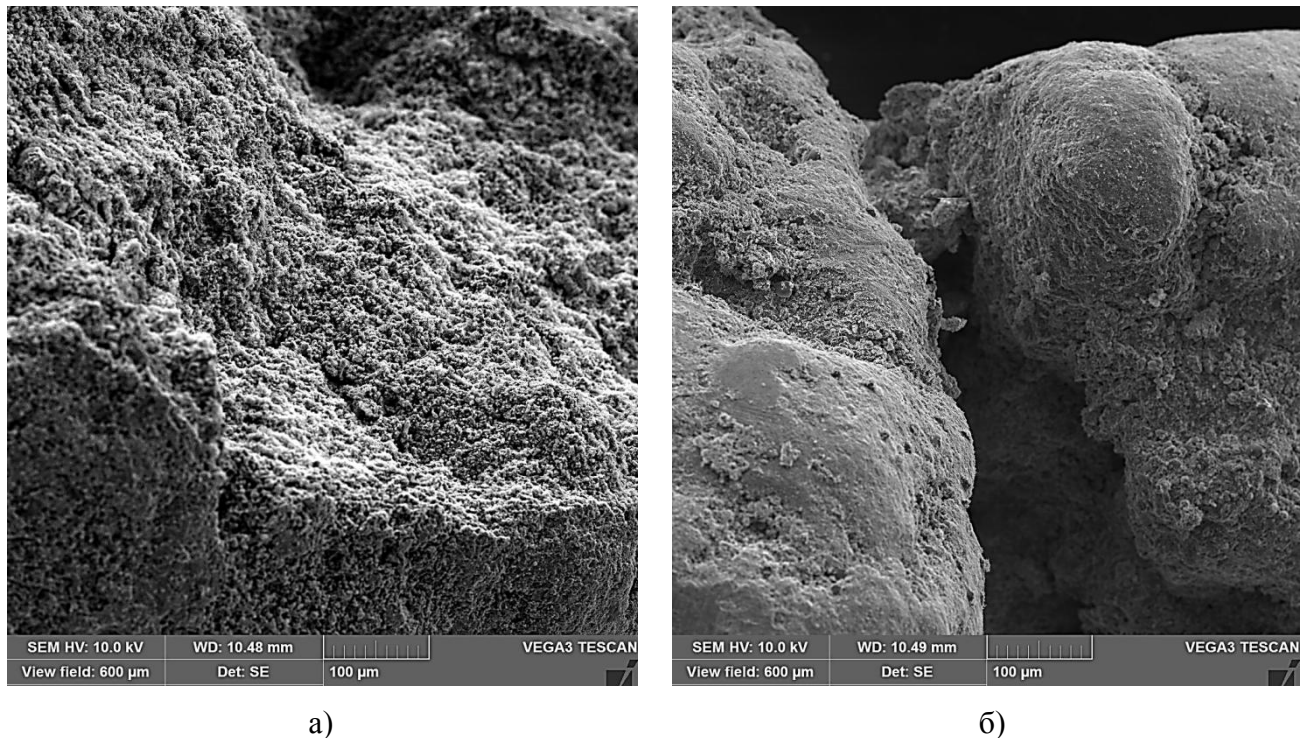


Рисунок 3.13 – Снимки поверхности до (а) процесса поглощения сероводорода и после (б) на марганцевой руде при температуре 253 К

По результатам морфологического анализа явно заметно изменение поверхности образца «сырой» марганцевой руды, на которой идентифицирована элементарная сера, образованная в процессе поглощения сероводорода путем окисления оксидом марганца (IV).

Для определения теплового эффекта процесса поглощения сероводорода на марганцевых материалах получены изотермы (таблица 26, рисунок 3.14) при температуре 298 К, интерпретированные моделью Ленгмюра (таблица 27, рисунок 3.15).



Таблица 26 – Результаты по поглощению сероводорода железомарганцевой рудой, смесью оксидов  $MnO_2 + Fe_2O_3$  и индивидуальным оксидом  $MnO_2$  при температуре 298 К

$C_0 \cdot 10^4$ , моль/л	$C_\infty \cdot 10^9$ , моль/л	$\Gamma$ , моль/кг
Железомарганцевая руда		
9,9882	17,0339	5,1938
9,6033	14,4257	4,9936
7,9659	11,1413	4,1422
7,0193	10,1413	3,6500
5,7309	8,1141	2,9800
4,4424	6,3141	2,3100
2,3270	3,1141	1,2100
$MnO_2$ и $Fe_2O_3$		
4,8805	36,4184	2,5377
4,8253	29,8841	2,5090
3,8302	21,9283	1,9916
3,4588	19,4283	1,7985
2,4213	13,9283	1,2590
1,6904	9,9283	0,8790
$MnO_2$		
5,5489	24,9551	2,8853
5,0989	14,2021	2,6513
3,3060	9,2021	1,7191
1,0338	3,2021	0,5376
0,3649	1,2021	0,1898

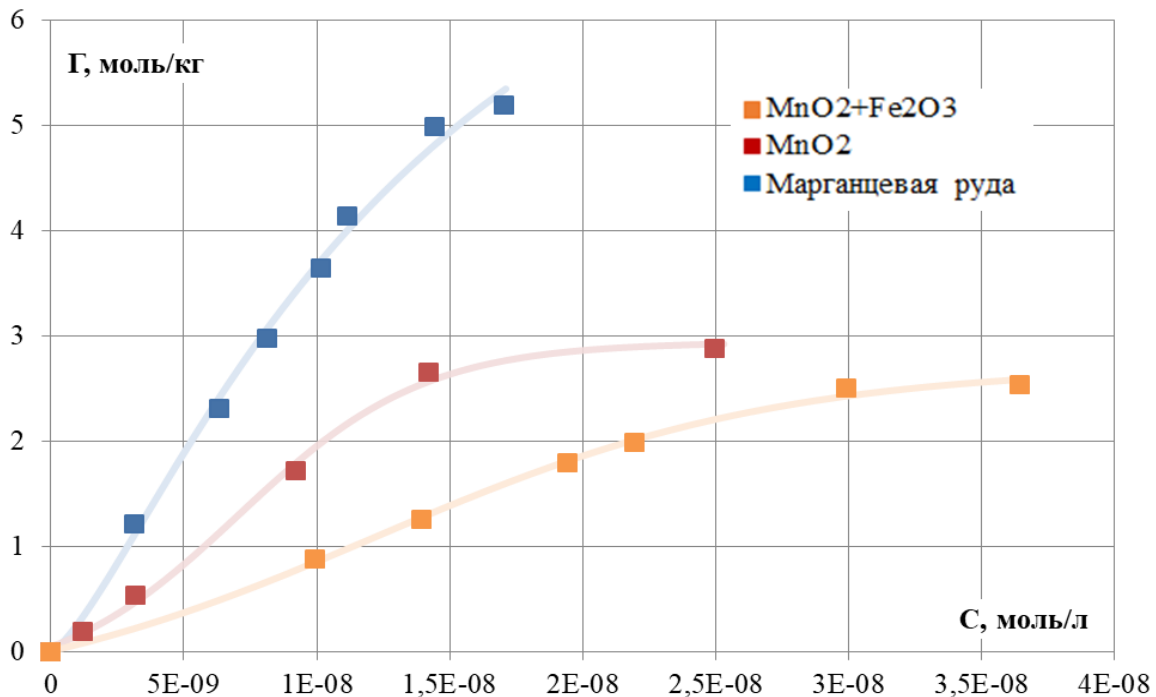


Рисунок 3.14 – Изотермы поглощения сероводорода рудой,  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  и  $MnO_2$  при температуре 298 К

Таблица 27 – Данные описания изотермы сорбции сероводорода на железомарганцевой руде, смесью оксидов  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  и оксидом марганца  $MnO_2$  при температуре 298 К по модели Ленгмюра

$1/C_{\infty} \cdot 10^{-8}$ , кг/моль	$1/\Gamma$ , кг/моль
Железомарганцевая руда	
0,5871	0,1925
0,6932	0,2003
0,8976	0,2414
0,9861	0,2740
1,2324	0,3356
1,5838	0,4329
3,2112	0,8264
$MnO_2$ и $Fe_2O_3$	
0,2746	0,3941
0,3346	0,3986
0,4560	0,5021
0,5147	0,5560
0,7180	0,7943
1,0072	1,1377
$MnO_2$	
0,4007	0,3466
0,7041	0,3772
1,0867	0,5817
3,1230	1,8602
8,3189	5,2698

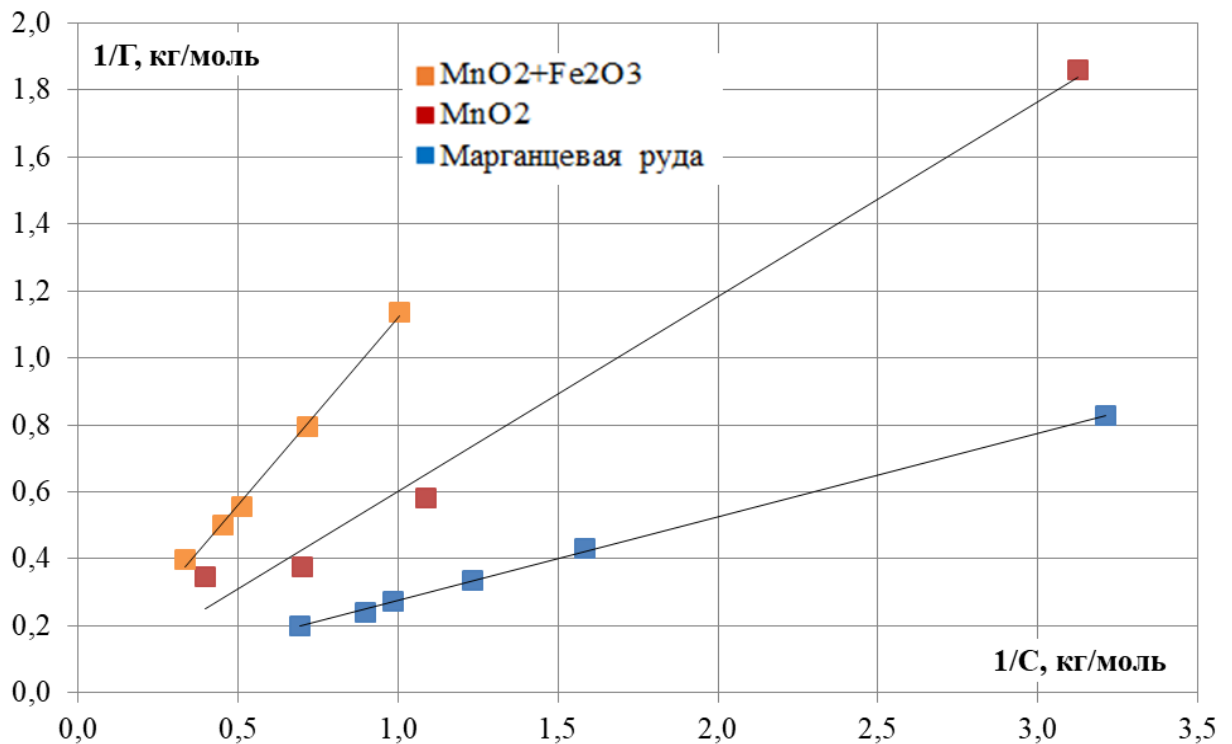


Рисунок 3.15 – Линейные формы изотермы поглощения сероводорода рудой,  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  и  $MnO_2$  при температуре 298 К, описанные моделью Ленгмюра

Результаты термодинамического описания поглощения сероводорода марганцевой рудой, оксидами  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  и  $MnO_2$  при температуре 298 К приведены в таблице 28.

Таблица 28 – Результаты термодинамического описания поглощения сероводорода марганцевой рудой, оксидами  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  и  $MnO_2$  при температуре 298 К

Материал	Уравнение аппроксимации	$R^2$	К	$\Delta G_{298}$ , кДж/моль
Марганцевая руда	$y = 3 \cdot 10^{-9}x + 0,0264$	0,9992	$(8,80 \pm 0,44) \cdot 10^6$	$- 39,69 \pm 1,98$
$MnO_2$ и $Fe_2O_3$	$y = 10^{-8}x + 6 \cdot 10^{-5}$	0,9964	$(6,00 \pm 0,30) \cdot 10^3$	$- 21,54 \pm 1,08$
$MnO_2$	$y = 6 \cdot 10^{-9}x + 0,017$	0,9891	$(2,83 \pm 0,14) \cdot 10^6$	$- 36,79 \pm 1,84$

Используя уравнения изобары, рассчитали энтальпию процесса поглощения сероводорода на образцах изучаемых материалах в интервале температур 253-298 К:

$$\Delta H_{(T_2-T_1)} = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{K_2}{K_1}, \quad (3.3)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  – константы хемосорбционного равновесия при соответствующих температурах  $T_1$  и  $T_2$ , и значение энтропии по формуле:

$$\Delta S_T = \frac{1}{T} \cdot (\Delta H_T - \Delta G_T). \quad (3.4)$$

Результаты термодинамического расчета на основании полученных значений констант хемосорбционного равновесия в сравнении с величинами тепловых эффектов процесса поглощения  $H_2S$ , измеренных с использованием термохимического анализа (п. 2.1.8), приведены в таблице 29 [75].

Таблица 29 – Термодинамические параметры поглощения сероводорода марганцевыми материалами

Материал	T, К	K	$-\Delta G^0_T$ , кДж/моль	$-\Delta H^0_{253}$ , кДж/моль [35]	$-\Delta S^0_{253}$ , Дж/моль·К	$-\Delta H^0_{(253-298)}$ , кДж/моль	$-\Delta S^0_{253}$ , Дж/моль·К
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 <sub>2</sub> и Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	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	$(2,83 \pm 0,14) \cdot 10^6$	$36,79 \pm 1,84$				

Значения емкости образцов марганцевых материалов при различных температурах представлены в таблице 30.

Таблица 30 – Значение предельной емкости для марганцевых материалов при температурах 253 и 298 К

Материал	T, К	Г, моль/кг
Марганцевая руда	253	$6,58 \pm 0,33$
	298	$5,19 \pm 0,33$
MnO <sub>2</sub> и Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	253	$3,47 \pm 0,17$
	298	$2,54 \pm 0,13$
MnO <sub>2</sub>	253	$5,00 \pm 0,25$
	298	$2,89 \pm 0,14$

С увеличением температуры наблюдается понижение сорбционных характеристик материалов в соответствии со снижением выхода реакции. Марганцевая руда отличается более высоким значением предельной ёмкости по сравнению с оксидами, 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<sub>2</sub>S не наблюдали. Таким образом, на поверхности оксидов протекает только химическая реакция. Удовлетворительное согласование констант

химического равновесия на всех образцах в процессе поглощения сероводорода характеризует одну и ту же окислитель-восстановительную реакцию, оксид железа (III) в составе руды и смеси оксидов проявляет лишь каталитическую активность, описанию которой посвящена глава 4 [75]. Причем более низкое значение предельной ёмкости и удельной поверхности смеси оксидов по сравнению с оксидом марганца объясняется как раз наличием в образце  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Рассчитанные значения энтальпии по температурной зависимости констант химического равновесия соответствуют величине теплового эффекта, измеренного непосредственно в ходе хемосорбционного процесса сероводорода, сопровождающегося понижением энтропийного фактора.

Влияние взаимодействия адсорбированных частиц в зависимости от степени покрытия поверхности адсорбированным веществом проявляется в изменении свободной энергии, теплоты и энтропии хемосорбции, оценка которых позволяет надежно интерпретировать поверхностную активность сорбентов, в том числе, проявляющих каталитическую активность.

### **3.3 Термодинамические параметры физической сорбции сероводорода**

С целью определения термодинамических параметров физической сорбции исследовали процесс поглощения сероводорода смесью оксидов кремния, алюминия и карбоната кальция в массовом отношении  $\text{SO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaCO}_3 = 14: 5: 4$  в соответствии с относительным количеством данных компонентов в железомарганцевой руде.

Предварительно высушенные оксиды и карбонат кальция при температуре 150-150°C в течение 4 часов растирали и перемешивали до образования однородной смеси с фракционным составом от 1 до 1,6 мм. Испытания проводили согласно методике, описанной в п. 2.2.5 при температуре 253 К. За равновесную концентрацию сероводорода принимали его содержание в реакционной системе после 2-3 часов контакта с модельной смесью.

Результаты эксперимента, исходные, равновесные концентрации сероводорода и величины сорбции (моль/кг) представлены в таблице 31.

Таблица 31 – Результаты по поглощению сероводорода смесью оксидов  $\text{SO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaCO}_3$  при температуре 253 К

$C_0 \cdot 10^4$ , моль/л	$C_\infty \cdot 10^9$ , моль/л	$\Gamma$ , моль/кг
5,5237	26,0500	2,8722
5,3464	20,4995	2,7800
4,5154	13,4597	2,3479
4,0131	11,4597	2,0868
3,6151	10,0002	1,8798
2,6690	7,0897	1,3879
1,8462	5,0897	0,9600

По данным, представленным в таблице 31, построена изотерма сорбции сероводорода модельной смесью оксидов и карбоната кальция (рисунок 3.16).

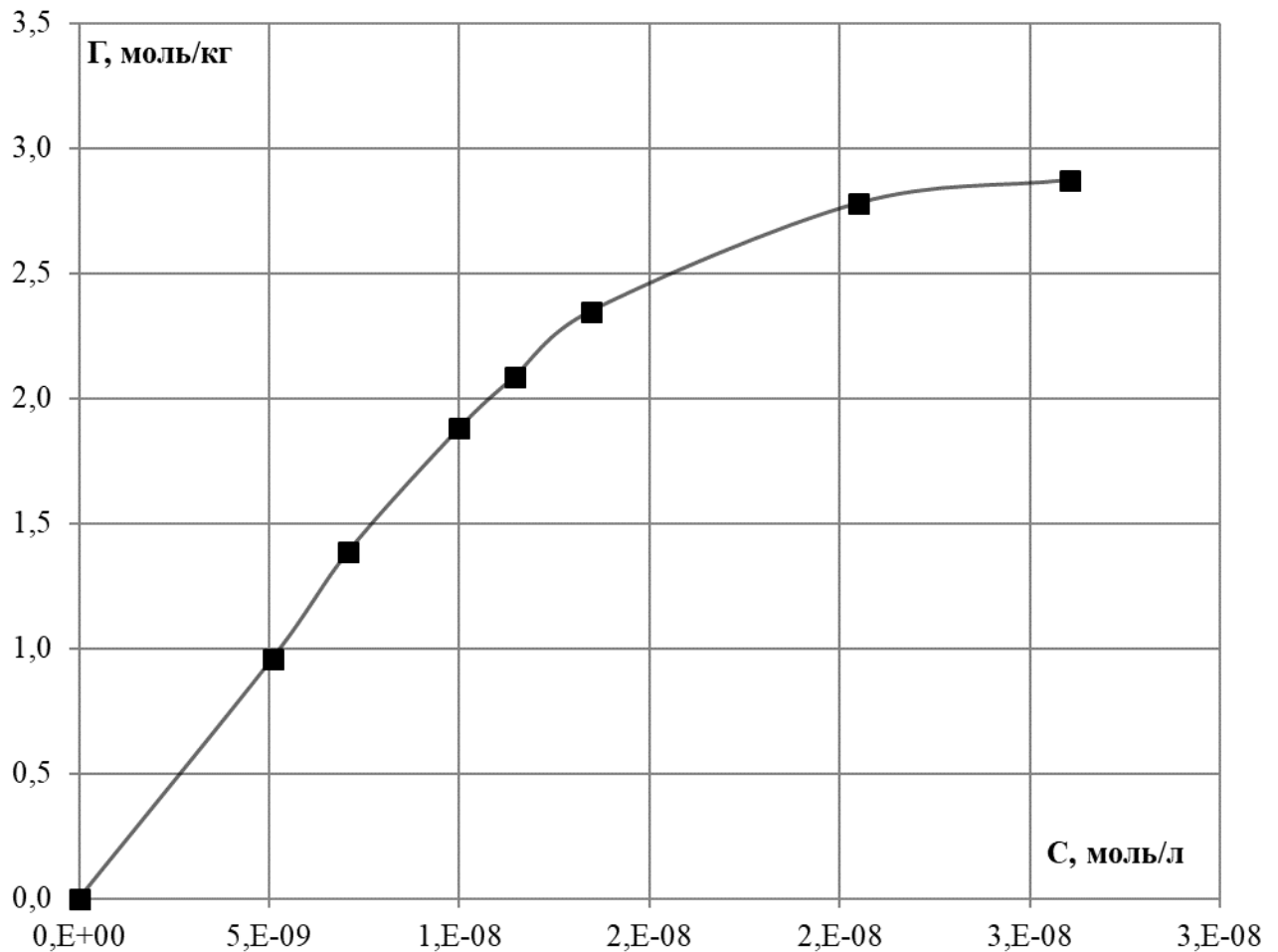


Рисунок 3.16 – Изотерма сорбции сероводорода смесью оксидов кремния, алюминия и карбоната кальция

Изотерма сорбции описывалась с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина (таблица 32).

Таблица 32 – Данные описания изотермы сорбции сероводорода смесью оксидов  $\text{SO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaCO}_3$  при температуре 253 К по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина

Модель Ленгмюра	
$1/C_\infty \cdot 10^{-8}$ , кг/моль	$1/\Gamma$ , кг/моль
0,3839	0,3482
0,4878	0,3597
0,7430	0,4259
0,8726	0,4792
1,0000	0,5320
1,4105	0,7205
1,9647	1,0417
Модель Фрейндлиха	
logC	log $\Gamma$
-7,5842	0,4582
-7,6883	0,4440
-7,8710	0,3707
-7,9408	0,3195
-8,0000	0,2741
-8,1494	0,1423
-8,2933	-0,0177
Модель Темкина	
lnC	$\Gamma$ , моль/кг
-17,4632	2,8722
-17,7029	2,7800
-18,1236	2,3479
-18,2844	2,0868
-18,4207	1,8798
-18,7646	1,3879
-19,0960	0,9600

На основании данных, представленных в таблице 32, построены линейные формы изотермы сорбции сероводорода смесью оксидов  $\text{SO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaCO}_3$  (рисунки 3.17-3.19).

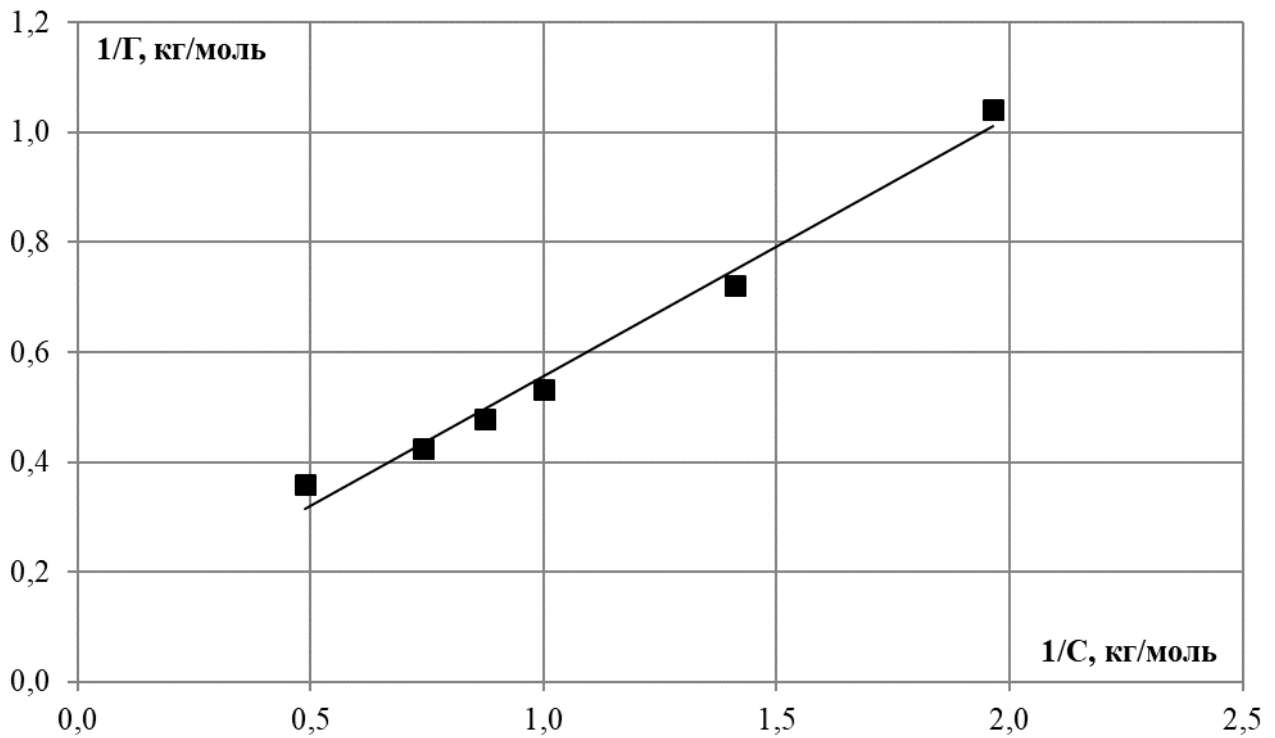


Рисунок 3.17 – Линейная форма изотермы поглощения сероводорода смесью оксидов  $SO_2:Al_2O_3:CaCO_3$  при температуре 253 К , описанной моделью Ленгмюра

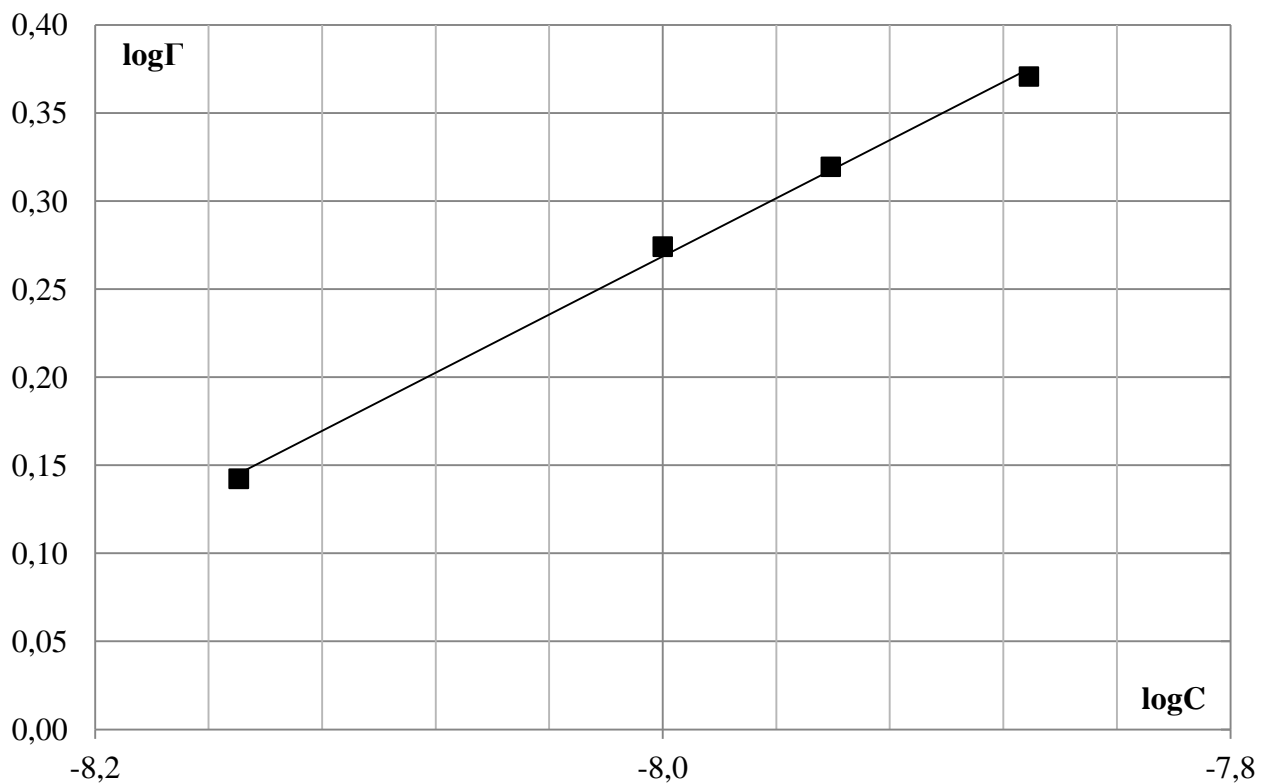


Рисунок 3.18 – Линейная форма изотермы поглощения сероводорода смесью оксидов  $SO_2:Al_2O_3:CaCO_3$  при температуре 253 К , описанной моделью Фрейндлиха



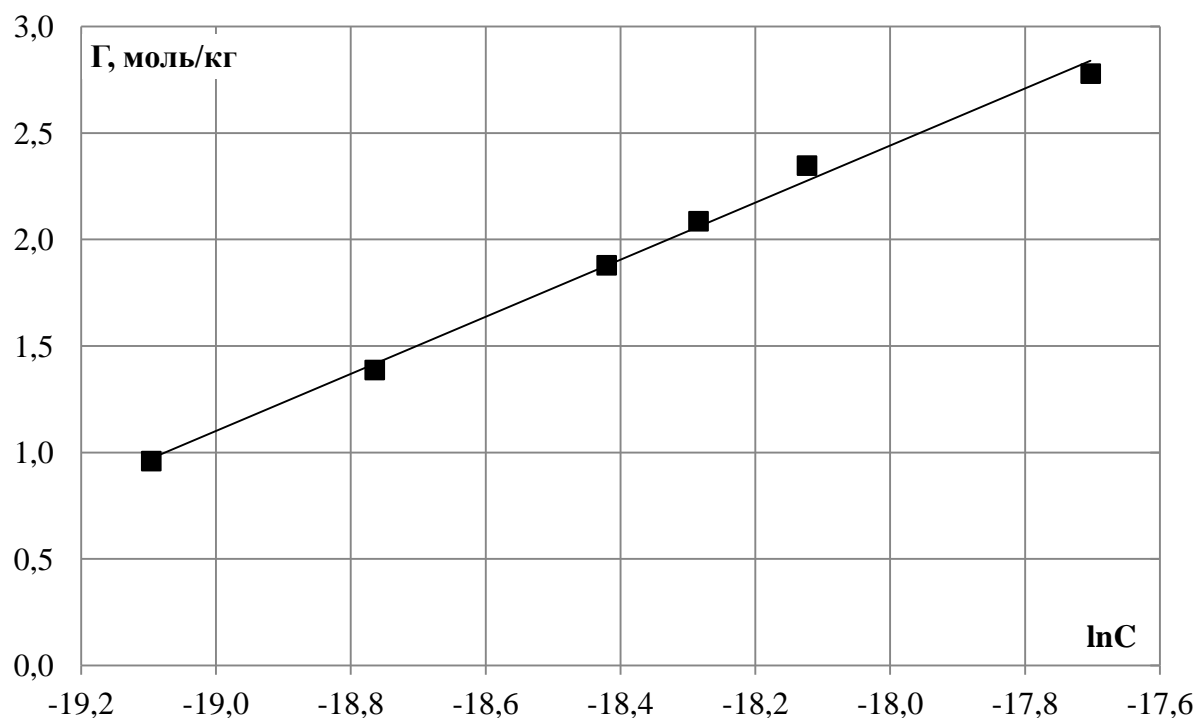


Рисунок 3.19 – Линейная форма изотермы поглощения сероводорода смесью оксидов  $\text{SO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaCO}_3$  при температуре 253 К, описанной моделью Темкина

Результаты термодинамического расчета приведены в таблице 33.

Таблица 33 – Термодинамические параметры сорбционного процесса сероводорода, рассчитанные с использованием различных моделей

Модель	Уравнение аппроксимации	$R^2$	К	$\Delta G_{298}$ , кДж/моль
Ленгмюра	$y = 0,5037x + 0,0364$	0,9950	$(7,28 \pm 0,36) \cdot 10^6$	$-36,76 \pm 1,84$
Фрейндлиха	$y = 0,8252x + 6,8702$	0,9978	$(3,71 \pm 0,37) \cdot 10^6$	$-39,17 \pm 1,96$
Темкина	$y = 1,3407x + 26,574$	0,9952	$1568,16 \pm 78,41$	$-17,12 \pm 0,86$

Согласно полученным данным наиболее адекватно интерпретируют процесс физической сорбции модели Фрейндлиха и Ленгмюра (рисунки 3.17-3.18).

Получены значения константы равновесия и энергии Гиббса, удовлетворительно согласующиеся между собой:  $7,28 \cdot 10^6$  и  $3,71 \cdot 10^6$ ,  $-36,76$  и  $-39,17$ , соответственно. Удовлетворительная интерпретация результатов с использованием моделей мономолекулярной сорбции объясняется выбором экспериментальных условий, а именно, проведением процесса поглощения сероводорода при атмосферном давлении.

Силы взаимодействия молекул сероводорода 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 сероводорода представляют собой постоянные диполи, а поверхность смеси твердых веществ имеет ионную структуру, что определяет дипольную ориентацию как основную силу физической сорбции.

### 3.4 Выводы к главе 3

Проведены исследования сорбционного поглощения сероводорода небогатой железомарганцевой рудой, смесью оксида марганца (IV) и оксида железа (III) в соотношении 6:1 и чистым оксидом марганца (IV) при температурах 253 и 298 К.

Отсутствие в газовой смеси после сорбции оксидов серы (IV) и (VI) и появление в твердых образцах элементарной серы диагностировано хроматографическим способом. Результаты рентгенофазового анализа демонстрируют появление новой гидратированной кристаллической фазы  $Mn_2O_3 \cdot 2H_2O$ , отсутствующей в исходных образцах.

На основании анализа продуктов сорбционного поглощения сероводорода процесс выражен химической окислительно-восстановительной реакцией (3.2):



Термодинамическое описание полученных изотерм поглощения сероводорода железомарганцевыми материалами при температуре 253 К проводилось с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Сравнительный анализ данных, полученных с использованием четырех термодинамических моделей, показал неудовлетворительную интерпретацию процесса поглощения  $H_2S$ , описываемую моделью Дубина-Радушкевича, 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  $K = 770,12 \pm 38,51$  и  $\Delta G_{253} = -13,98 \pm 0,70$  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. Интерпретируемые результаты стадии конденсации сероводорода с использованием модели Фрейндлиха характеризуются низкими значениями коэффициента корреляции (0,94). 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 рудой,  $K = (2,20 \pm 0,11) \cdot 10^8$ ,  $\Delta G_{253} = -40,41 \pm 2,02$  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.

По результатам морфологического анализа явно заметно изменение поверхности образца «сырой» марганцевой руды, на которой идентифицирована элементарная сера, образованная в процессе поглощения сероводорода путем окисления оксидом марганца (IV).

Марганцевая руда отличается более высоким значением предельной ёмкости  $6,58 \pm 0,33$  моль/кг по сравнению с оксидами –  $3,47 \pm 0,17$  моль/кг для смеси  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  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  $\text{H}_2\text{S}$  не наблюдали. Таким образом, на поверхности оксидов протекает только химическая реакция.

Рассчитанные по температурной зависимости констант химического равновесия значения энтальпии для руды составляют  $-68,98 \pm 3,45$  кДж/моль, для смеси оксидов  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –  $244,03 \pm 12,20$  кДж/моль и оксида марганца  $\text{MnO}_2$  –  $103,826 \pm 5,19$  кДж/моль, и соответствуют величине теплового эффекта, измеренного непосредственно в ходе хемосорбционного процесса сероводорода, сопровождающегося понижением энтропийного фактора.

## ГЛАВА 4 КИНЕТИКА СОРБЦИИ СЕРОВОДОРОДА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

### 4.1 Кинетические характеристики сорбции сероводорода железомарганцевыми материалами

В работе исследована кинетика сорбции  $H_2S$  образцами железомарганцевой руды фракцией от 1 до 1,6 мм, имеющих удельную поверхность  $110 \text{ м}^2/\text{г}$  и размеры пор  $1,36 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ , определенные методом тепловой десорбции азота, описанным в главе 2. Методика проведения кинетического эксперимента описана в главе 2.

В результате эксперимента получены кинетические зависимости изменения концентрации сероводорода от времени сорбции, представленные на рисунке 4.1.

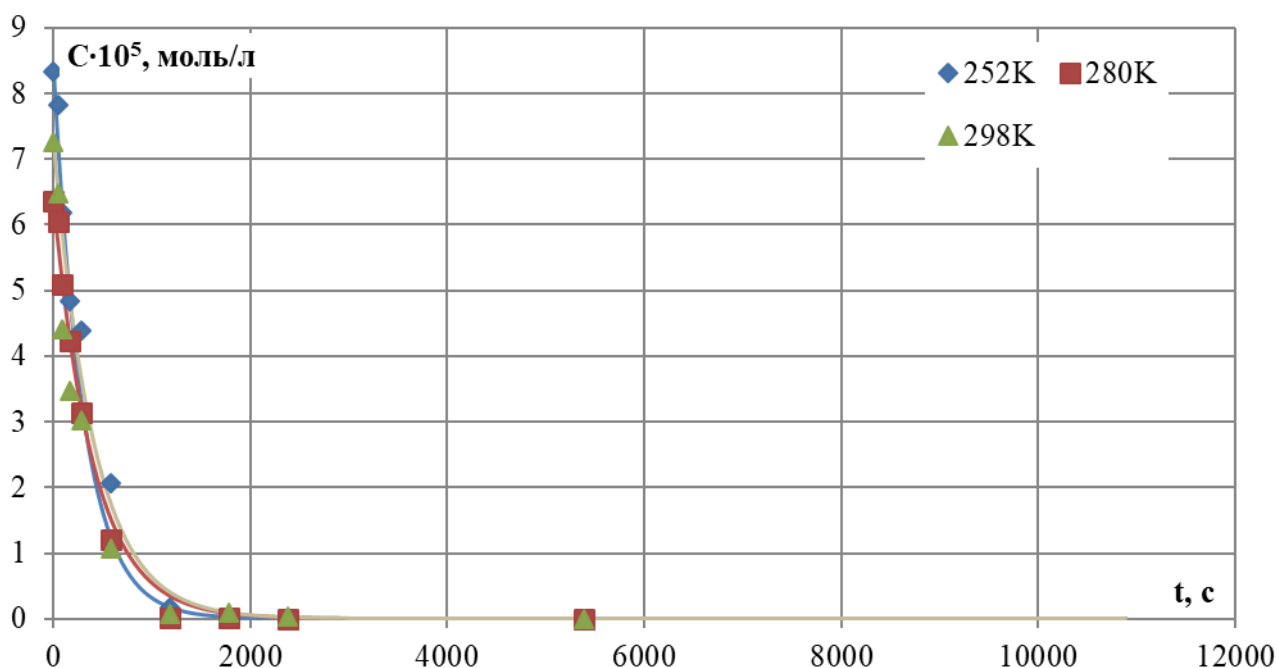


Рисунок 4.1 – Изменение концентрации  $H_2S$  от времени сорбции на железомарганцевом материале при разных температурах

При проведении расчетов кинетических параметров использовали законы формальной кинетики. Порядок реакции определяли графическим методом построения линейных форм кинетических зависимостей.

По линейным формам зависимости логарифма концентрации  $H_2S$  от времени сорбции на железомарганцевой руде при температурах 252, 280, 298 К, представленными на рисунке 4.1, рассчитали константы скорости процесса сорбции. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 34.

Таблица 34 – Результаты кинетических исследований сорбции сероводорода на железомарганцевой руде

t, с	252 К	280 К	298 К
	C·10 <sup>5</sup> , моль/л		
0	8,3285	6,3545	7,2589
45	7,8261	6,0538	6,4811
90	7,7280	5,0882	4,4161
165	5,0399	4,2280	3,4802
285	4,3879	3,1439	3,0268
585	2,0574	1,1998	1,0660
1185	0,0440	0,0105	0,0764
1785	0,0212	0,0202	0,0949
2385	0,0090	0,0027	0,0246
5385	0,0019	0,0027	0,0037

Данные по кинетическим зависимостям сорбции H<sub>2</sub>S на железомарганцевой руде от температуры приведены в таблице 35, а их линейные формы представлены в графическом виде на рисунке 4.2.

Таблица 35 – Результаты кинетических исследований сорбции сероводорода на железомарганцевой руде

t, с	252 К	280 К	298 К
	lnC		
0	-9,3932	-9,6638	-9,5307
45	-9,4555	-9,7122	-9,6440
90	-9,6893	-9,8860	-10,0277
165	-9,9360	-10,0712	-10,2658
585	-10,7915	-11,3307	-11,4490
1185	-13,2844	-16,0733	-14,0849
1785	-15,2121	-15,4130	-13,8677
2385	-16,9040	-17,4206	-15,2175
5385	-18,1575	-17,4245	-17,1247

Аппроксимационные уравнения, величины корреляции и константы скорости процесса сорбции представлены в таблице 36.

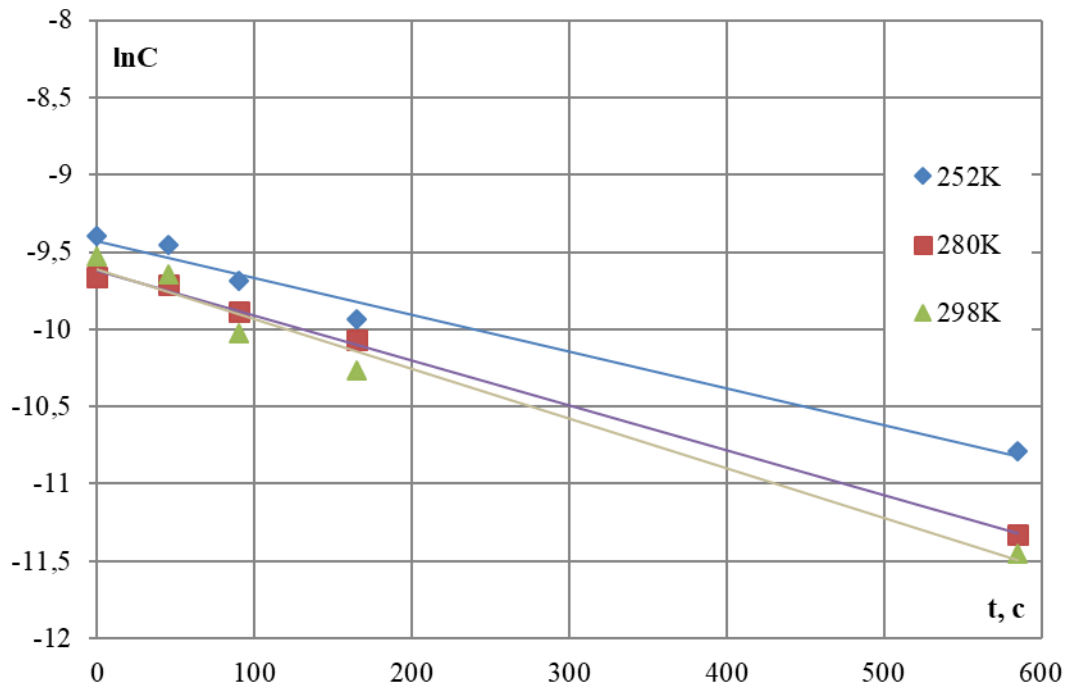


Рисунок 4.2 – Линейные формы кинетических зависимостей сорбции  $H_2S$  на железомарганцевой руде

Таблица 36 – Результаты обработки линейных форм кинетических зависимостей

Т, К	Уравнение аппроксимации	Величина корреляции $R^2$	Константа скорости k	$\ln k$	$1/T$
252	$\ln C = -0,0023 \cdot t - 9,4254$	0,9815	$0,0023 \pm 0,0001$	$-6,0323 \pm 0,3016$	0,0040
280	$\ln C = -0,0029 \cdot t - 9,6098$	0,9977	$0,0029 \pm 0,0001$	$-5,8430 \pm 0,2922$	0,0036
298	$\ln C = -0,0032 \cdot t - 9,6039$	0,9777	$0,0032 \pm 0,0002$	$-5,7446 \pm 0,2872$	0,0034

Для подтверждения первого порядка реакции определили периоды полупревращения (сорбции) сероводорода при различных исходных концентрациях (полученные данные приведены в таблице 37, а их кинетические зависимости представлены в графическом виде на рисунке 4.3).

Таблица 37 – Результаты кинетических исследований сорбции сероводорода на железомарганцевой руде при разных значениях исходной концентрации при температуре 298 К

t, с	C, моль/л		
0	0,0135	0,0029	0,0106
15	$7,2589 \cdot 10^{-5}$	$1,5646 \cdot 10^{-5}$	$1,4501 \cdot 10^{-5}$
60	$6,4812 \cdot 10^{-5}$	$1,7184 \cdot 10^{-5}$	$1,2136 \cdot 10^{-5}$
105	$4,4161 \cdot 10^{-5}$	$1,7093 \cdot 10^{-5}$	$2,2352 \cdot 10^{-6}$
180	$3,4802 \cdot 10^{-5}$	$1,4151 \cdot 10^{-5}$	$7,3304 \cdot 10^{-7}$
300	$4,0269 \cdot 10^{-5}$	$9,5507 \cdot 10^{-6}$	$2,8211 \cdot 10^{-7}$

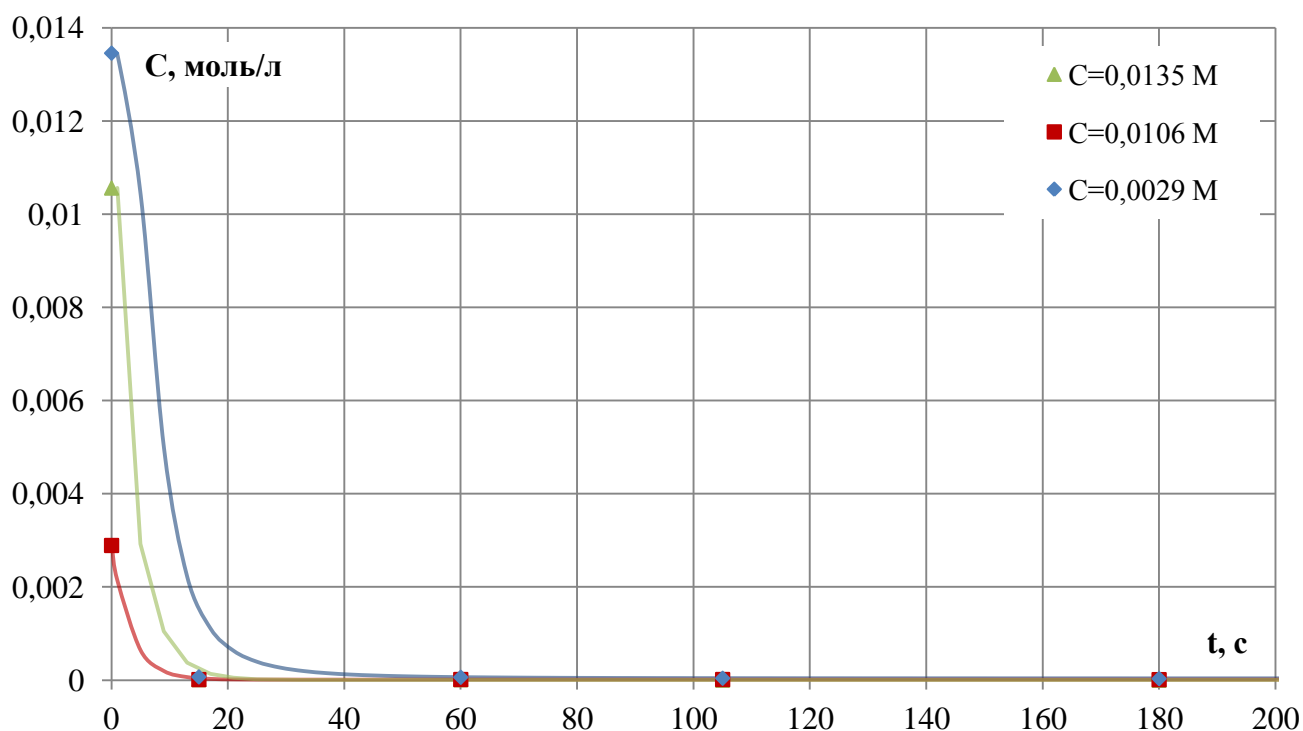


Рисунок 4.3 – Кинетические зависимости изменения концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  от времени сорбции при разных исходных концентрациях и  $T=298\text{ K}$ . Согласно расчетам, проведенным по формуле (4.1):

$$n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{t_{1/2}^n}{t_{1/2}^{n+1}}\right)}{\ln\left(\frac{C_{1/2}^{n+1}}{C_{1/2}^n}\right)}, \quad (4.1)$$

где  $t_{1/2}^n, t_{1/2}^{n+1}$  – время полупревращения при разных исходных концентрациях:  
 $C^1 = 0,0135$  моль/л,  $C^2 = 0,0029$  моль/л,  $C^3 = 0,0106$  моль/л;

$C_{1/2}^n, C_{1/2}^{n+1}$  – концентрация полупревращения при разных исходных концентрациях, порядок реакции составил величину, в пределах погрешности равную 1:

$$n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{7,52}{7,27}\right)}{\ln\left(\frac{0,001}{0,007}\right)} = 0,9774 ,$$

$$n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{7,27}{7,60}\right)}{\ln\left(\frac{0,005}{0,001}\right)} = 0,9656 .$$

По графической зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной величины температуры, построенной на основании данных таблицы 37, и уравнению аппроксимации  $\ln k = -470,55 \cdot \frac{1}{T} - 4,1644$  с коэффициентом



корреляции  $R^2 = 0,9999$  рассчитали величину энергии активации процесса сорбции, равную  $E_a = 3,9 \pm 0,2$  кДж/моль (рисунок 4.4) [19].

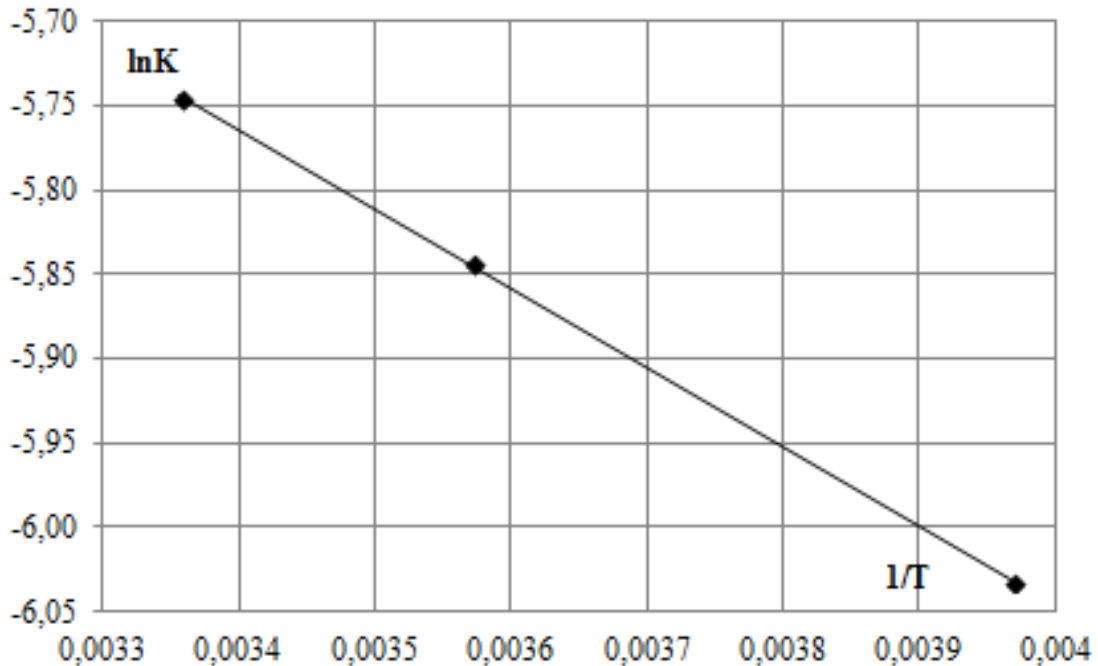


Рисунок 4.4 – Линейная зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры

Физическая сорбция обусловлена наличием на поверхности сорбента некомпенсированных сил межатомного взаимодействия, за счет чего и притягиваются молекулы сероводорода. Как правило, физическая адсорбция протекает с высокой скоростью без энергий активаций и приводит к равновесному покрытию активной поверхности твердого вещества.

С повышением температуры равновесное покрытие уменьшается и с определенной температуры возможно химическое взаимодействие. Хемосорбция реагирующего вещества в отличие от физической сорбции осуществляется через активированный комплекс, характеризующийся определенной энергией активации. Присутствие оксида железа (III) в составе руды может оказывать действие на химический процесс сорбции, способствуя его ускорению за счет создаваемого каталитического эффекта [102, 167].

С целью определения влияния оксида железа (III) на скорость химической реакции провели серию экспериментов по сорбции сероводорода на оксиде железа (III) с удельной поверхностью  $31 \text{ м}^2/\text{г}$  и размерами пор  $4,84 \cdot 10^{-8} \text{ м}$  и на

оксиде  $MnO_2$ , не содержащем  $Fe_3O_4$ . Величина удельной поверхности  $75 \text{ м}^2/\text{г}$  и размеры пор  $3,33 \cdot 10^{-8} \text{ м}$  оксида  $MnO_2$ , практически, соизмеримы с таковыми для реальных рудных образцов, что позволяет сравнивать их кинетические сорбционные характеристики.

Согласно результатам эксперимента оксид железа (III) не проявил сорбционной склонности к сероводороду. В ходе эксперимента не наблюдали изменения концентрации  $H_2S$  и наличие фазовых изменений.

Зависимости изменения концентрации  $H_2S$  от времени проведения сорбции на модельных образцах, содержащих оксид марганца (IV), от обратной температуры изображены в графическом виде на рисунке 4.5, а данные для его построения приведены в таблице 38.

Таблица 38 – Результаты кинетических исследований сорбции сероводорода на модельном образце, содержащем  $MnO_2$

t, с	260 К	283 К	298 К
	С·10 <sup>5</sup> , моль/л		
0	1,4806	3,8320	5,5025
45	1,2353	3,4630	5,2241
90	0,7964	3,0488	4,7467
165	0,7140	2,5893	4,4522
285	0,6571	1,7219	4,2700
585	0,5687	1,4292	3,6132
1185	0,4518	1,1466	3,1279
1785	0,3921	0,8301	2,8745
2385	0,2610	0,6743	2,4206
5385	0,1108	0,0949	1,2852
10785	0,1070	0,0807	0,8718

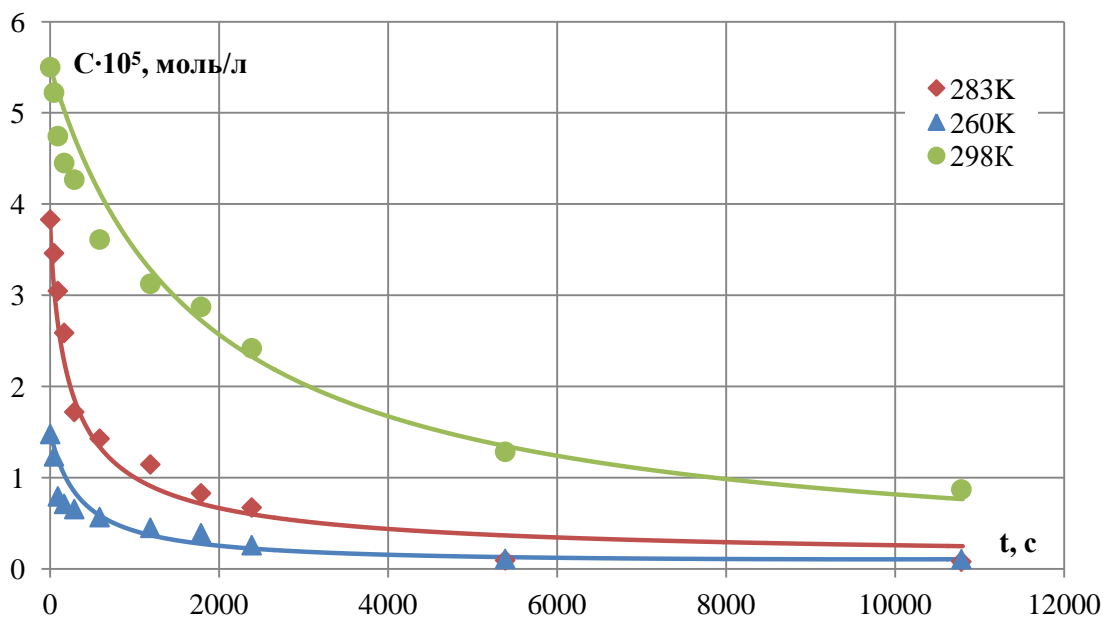


Рисунок 4.5 – Зависимости изменения концентрации  $H_2S$  от времени при сорбции на модельном образце, содержащем  $MnO_2$ , при разных температурах  
 Результаты обработки кинетических зависимостей сорбции сероводорода на модельном образце, содержащем  $MnO_2$  представлены в таблице 39, на основании которой построена логарифмическая зависимость на рисунке 4.6.

Таблица 39 – Результаты обработки линейных форм кинетических зависимостей

Т, К	Уравнение аппроксимации	Величина корреляции $R^2$	Константа скорости k	$\ln k$	$1/T$
260	$\ln C = -0,0002 \cdot t - 12,087$	0,9875	$0,0006 \pm 0,00003$	$-8,5172 \pm 0,4259$	0,0038
283	$\ln C = -0,0004 \cdot t - 9,9969$	0,9939	$0,0004 \pm 0,00002$	$-7,8240 \pm 0,3912$	0,0035
298	$\ln C = -0,0006 \cdot t - 9,8811$	0,9828	$0,0002 \pm 0,00001$	$-7,4186 \pm 0,3109$	0,0034

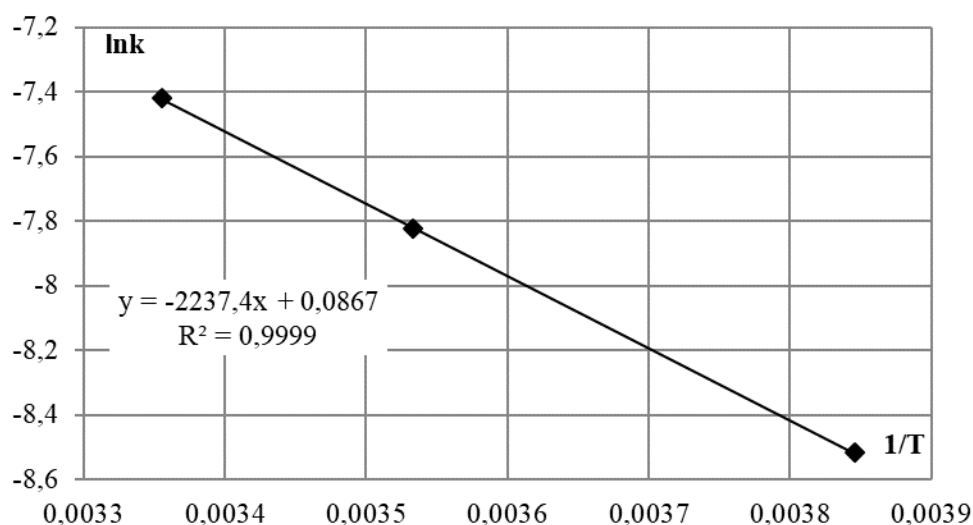


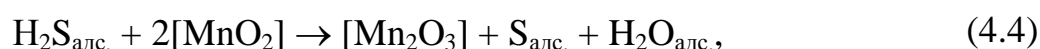
Рисунок 4.6 – Линейная зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры

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

Согласно уравнению Бренстеда-Поляни (4.2) для каталитических процессов разность между энергией активации процесса в отсутствие ( $E_0$ ) и присутствии ( $E$ ) катализатора определяется тепловым эффектом хемосорбции  $H_2S$  катализатором, где  $\alpha$ , изменяющаяся от 0 до 1, является постоянным коэффициентом для данной реакции и катализатора:

$$E = E_0 - \alpha \Delta H. \quad (4.2)$$

Каталитическое превращение  $H_2S$  включает следующие стадии: физическую адсорбцию, хемосорбцию, хемосорбцию продуктов реакции, физическую адсорбцию продуктов и протекает по схеме (4.3), (4.4) и (4.5):



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

Поэтому энергетический путь процесса сорбции и окисления сероводорода будет включать три максимума, отвечающим трем стадиям процесса.

Соответственно, для каждого отдельного процесса в соответствии с правилом Бренстеда-Поляни можно выразить значения энергий активаций (4.6), (4.7) и (4.8):

$$E_1 = E_{01} - \alpha \cdot \Delta H_1, \quad (4.6)$$

$$E_2 = E_{02} + (1-\alpha) \cdot \Delta H_1 - \alpha \cdot \Delta H_2, \quad (4.7)$$

$$E_3 = E_{03} + (1-\alpha) \cdot \Delta H_2, \quad (4.8)$$

где  $E_{1,2,3}$  – энергия активации первой, второй и третьей стадии процесса с участием катализатора;

$\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  – теплоты хемосорбции исходного вещества  $H_2S_{\text{адс.}}$  и продуктов реакции  $S_{\text{адс.}} + H_2O_{\text{адс.}}$ ;

$\alpha$  – коэффициенты для соответствующей реакции (4.2) и катализатора.

Согласно правилу Бренстеда-Поляни энергия активации первой стадии будет уменьшаться на величину теплоты  $\Delta H_1$  хемосорбции сероводорода, в то время как энергия активации второй стадии за счет образовавшихся связей адсорбированного  $H_2S$  с катализатором должна возрастать 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.

Тогда скорости сорбции сероводорода согласно первой реакции можно выразить уравнением (4.9):

$$v_1 = K_{01} \exp\left(-\frac{E_{01} - \alpha\Delta H_1}{RT}\right) (1 - \theta_1 - \theta_2) = k_1 \exp\left(\frac{\alpha\Delta H_1}{RT}\right) (1 - \theta_1 - \theta_2) \quad (4.9)$$

скорость химической реакции уравнением (4.10):

$$\begin{aligned} v_2 &= K_{02} \exp\left(-\frac{E_{02} - (1 - \alpha)\Delta H_1 - \alpha\Delta H_2}{RT}\right) \theta_1 = \\ &= k_2 \exp\left(\frac{\alpha\Delta H_2 - (1 - \alpha)\Delta H_1}{RT}\right) \theta_1 \end{aligned} \quad (4.10)$$

и, собственно, скорость десорбции сероводорода уравнением (4.11):

$$v_3 = K_{03} \exp\left(-\frac{E_{03} - (1 - \alpha)\Delta H_2}{RT}\right) \theta_2 = k_3 \exp\left(\frac{(1 - \alpha)\Delta H_2}{RT}\right) \theta_2, \quad (4.11)$$

где,  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – доли поверхности  $Fe_3O_4$ , занятой хемосорбционными компонентами  $H_2S$  и  $S_{\text{адс.}}$ ,  $H_2O_{\text{адс.}}$ ;

$K_{01}, K_{02}, K_{03}$  – константы скорости первой, второй и третьей стадии процесса;

$k_1, k_2, k_3$  – коэффициенты, не зависящие от теплоты хемосорбции  $H_2S$ ,  $S_{\text{адс.}}$  и  $H_2O_{\text{адс.}}$ .

Система будет находиться в стационарном состоянии, если некоторые существенные для нее характеристики не меняются со временем или если скорость образования компонента системы равна скорости его распада.

При достижении стационарного состояния процесса сорбции сероводорода общая скорость системы будет равна скорости каждой из сопряженной стадии (4.12):

$$\begin{aligned}
 v &= v_1 = v_2 = v_3 = k_1 \exp\left(\frac{\alpha\Delta H_1}{RT}\right) (1 - \theta_1 - \theta_2) = \\
 &= k_2 \exp\left(\frac{\alpha\Delta H_2 - (1 - \alpha)\Delta H_1}{RT}\right) \theta_1 = k_3 \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)\Delta H_2}{RT}\right) \theta_2,
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

из равенства которых находим значения  $\theta_2$  и  $\theta_1$  по формулам (4.13) и (4.14):

$$\theta_2 = \theta_1 \frac{k_2}{k_3} \exp\left(\frac{\Delta H_2 - (1 - \alpha)\Delta H_1}{RT}\right), \tag{4.13}$$

$$\theta_1 = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \exp\left(\frac{\alpha\Delta H_2 - \Delta H_1}{RT}\right) + \frac{k_2}{k_3} \exp\left(\frac{\Delta H_2 - (1 - \alpha)\Delta H_1}{RT}\right)}, \tag{4.14}$$

и выражаем общую скорость процесса (4.15):

$$v = \frac{k_2 \exp\left(\frac{\alpha\Delta H_2 - (1 - \alpha)\Delta H_1}{RT}\right)}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1} \exp\left(\frac{\alpha\Delta H_2 - \Delta H_1}{RT}\right) + \frac{k_2}{k_3} \exp\left(\frac{\Delta H_2 - (1 - \alpha)\Delta H_1}{RT}\right)\right)}, \tag{4.15}$$

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 (4.16) и (4.17):

$$\Delta H_1 = RT \ln\left(\frac{k_2}{k_1} \frac{\alpha}{1 - \alpha}\right) + \alpha\Delta H_2, \tag{4.16}$$

$$\Delta H_2 = RT \ln\left(\frac{k_3}{k_2} \frac{\alpha}{1 - \alpha}\right) + (1 - \alpha)\Delta H_1 \tag{4.17}$$

подстановка которых в уравнения (38) и (39) позволяет получить выражения для долей поверхности катализатора  $\theta_1$  и  $\theta_2$ , оптимально покрытых хемосорбированными веществами (4.18):

$$\theta_1 = \frac{\alpha(1 - \alpha)}{1 - \alpha - \alpha^2} \text{ и } \theta_2 = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha - \alpha^2}. \tag{4.18}$$

Если принять, что свободная поверхность катализатора распределяется равномерно или поровну между  $\text{H}_2\text{S}_{\text{асд}}$ ,  $\text{S}_{\text{асд}}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{\text{асд}}$ , то значения  $\theta_1$  и  $\theta_2$  равны, что наблюдается при  $\alpha = 0,5$  и соответствует максимальной скорости каталитической реакции.

С целью оценки степени равномерного распределения реактанта и продуктов реакции на поверхности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  измерили тепловой эффект сорбции сероводорода на поверхности железомарганцевой руды. Значение теплового эффекта процесса сорбции составило:  $\Delta H = -69,44 \pm 1,39$  кДж/моль.

Если принять рассчитанную энергию активации сорбции на образцах руды за суммарное значение энергий активации стадий хемосорбции, химического превращения и десорбции, то можно оценить степень покрытия хемосорбированными веществами поверхности оксида железа (III). Согласно расчётам по формулам (4.18) величины степеней покрытия составили:  $\theta_1 = 0,23$  и  $\theta_2 = 0,07$ . При данных значениях степеней покрытия оценили отношение констант скорости физической сорбции и химической реакции  $\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$ , которое составило величину  $1,25 \cdot 10^{-14}$ , что характеризует лимитирующую хемосорбционную стадию процесса, а именно окислительно-восстановительную реакцию. Роль  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  как катализатора заключается в наличии электронной проводимости, обусловленной существованием элемента в двух разновалентных состояниях, в эквивалентных позициях кристаллической решетки и возможностью обмена электронами между ионами железа (2+) и (3+). Общий механизм действия катализатора в реакциях окисления сводится к облегчению электронных переходов в реагирующих молекулах за счет его собственных электронов. Процесс начинается с взаимодействия электронов твердого тела с реагирующими молекулами сероводорода, что приводит к деформации адсорбированной молекулы и ослаблению внутримолекулярных связей.

#### 4.2 Выводы к главе 4

Определены кинетические особенности процесса сорбции сероводорода, обладающего восстановительными свойствами, неорганическим природным железомарганцевым материалом, содержащим кристаллические фазы  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , таканелит  $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{Mn}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и кварц  $\text{SiO}_2$ .

Выявлен каталитический эффект сорбционного процесса за счет присутствия в железомарганцевых образцах оксида железа (III). Рассчитаны значения энергии активации  $E_a$  сорбции  $\text{H}_2\text{S}$  образцами руды и модельными образцами, имитирующими состав железомарганцевого материала, но не содержащими  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , равными  $3,9 \pm 0,2$  кДж/моль и  $18,6 \pm 0,9$  кДж/моль. Присутствие  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  повышает степень компенсации энергии разрыхляющих связей энергией образующихся.

По результатам измеренного теплового эффекта процесса сорбции  $\text{H}_2\text{S}$   $\Delta H = - 69,44 \pm 1,39$  кДж/моль установлена лимитирующая стадия, являющаяся химической реакцией. Проведена оценка степени распределения сероводорода и продуктов реакции на поверхности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Выявлена неравнозначная степень покрытия компонентами химической реакции поверхности катализатора: доля  $\theta_1$ , занятая хемосорбционным исходным компонентом  $\text{H}_2\text{S}$ , составила 0,23, в то время как доля хемосорбционных продуктов реакции  $\text{S}_{\text{адс}}$   $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$  лишь 0,07. Максимальной скорости процесса сорбции сероводорода соответствует равенство степеней покрытия  $\theta_1$  и  $\theta_2$ , достижение которых возможно за счет изменения структуры катализатора, создания оптимального размера и формы его зерен.

Показана принципиальная возможность эффективного использования неорганических материалов с окислительными свойствами на основе оксидов железа и марганца в процессе газоочистки сероводорода, являющимся одним из основных газов, сопровождающим металлургическую промышленность.

Установленные особенности каталитического процесса сорбции  $\text{H}_2\text{S}$  железомарганцевыми материалами могут быть использованы для синтеза оптимального катализатора, обеспечивающего максимальную скорость процесса конверсии сероводорода в промышленном масштабе.



## ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОЧИСТКИ СЕРОВОДОРОДА В СОСТАВЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ГАЗОВ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ

### 5.1 Расчет технологических параметров адсорбционной установки периодического действия с неподвижным слоем сорбента

Исследование сорбции сероводорода в динамических условиях проводили согласно методике, представленной в п. 2.2.6.

Значения полной динамической емкости марганцевой руды (ПДОЕ) и динамической обменной емкости до проскока (ДОЕ) рассчитывали по формулам (5.1) и (5.2), соответственно:

$$\text{ПДОЕ} = \frac{1}{m} \sum_{C_n=0}^{C_n=C_0} (V_{n+1} - V_n) \cdot (C_0 - C_n), \quad (5.1)$$

где  $C_0$  и  $C_n$  – исходная и текущая концентрации сероводорода в газовой смеси на выходе из колонки, мг/мл;

$V_{n+1}$ ,  $V_n$  – объем пропускаемого газа через слой сорбента, мл, соответствующий концентрации сероводорода на выходе из колонки  $C_{n+1}$  и  $C_n$ .

$$\text{ДОЕ} = \frac{1}{m} \cdot C_0 \cdot V_{\text{пр}}, \quad (5.2)$$

где  $V_{\text{пр}}$  – объем раствора до проскока.

Выходные кривые сорбции сероводорода на необогащенной марганцевой руде представлены на рисунке 5.1.

На основании проведенных экспериментов получены значения ПДОЕ и ДОЕ (таблица 40).

Таблица 40 – Результаты проведения сорбции сероводорода на необогащенной марганцевой руде

Температура, К	Давление, Па	Расход на входе в колонку, л/ч	Расход на выходе из колонки, л/ч	ПДОЕ, моль/кг	ДОЕ, моль/кг	Масса руды до сорбции $m^0$ , г	Масса руды после сорбции $m^\infty$ , г
298	735,5	16,8	12,0	0,2187±0,0109	0,1309±0,0065	2,0729	2,7187
298	562,4	19,8	15,6	0,1761±0,0088	0,1806±0,0090	2,1783	3,0556
298	529,2	24,1	16,2	0,2313±0,0116	0,2043±0,0102	2,1167	2,7792
288	545,0	20,3	13,6	0,2890±0,0145	0,2569±0,0128	2,1161	2,8099
288	675,6	21,6	9,6	0,1904±0,0095	0,1554±0,0078	2,1348	3,4515

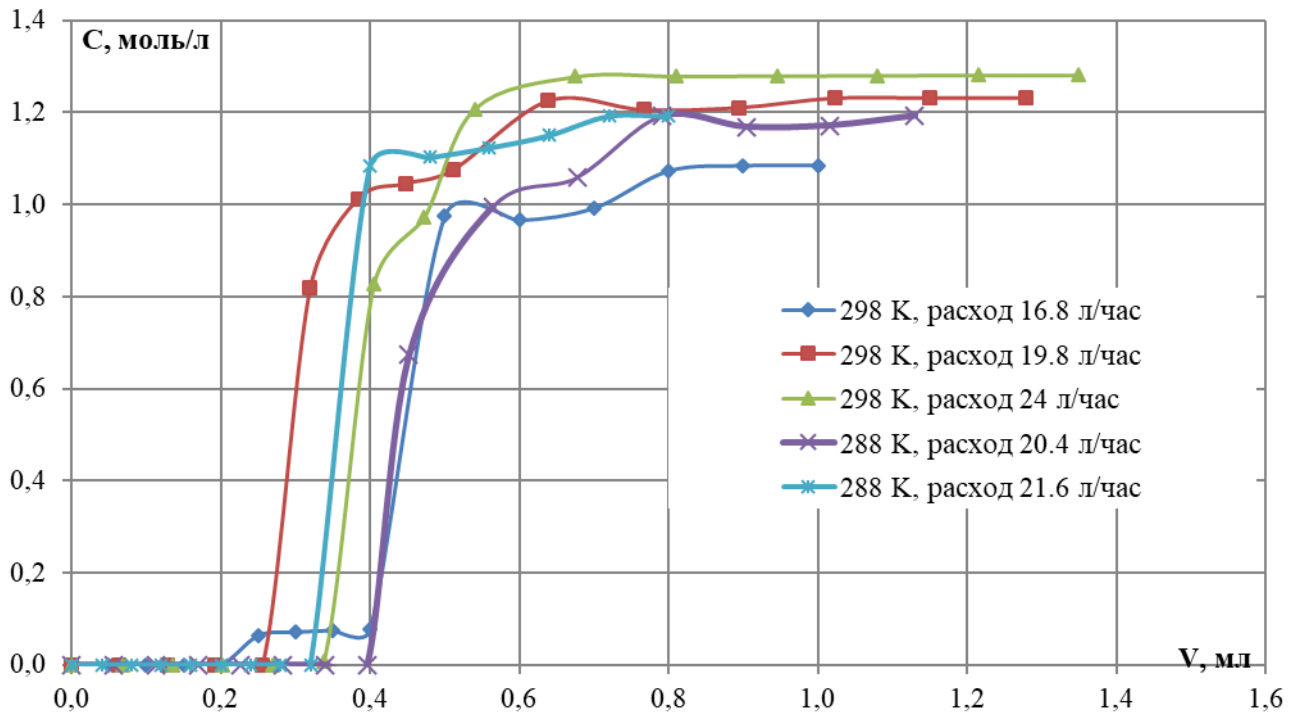


Рисунок 5.1 – Выходные кривые сорбции сероводорода на необогащенной марганцевой руде

Согласно полученным экспериментальным результатам, приведенным в таблице 40, при понижении температуры и увеличении скорости (потока) пропускаемого сероводорода в час значение ПДОЕ возрастает.

Полученные данные по сорбции сероводорода в динамических условиях использовали для технологического расчета адсорбционной установки периодического действия с неподвижным слоем сорбента – необогащенной марганцевой руды, предназначенной для очистки воздуха от сероводорода. Исходные данные для проведения расчета представлены в таблице 41.

Таблица 41 – Исходные параметры для технологического расчета адсорбционной установки периодического действия

Параметр	Значение
Расход газовой смеси, м <sup>3</sup> /ч	240
Температура процесса, °С	25
Давление в системе, Па	530
Начальная концентрация H <sub>2</sub> S, кг/м <sup>3</sup>	1,9·10 <sup>-6</sup>
Удельная поверхность руды, м <sup>2</sup> /г	110
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	631,5

Число адсорберов в установке принимаем равным двум.

Один аппарат предназначен для проведения сорбционного процесса сероводорода, другой – для регенерации руды. В расчетах использованы основные законы массопереноса и учтены такие параметры, как критерий Прандтля  $Pr = 1,16$ ; критерий Рейнольдса  $Re = 14,75$ ; критерий Нуссельта  $Nu = 2,65$ . На основании полученных значений критериев массообмена рассчитаны коэффициент внешней и внутренней диффузии  $0,0344 \text{ м}^2/\text{с}$  и  $0,0003 \text{ м}^2/\text{с}$ , соответственно. Основные технологические параметры установки представлены в таблице 42.

Таблица 42 – Основные технологические параметры адсорбционной установки

Параметр	Значение
Рабочая скорость газа, м/с	0,22
Диаметр аппарат, м	0,6
Высота слоя адсорбента, м	0,5
Общая высота цилиндрической части, м	1,5
Объем $\text{H}_2\text{S}$ , поступающий в адсорбер, кг	314

## **5.2 Материальный баланс процесса поглощения сероводорода, образуемого в процессе придоменной грануляции шлака**

Разработкой открытым способом Улу-Телякского месторождения марганцовистого известняка занимается компания ООО «Башминералресурс» (БМР), являющаяся дочерним предприятием ООО «АТЭК». Балансовые запасы марганцовистого известняка составляют более 8 млн.т, в то время как, согласно прогнозным ресурсам запасы марганцовистого известняка составляют не менее 140 млн.т.

Месторождение марганцовистого известняка находится в регионе с развитой инфраструктурой с высоким спросом на сырье.

Планируется расширение мощностей переработки и ввод погрузочных железнодорожных площадок. Имеется высокий потенциал вовлечения марганцовистого известняка в производство офлюсованных окатышей, железорудного агломерата, а также в получение комплексного марганцевого флюса для выплавки стали.

Марганцовистый известняк применяют в черной металлургии при выпуске стали и чугуна в производстве:

- окатышей;
- агломерата;
- комплексного флюса для ДСП;
- комплексного флюса для конвертеров;
- для промывки доменной печи.

На территории Улу-Телякского месторождения существуют участки залежей «рыхлой» марганцевой руды с содержанием марганца 15-35 %. Несмотря на невысокое содержание марганца, руда можно эффективно использоваться в промышленности в качестве сорбционного материала до проведения технологических операций обогащения и переработки с получением марганцевой продукции.

Учитывая комфортную логистику района размещения металлургического гиганта – компании ПАО Магнитогорский металлургический комбинат и компании ООО «Башминералресурс» соседней республики Башкортостан, производящей открытым способом добычу марганцовистого известняка, металлургический комбинат заинтересован в утилизации сероводорода, образуемого при доменной грануляции шлака, новым сорбционным материалом – железомарганцевой рудой.

В ПАО «ММК» (~ 10 млн т чугуна в год) [41] шлак стекает по желобу в гранулятор, где направленный поток воды обеспечивает охлаждение и дробление жидкого шлака. Парогазовая смесь, образующаяся при воздействии воды на расплавленный шлак, отводится по трубе в атмосферу. Процесс сопровождается образованием сероводорода, сернистого ангидрида и элементарной серы. Полное затвердевание и охлаждение частиц расплавленного шлака происходит при осаждении последних в воду бункера-отстойника, крупные частицы задерживаются решетками. Осажденные гранулы шлака из нижней части колодца перекачиваются шлаковым эрлифтом в сепаратор, откуда самотеком перемещаются в обезвоживатель карусельного типа, в котором отфильтровывается вода через сетчатые днища и выгружается шлак в бункер сушки. Избыток воды и отфильтровываемая из гранулированного шлака вода переливаются в кольцевой

водосборник и сливается обратно в отстойник. Шлак, имеющий температуру около 90 °С выгружается в бункер. Из бункера сушки шлак транспортируется ленточным конвейером в вагоны или на склад. Воздух использованный в эрлифте и после продувки гранулированного шлака удаляется через трубу в атмосферу (рисунок 5.2).

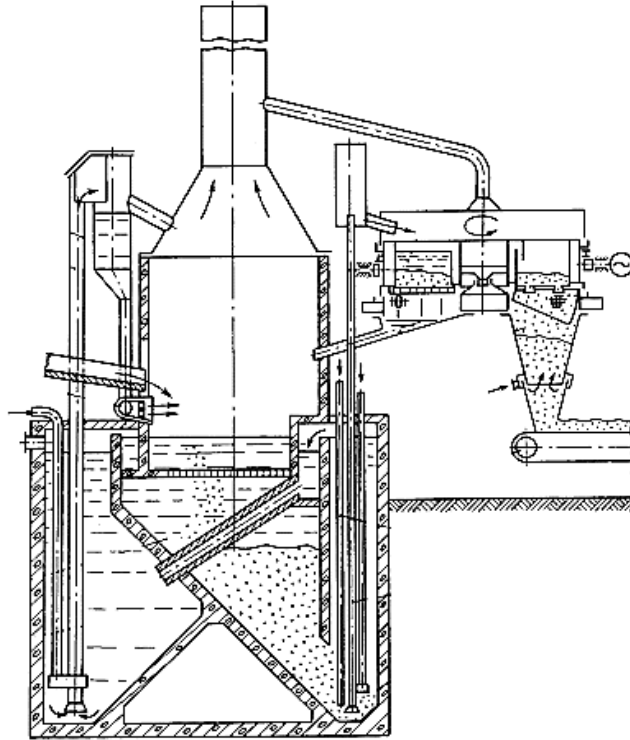


Рисунок 5.2 – Установка припечной грануляции шлака

С целью определения технологических параметров процесса сорбции сероводорода небогащенной железомарганцевой рудой в расчетах материального баланса использованы исходные данные, а именно исходное содержание сероводорода в составе технологических газов:  $1,9 \text{ мг/м}^3 \text{ H}_2\text{S}$ , что превышает в 231 раз значение ПДК в атмосферном воздухе для населенных пунктов, которое составляет значение  $0,008 \text{ мг/м}^3$  [32].

За цикл принимается количество сорбционных стадий с заданным расходом адсорбата, фазовые изменения оксида марганца в котором из-за химической реакции с сероводородом составляют не более 4,5 % от исходного содержания  $\text{MnO}_2$ .

Газовоздушная смесь подвергается сорбционной очистке с использованием необогащенной железомарганцевой руды гранулометрического состава от 1,5 до 2,0 мм.

Расход поступающей в адсорбер газовоздушной смеси составляет  $240 \text{ м}^3/\text{ч}$  или в сутки –  $5760 \text{ м}^3$ . Основываясь на экспериментальных данных возможно обеспечение степени очистки газа от сероводорода до 99,99 %. Химически и фазовый состав исходной руды представлен в главе 3, в масс. %: Mn – 53,66; Al – 7,51; Si – 20,08; Fe – 6,89.

Технологические расчеты представлены в таблице 43.

Таблица 43 – Результаты технологических расчетов процесса очистки газовоздушной смеси, содержащей сероводород, с применением железомарганцевой руды

Наименование параметра	Обозначение параметра	Значение	Единицы измерения
Исходная концентрация сероводорода в газовоздушной смеси	$C(\text{H}_2\text{S})_{\text{исх}}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	кг/м <sup>3</sup>
Количество сероводорода в 1 м <sup>3</sup> , поступающего в адсорбер	$n(\text{H}_2\text{S})_{\text{исх}}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	моль
Полная динамическая емкость марганцевой руды (экспериментальные данные)	ПОЕ( $\text{H}_2\text{S}$ )	0,2187	моль/кг руды
Масса руды необходимая для поглощения 1 м <sup>3</sup> сероводорода	$m(\text{руды})^1$	0,2488	г
Расход газовой смеси, поступающей в адсорбер	$V(\text{H}_2\text{S})^{\text{BX}}$	5760	м <sup>3</sup> /сутки
Количество сероводорода, поступающего в адсорбер за 24 часа	$n(\text{H}_2\text{S})_{24}$	0,3134	моль
Масса руды, необходимая для поглощения сероводорода, в течение 24 часов	$m(\text{руды})_{24}$	1433,07	г
Масса образующейся элементарной серы за 1 цикл	$m(\text{S})^1$	9,92	г
Масса образующейся элементарной серы за 18 циклов	$m(\text{S})^{18}$	178,56	г
Объем концентрированной серной кислоты, необходимой для образования диоксида серы	$V(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{конц}}$	59,56	л
Масса образующегося диоксида серы	$m(\text{SO}_2)$	535,68	г
Объем образующейся серной кислоты из диоксида серы	$V'(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{конц}}$	89,34	л
Объем серной кислоты, получаемой за 18 циклов	$V^{\text{ИТОГ}}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{конц}}$	29,78	л

Материальный баланс окисления сероводорода до элементарной серы на железомарганцевой руде за 1 цикл представлен в таблице 44.

Таблица 44 – Материальный баланс окисления сероводорода до элементарной серы на железомарганцевой руде за 1 цикл

(5.3)	$2\text{MnO}_2$	+	$\text{H}_2\text{S}$	=	$\text{S}$	+	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$
Исх., моль	13,98		0,31		-		-		-
Реакция, моль	- 0,62		- 0,31		+ 0,31		+ 0,31		+ 0,31
Равновесие, моль	13,36		-		0,31		0,31		0,31
m, г (равн.)	1162,32		-		9,92		48,98		5,58

Таким образом, учитывая количество исходного оксида марганца (IV) с долей 80 % активного марганца на поверхности гранул рудного материала, количество циклов использования марганцевой руды до изменения его фазового состава в силу химического превращения, составит 18, что обеспечит абсолютную величину сорбции 5,58 моль сероводорода ( $0,31 \cdot 18 = 5,58$  моль).

Материальный баланс окисления сероводорода до элементарной серы за 18 циклов использования руды представлен в таблице 45.

Таблица 45 – Материальный баланс окисления сероводорода до элементарной серы на железомарганцевой руде за 18 циклов

(5.4)	$2\text{MnO}_2$	+	$\text{H}_2\text{S}$	=	$\text{S}$	+	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$
Исх., моль	13,98		5,58		-		-		-
Реакция, моль	- 11,16		- 5,58		+ 5,58		+ 5,58		+ 5,58
Равновесие, моль	2,82		-		5,58		5,58		5,58
m, г (равн.)	696,54		-		178,56		2220,84		100,44

Полученную элементарную серу на поверхности руды в результате окисления сероводорода за 18 циклов удаляют механическим путем с использованием острого водяного пара, перегретого выше температуры кипения, просушивают и далее обрабатывают раствором концентрированной серной кислоты ( $C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5,34$  моль/л) до получения оксида серы (IV) (таблица 46), который непосредственно используется для синтеза концентрированной серной кислоты по реакции (5.6) (таблица 47).

Таблица 46 – Материальный баланс получения оксида серы (IV)

(5.5)	$\text{S}$	+	$2\text{H}_2\text{SO}_4$	=	$3\text{SO}_2$
Исх., моль	5,58		-		-
Реакция, моль	- 5,58 моль		- 11,16		+ 16,74

## Продолжение таблицы 46

Равновесие, моль	-	-	16,74
m, г (равн.)	-	-	535,68
V, л (израсход.)	-	- 59,56	-

Таблица 47 – Материальный баланс синтеза концентрированной серной кислоты

(5.6)	2SO <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	+	2H <sub>2</sub> O	=	2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Исх., моль	16,74		-		-		-
Реакция, моль	- 16,74		-8,37		-16,74		+ 16,74
Равновесие, моль	-		-		-		16,74
m, г (равн.)	-		267,84		-301,32		-
V, л (израсход.)	-		-		-		89,34

Расход серной кислоты на образование диоксида серы составляет 59,56 л, в то время как объем образующейся концентрированной серной кислоты из диоксида серы – 89,34 л. Таким образом, в результате 18 циклов использования руды и 5,58 моль окисления сероводорода можно получить 30 л концентрированной серной кислоты.

Очищенная от серы железомарганцевая руда далее подвергается сернокислотному выщелачиванию 25 % раствором серной кислоты при температуре 20-85 °С согласно основной технологии, описание которой изложено в [39]. Степень превращения, т.е. переход компонентов в растворенное состояние, при обработке марганцевых руд серной кислотой составляет ~ 82 %.

Состав железомарганцевой руды после проведения процесса сернокислотного окисления включает следующие оксиды – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>. Диоксид кремния не взаимодействует с раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Материальный баланс сернокислотного окисления Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MnO<sub>2</sub> приведен в таблицах 48-51, соответственно.

Таблица 48 – Материальный баланс сернокислотного окисления Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(5.7)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	3H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	=	3H <sub>2</sub> O	+	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Исх., моль	7,97		-		-		-
Реакция, моль	-6,54		-19,61		+19,61		6,54
Равновесие, моль	1,43		-		19,61		6,54
m, г (равн.)	146,37		-		353,00		2235,70
V, л (израсход.)	-		- 42,75		-		-



Таблица 49 – Материальный баланс сернокислотного окисления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 

(5.8)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	+	$3\text{H}_2\text{SO}_4$	=	$3\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Исх., моль	3,53		-		-		-
Реакция, моль	-2,89		-8,67		+8,67		+2,89
Равновесие, моль	0,63		-		8,67		2,89
m, г (равн.)	101,56		-		156,15		1156,65
V, л (израсход.)	-		- 18,91		-		-

Таблица 50 – Материальный баланс сернокислотного окисления  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 

(5.9)	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	+	$3\text{H}_2\text{SO}_4$	=	$3\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$
Исх., моль	5,58		-		-		-
Реакция, моль	-4,58		-13,73		+13,37		+4,58
Равновесие, моль	1,00		-		13,37		4,58
m, г (равн.)	158,70		-		247,08		1821,09
V, л (израсход.)	-		-29,92		-		-

Таблица 51 – Материальный баланс сернокислотного окисления  $\text{MnO}_2$ 

(5.10)	$\text{MnO}_2$	+	$2\text{H}_2\text{SO}_4$	=	$2\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$
Исх., моль	2,82		-		-		-
Реакция, моль	-2,31		-4,62		+4,62		+2,31
Равновесие, моль	0,51		-		4,62		2,31
m, г (равн.)	44,16		-		83,25		571,16
V, л (израсход.)	-		-10,08		-		-

На выщелачивание железомарганцевой руды, используемой для поглощения сероводорода, расходуется 101,67 л 25 % серной кислоты. Смесь после выщелачивания имеет состав, представленный в таблице 52.

Таблица 52 – Состав твердой фазы после выщелачивания раствором серной кислоты железомарганцевой руды, используемой для очистки газовой смеси от сероводорода

Наименование компонентов	m, кг	$\omega$ , %
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2,24	12,67
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	11,57	65,53
$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$	1,82	10,32
$\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$	0,57	3,24
$\text{H}_2\text{O}$	0,84	4,76
$\text{SiO}_2$	0,62	3,49
$\Sigma$ (пульпы)	17,65	100

Технологическая схема очистки газовоздушной смеси от сероводорода с последующей переработкой железомарганцевой руды представлена на рисунке В.1 приложения В.

### **5.3 Экономическая оценка рентабельности технологи очистки газовоздушной смеси, содержащей сероводород, необогащенной железомарганцевой рудой Улу-Телякского месторождения**

Технические решения, разработанные в настоящем исследовании, могут быть реализованы на ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат». Программа развития предприятия в период с 2022 по 2031 представлена в таблице Г.1 приложения Г [20].

Расчет капитальных разовых затрат на внедрение технологического решения по сорбции газовых выбросов переработки доменного шлака железомарганцевыми материалами включает в себя разовые капитальные расходы на покупку оборудования и его установку. По имеющимся данным был произведен расчет затрат на дополнительное потребление электроэнергии, водоснабжение, водоотведение, закупки сырья в период с 2022 по 2031 год по следующим формулам:

$$Z_э = \text{цена (руб./кВт·ч)} \cdot \text{объем электроэнергии (кВт)}, \quad (5.11)$$

$$Z_в = \text{цена (руб./м}^3\text{)} \cdot \text{объем воды на водоснабжение и водоотведение (м}^3\text{)}, \quad (5.12)$$

$$Z_с = \text{цена (руб./т)} \cdot \text{объем сырья (т)}. \quad (5.13)$$

Кроме того, дополнительные издержки пойдут на фонд оплаты труда (ФОТ) рабочего персонала и фонд оплаты труда инженерно-технических работников (ФОТ ИТР), которые рассчитываются по формулам (5.14) и (5.15), соответственно:

$$Z_{\text{ФОТ}} = \text{тарифная ставка (руб./ч)} \cdot \text{время работы (ч)}; \quad (5.14)$$

$$Z_{\text{ФОТ ИТР}} = \text{тарифная ставка (руб./ч)} \cdot \text{время работы (ч)}; \quad (5.15)$$

В таблице Г.2 приложения Г представлена программа развития предприятия ПАО «Среднеуральский медеплавильный завод» в период с 2022 по 2031 год при условии внедрения технологического решения по адсорбции газовых выбросов переработки доменного шлака.

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 прочие расходы на оплату штрафов за нарушение экологических норм и увеличит прибыль от реализации серной кислоты.

Разница чистой прибыли после и до внедрения проекта рассчитывается по формуле денежного потока CF (5.16):

$$CF = CF_2 - CF_1, \quad (5.16)$$

где  $CF_2$  – денежные средства после внедрения проекта;

$CF_1$  – денежные средства до внедрения проекта.

Уменьшение денежного потока связано с ростом цен на сырье, электроэнергию, водоснабжение и т.д.

В раздел инвестиций включены первоначальные затраты на закупку оборудования и его установки.

Для определения стоимости денег к текущему периоду рассчитывается коэффициент дисконтирования, который уменьшается из-за инфляции, рисков и других факторов.

Для определения момента, когда выгода превысит первоначальные инвестиции, рассчитывается сальдо. Это произойдет через 5 лет и 6 месяцев (таблица Г.3 приложения Г).

### **5.3.1 Эффекты, получаемые от внедрения проекта сорбционной очистки сероводородсодержащих газов в процессе придоменной грануляции шлаков**

В первую очередь, в блок выручки предприятия входит реализуемая после процессов сорбции сероводородсодержащих газов руда. Получаемая серная кислота сбывается на самом предприятии ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат». В себестоимость входит дополнительно затрачиваемая электроэнергия, затраты на водоснабжение и водоотведение за год. Дополнительно к себестоимости относятся затраты на потребляемую в год руду,

затраты на оплату работы управленческого персонала и рабочего, который будет обслуживать установку, коммерческие расходы на реализацию серной кислоты и руды. В прочие расходы включены штрафы, неустойки и др..

Большую часть затрат предприятия включают штрафы за превышение норм выбросов, оказывающих негативное влияние на окружающую среду и дополнительные штрафы за повторные нарушения. Улучшенные экологические показатели, после внедрения проекта сорбционной очистки сероводородсодержащих газов в процессе придоменной грануляции шлаков позволят освободиться от дополнительных расходов на оплату штрафов за превышение норм выбросов.

#### **5.4 Выводы по главе 5**

На основе результатов сорбции в динамических условиях рассчитали технологические параметры адсорбционной установки периодического действия с неподвижным слоем сорбента. За исходные параметры технологического расчета установки приняты: заданный расход газовой смеси, м<sup>3</sup>/ч, температура и давление в реакционной системе, начальная концентрация сероводорода, удельная поверхность адсорбата и его насыпная плотность. Один аппарат установки предназначен для проведения сорбционного процесса сероводорода, другой – для регенерации руды.

Основные технологические параметры сорбционной установки составили следующие значения: рабочая скорость газа 0,22 м/с; диаметр аппарат 0,6 м; высота слоя адсорбента 0,5 м; высота цилиндрической части 1,5 м; объем сероводорода, поступающего в адсорбер 314 кг.

Выполнен материальный баланс процесса поглощения сероводорода, образуемого в процессе придоменной грануляции шлака железомарганцевой рудой Улу-Телякского месторождения, добываемой открытым способом компанией ООО «Башминералресурс».

Проведена экономическая оценка рентабельности технологии очистки газовой смеси, содержащей сероводород. 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 прочие расходы на оплату штрафов за нарушение экологических норм и увеличит прибыль от реализации серной кислоты. Технические решения, разработанные в настоящем исследовании, могут быть реализованы на ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат».

## 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  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в процессе газоочистки 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  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , отсутствующая в исходных образцах. На основании анализа продуктов сорбционного поглощения  $\text{H}_2\text{S}$  процесс выражен химической реакцией.

3. Марганцевая руда характеризуется более высоким значением предельной емкости по сравнению с оксидами  $\text{MnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$ , что объясняется наличием в ней кристаллических и аморфных гидратированных фаз  $\text{SiO}_2$ , индифферентных к окислению  $\text{H}_2\text{S}$ , но обеспечивающих физическую сорбцию.

4. Рассчитаны значения энтропии и энтальпии  $\Delta H^0_{(253-298)}$  сорбции  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{MnO}_2$   $-3,65 \pm 0,18$  кДж/моль процесса, удовлетворительно совпадающие с экспериментальными тепловыми эффектами поглощения  $\text{H}_2\text{S}$ .

5. Выявлены кинетические особенности процесса сорбции  $\text{H}_2\text{S}$ , а именно каталитический эффект, обеспечиваемый присутствием в железомарганцевых образцах  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Рассчитаны значения энергии активации сорбции  $\text{H}_2\text{S}$  образцами

руды и модельными образцами, имитирующими состав руды, но не содержащими  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

6. Математическое описание хемосорбционного процесса, учитывающее сопряженные стадии сорбции и десорбции всех участников реакции окисления  $\text{H}_2\text{S}$ , 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  $\text{H}_2\text{S}$ , 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 металлургический комбинат».

11. Использование железомарганцевых материалов с окислительной функцией перспективно в процессе утилизации сернистосодержащих газов. Конечной целью технологии конверсии  $\text{SO}_2$  является получение металлургического продукта – сульфата марганца.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. АЗКиОС. Каталог катализаторов, адсорбентов, носителей, осушителей, цеолитов. – Ангарск : сайт. – URL: <https://ur.u1lib.org/book/3175555/734290> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
2. Анализатор удельной поверхности и пористости Quantachrome Nova1200e : сайт. – URL: <https://www.fnmaterials.com/quantachrome-nova1200e> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
3. Анисуззаман, Д. К. Динамическое моделирование адсорбции сероводорода в колонне с насадкой из активированного угля / Д. К. Анисуззаман, К. Г. Джозеф, С. Абанг, В. К. Тай // Журнал прикладных наук. – 2014. – Т. 14 – С. 3294-3299.
4. Ахмедьянова, З. И. Снижение выбросов сероводорода при грануляции доменных шлаков / З.И. Ахмедьянова, О. Б. Боброва, Т. Б. Понамарева // Научно-методический журнал концепт. – 2016. – Т. 11. – С. 1646-1650.
5. Батурин, Г. Н. Преобразование минерального состава железомарганцевых корок под воздействием сероводорода / Г. Н. Батурин, В. Т. Дубинчук, И. О. Крылов // Литология и полезные ископаемые. – 2010. – № 5. С. 451–460.
6. Батурин, Г. Н. Элементный состав железомарганцевых конкреций Черного моря / Г. Н. Батурин // Океанология. – 2010. – Т. 50, № 1. – С. 89–98.
7. **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.
8. Большина, Е. П. Экология металлургического производства: Курс лекций / Е. П. Большина // – Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС». – 2012. – С. 155.
9. Вячеславов, А. С. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов / Вячеславов А. С., Ефремова М. // М.: МГУ. – 2011. – С. 65.



10. Газовый хроматограф Trace GC Ultra : сайт. – URL: <http://chromatography.narod.ru/equipment/tracegc.html> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
11. Дехтярь, И. А. Экологические аспекты производства чугуна / И. А. Дехтярь, С. А. Онищенко // *Металлургия XXI столетия глазами молодых. Сборник докладов V международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов.* – 2019. – С. 353-356.
12. Журавский, С. В. Окислительная сорбция сероводорода на модифицированных активных углях / Журавский С. В., Каленюк А. А., Картель Н. Т., Тарасенко Ю. А., Зайцев Ю. П., Иваненко И. Н. // *Поверхность.* –2014. – Вып. – 6(21). – С. 68–82.
13. Зарубина, Н. В. Определение элементного состава стандартных образцов железомарганцевых образований методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Зарубина Н. В., Блохин М. Г., Михайлик П. Е., Сегренев А. С. // *Стандартные образцы.* – 2014. – № 3. – С. 33–43.
14. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники: моногр. / Н. В. Кельцев // М.: Химия. – 1984. – 592 с.
15. Куликов, И. С. Раскисление металлов. / И. С. Куликов // М.: *Металлургия.* – 1975. – 504 с.
16. Луговская, И. Г. Особенности вещественного состава и физико-химических свойств природных марганцевых образований, пригодных для использования в качестве сорбентов очистки газовых выбросов / Луговская И. Г., Якушина О. А., Епихин А. Н., Хозяинов М. С. // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал).* – 2014. – № 4. – С. 279–283.
17. Минеев, Г. Г. Теория металлургических процессов: учебник для вузов / Г. Г. Минеев // Иркутск: Изд. ИрГТУ. – 2010. – 496 с. 18.
18. Осипов А. С. Кинетические исследования сорбции сероводорода на железомарганцевых материалах / Осипов А. С., Черемисина О. В., Пономарева М. А., **Болотов В. А.** // *X Межвузовская конференция-конкурс научных работ*

студентов «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А.А. Яковкина. – 2021. – № 3 – С. 125–128.

19. Осипов А. С. Кинетические исследования сорбции сероводорода на железомарганцевой руде / Осипов А. С., Черемисина О. В., **Болотов В. А.**, Пономарева М. А. // II Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых. Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД. – 2021. – № 3 – С. 92–96.

20. ПАО Магнитогорский металлургический комбинат: бухгалтерская отчетность и финансовый анализ : сайт. – URL: [https://www.audit-it.ru/buh\\_otchet/7414003633\\_pao-magnitogorskiy-metallurgicheskiy-kombinat](https://www.audit-it.ru/buh_otchet/7414003633_pao-magnitogorskiy-metallurgicheskiy-kombinat) (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

21. Парпиев, Д. Б. Решение проблемы выбросов сероводорода при охлаждении водой шлака доменного производства путем добавления гидрокарбоната натрия / Д. Б. Парпиев, О. С. Тургунбоев, В. А. Скляр, : сайт. – URL:

[https://alleyscience.ru/domains\\_data/files/16January2019/RESHENIE%20PROBLEMY%20VYBROSOV%20SEROVODORODA%20PRI%20OHLAZH%DENII%20VODOY%20SHLAKA%20DOMENNOGO%20PROIZVODSTVA%20PUTEM%20DOBAVLENIYa%20GIDROKARBONATA.pdf](https://alleyscience.ru/domains_data/files/16January2019/RESHENIE%20PROBLEMY%20VYBROSOV%20SEROVODORODA%20PRI%20OHLAZH%DENII%20VODOY%20SHLAKA%20DOMENNOGO%20PROIZVODSTVA%20PUTEM%20DOBAVLENIYa%20GIDROKARBONATA.pdf) (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

22. Патент № SU 1 468 596 A1 Советский патент, МПК В03В7/00 Способ обогащения марганцевых руд : № SU1468596A1 : заявлено 17.02.1987 : опубликовано 30.03.1989 / Петров А. В., Овчарук А. Н., Кривенко В. В., Арсентьев В. А., Гасик М. И., Ивченко К. Д., Тарасенко В. Л., Кузнецова А. А., Рогачев И. П., Мироненко П. Ф., Грищенко С. Г.; заявитель Научно-исследовательский и проектный институт по обогащению и агломерации руд черных металлов «Механобрчермет» и Днепропетровский металлургический институт им. Л.И. Брежнева. – 6 с. : ил.

23. Патент № 1773459 Союз Советских Социалистических Республик В01D 53/90(2006.01), В01D 53/52(2006.01), 01В 17/04 Способ очистки газа от

сероводорода : № 1773459 : заявлено 20.11.1989 : опубликовано 07.11.1992 / Сорокин В. Н., Новиков С. Г., Сасковец В. В., Наганов А. В., Белов И. А.; заявитель ИЯЭ АН БССР. – 4 с. : ил.

24. Патент № 2237520С1 Российская Федерация, МПК В03В5/10 Способ переработки марганецсодержащего сырья: № RU2237520С1 : заявлено 10.10.2004 : опубликовано 25.02.2003 / Павлов А. И., Сорокин И. А., Шишов С. В., Морозов Ю. П., Афанасьев А. И., Григорьев А. Н.; заявитель закрытое акционерное общество "Научно-производственное предприятие "Техномет". – 5 с. : ил.

25. Патент № 2381832 Российская Федерация, МПК В01J 20/06. Твердый сорбент сероводорода на основе оксидных соединений марганца : № 2009101408/15, 2009.01.20 : заявлено 20.01.2009 : опубликовано 20.02.2010 / Епихин А.Н., Сучков С. И., Сомов А. А., Крылов И. О., Луговская И. Г.; заявитель Открытое акционерное общество "Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени теплотехнический научно-исследовательский институт". – 5 с. : ил.

26. Патент № 2414298 С2, 20.03.2011. RU 2381832 С1, 20.02.2010 . SU 1836312 А3, 23.08.1993. RU 2160630 С2, 20.12.2000 . WO 2000016895 А1, 30.03.2000. Адсорбент для очистки газа от сероводорода : № 2013150977/05 : заявлено 18.11.2013 : опубликовано 10.06.2015 / Новикова Е. В.; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Грин Солюшен". – 7 с. : ил.

27. Патент № 2539885 С1 Российская Федерация, МПК С22В 47/00, С22В 1/02, С22В 3/04. Способ комплексной переработки карбонатно-оксидных марганцевых руд : № 2013156752/02 : заявл. 20.12.2013 : опубл. 27.01.2015 / Фарбер И. А., Мурадов Г. С., Лосев Ю. Н. заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Асирис-М".

28. Патент № 2697681С1 Российская Федерация, МПК С22С33/04 F27В17/00 Способ переработки марганецсодержащего сырья: № RU2697681С1 : заявлено 10.10.2018 : опубликовано 16.08.2019 / Дашевский В. Я., Леонтьев Л. И., Жучков В. И., Полулях Л. А., Александров А. А., Травянов А. Я., Макеев Д. Б., Торохов Г. В., Петелин А. Л.; заявитель Федеральное государственное автономное

образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU). – 7 с. : ил.

29. 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 / Черемисина О. В., Пономарева М. А., **Болотов В. А.**, Баландинский Д. А.; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». – 7 с. : ил.

30. Патент № 625753 СССР, МПК В01D 53/02. Поглотитель для очистки газов от сероводорода : № 2307367/23-26 : заявлено 04.01.1976 : опубликовано 30.09.201978 / Бахтадзе В. Ш., Николайшвили Д. Н., Кервалишвили З. Я., Мехрадзе Д. В.; заявитель ИНХиЭ АН Грузинской ССР. – 4 с. : ил.

31. Подгородецкий, Г. С. Способ дефосфорации марганцевых руд и концентратов / Подгородецкий Г. С., Дашевский В. Я., Петелин А. Л., Александров А. А., Полулях Л. А., Губанов В. И., Макеев Д. Б., Юсфин Ю. С., Леонтьев Л. И. : сайт. – URL: <https://findpatent.ru/patent/259/2594997.html> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

32. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений : сайт. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/556185926> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

33. Проектирование доменных цехов: устройство и оборудование литейных дворов, разливка чугуна и переработка шлаков – Припечная грануляция : сайт. – URL: <http://mashmex.ru/metallurgi/121-razlivka-chuguna.html?start=10> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

34. Рамазанова, Е. Ю. Практикум по экологическим проблемам металлургического производства : учеб. пособие / Рамазанова Е. Ю., Черняк О. В. // Алчевск : ГОУ ВО ЛНР «ДонГТИ». – 2020. – С. 205.

35. Рентгеновский дифрактометр MAXima\_X XRD-7000 : сайт. – URL: <https://www.element-msc.ru/sitefiles/Items/c141-e006b-xrd-7000.pdf> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

36. Руководство по охране окружающей среды, здоровья и труда для металлургических комбинатов : сайт. – URL: <https://docplayer.com/36571031-Rukovodstvo-po-ohrane-okruzhayushchey-sredy-zdorovya-i-truda-dlya-vyplavki-i-rafinirovaniya-cvetnyh-metallov.html> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

37. Свиридова, Т. В. Ресурсосберегающая технология переработки шлака сталеплавильного производства / Свиридова Т. В., Боброва О. Б., Ильина О. Ю. // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. – 2017. – № 39. – С. 206-211.

38. Сенник, А. И. Образование выбросов сероводорода при внепечной грануляции доменных шлаков / Сенник А. И., Милюков С. В., Прошкина О. Б. // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. – 2008. – № 3. – С. 75–79.

39. Типы ферросплавных печей : сайт. – URL: [https://studopedia.su/5\\_37770\\_rudovosstanovitelnie-pechi.html](https://studopedia.su/5_37770_rudovosstanovitelnie-pechi.html) (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

40. Сиргетаева, Г. Е. Разработка и исследование технологии обжигмагнитной переработки железомарганцевой руды Западный Камыс : специальность 6D070900 «Металлургия» : диссертация на соискание ученой степени доктора философии (PhD) Сиргетаева Гульжан Ермековна; Карагандинский государственный технический университет. – Караганды, 2016. – 118 с. – Библиогр.: с 97-103. Текст : непосредственный.

41. Снижение выбросов сероводорода при грануляции доменных шлаков : сайт. – URL: <https://e-koncept.ru/2016/86351.htm> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

42. Соколова, В. Н. Химико-металлургические технологии переработки марганцевого сырья различного минерального типа с получением высококачественной продукции / Соколова В. Н., Лосев Ю. Н., Ануфриева С. И.,

Тигунов Л. П. // Горный информационно-аналитический бюллетень. № S15. – 2009. – С. 333-350.

43. Сорокин, Ю. В. Экологические и технологические аспекты переработки сталеплавильных шлаков / Сорокин Ю. В., Демин Б. Л. // ОАО «Черметинформация». Бюл. «Черная металлургия». – 2003. – № 3. – С. 75–79.

44. Строков, А. А. Исследование очистки от сероводорода с помощью минеральных хемосорбентов генераторного газа, сжигаемого в энергетических парогазовых установках с газификацией углей : специальность 05.14.14 «Тепловые электрические станции, их энергетические системы и агрегаты» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук Строков Андрей Александрович; ОАО «Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени Теплотехнический научно-исследовательский институт». – Москва, 2015. – 174 с. – Библиогр.: с 166-174. Текст : непосредственный.

45. Строков А. А. Повышение эффективности парогазовых установок с газификацией углей за счёт высокотемпературной сероочистки генераторного газа с применением природного хемосорбента / Строков А. А., Епихин А. Н., Тимашков К. В., Крылов И. О. // Энергетика и машиностроение. – 2016. – № 6. – С. 22–27.

46. Теляков, Н. М. Теория и практика извлечения благородных металлов при комплексной переработке руд с применением сегрегационного и сульфатизирующего обжигов / Н. М. Теляков // СПб.: СПбГИ – 2000.- С. 60.

47. Термоанализатор SDT Q600 : сайт. URL: <https://specord.ru/thermoanalizer-derivatografy/thermoanalizator-sdt-q600> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

48. Фесенко, Л. Н. Методы удаления сероводорода из производственных сточных вод и пути их развития / Фесенко Л. Н., Черкасов А. Ю., Игнатенко С. И. // Вода Magazine – 2016. – №2 С. 22-29.

49. Физико-химические основы газоулавливания. 03.06.2015. : сайт. URL: <http://metal-archive.ru/osnovy-metallurgii/2069-fiziko-himicheskie->

osnovygazoulavlivaniya.htm (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

50. Филоненко, А. В. Анализ современных технологий переработки шлаков доменного производства / А. В. Филоненко // Экология и промышленность – 2018. – №3 – С. 91-104.

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

52. Черемисина, О. В. Технологические аспекты защиты гидросферы от ионов тяжелых металлов в зоне влияния объектов цветной металлургии / О. В. Черемисина // Записки горного института. – 2013. – Т. 203. – С. 116–119.

53. Черемисина, О. В. Утилизация технологических газов перспективными сорбционными материалами / Черемисина О. В., Пономарёва М. А., **Болотов В. А.** // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2020. -Т. 20, № 2. - С. 93-100.

54. Черепанов, К. А. Утилизация вторичных материальных ресурсов в металлургии / Черепанов К. А., Черныш Г. И., Динельт В. М., Сухарев Ю. И. // М.: Металлургия. – 2014. – С. 224.

55. Экономика России, цифры и факты. Часть 8. Металлургия. 30.06.2015. : сайт. URL: <https://utmagazine.ru/posts/10561-ekonomikarossii-cifry-i-fakty-chast-8-metallurgiy> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

56. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр Epsilon 3. : сайт. URL: <http://www.rusnanonet.ru/nns/82473/equipment/?page=82715> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

57. Abbas, H. Recycling of zinc–carbon spent batteries: I. Production of manganese and zinc as sulfates / Abbas H., Askar M. A., Abd-Elaziz E. M. // Egyptian Journal of Chemistry – 1999 – 42 (4) – 361–373.

58. Abdelnaby, M. M. A Novel Porous Organic Polymer for the Concurrent and Selective Removal of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide from Natural Gas Streams. / Abdelnaby M. M., Cordova K. E., Abdulazeez I., Alloush A. M., Al-Maythalony B. A., Mankour Y., Alhooshani K., Saleh T. A., and Al Hamouz O. C. S. // ACS Applied Materials & Interfaces. ACS Appl. Mater. Interfaces – 2020 – 12, 42 – P. 47984–47992.
59. Ali, A. Flexible Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub> MOF Membranes for Gas Sensing Application at Room Temperature (2022) / Ali A., Altakroori H. H. D., Greish Y. E., Alzamly A., Siddig L. A., Qamhieh N., Mahmoud S.T. // Nanomaterials – 2022 – 12 (6) – P. 91.
60. Aliabad, H. Z. Removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S using Aqueous Alkanolamine Solutions / Aliabad H. Z., Mirzaei S. // World Academy of Science, Engineering and Technology – 2009 – P. 194-203.
61. Alias, A. B. Modelling of Adsorption Kinetic and Equilibrium Isotherms of Hydrogen Sulfide onto Hydrogel Biochar Adsorbent / Alias A. B., Hamzah M. A. A., Meri N. H., Yasin N. M. F. M., Rashid Z. A., Ghani W. A. W. A. K. // International Journal of Engineering & Technology – 2018 – Vol 7 – №4.18 – P. 369-375.
62. Andrew, T. Process of obtaining manganese values from ores containing them : сайт. URL: <https://patents.google.com/patent/US2176776> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
63. Baba, A. A. Hydrometallurgical Processing of Manganese Ores: A Review / Baba A. A., Lateef I., Folahan A. A., Rafiu B. B., Malay K. G., Abdul R. S., Sangita R. P., Olushola S. A., Ismail O. F. // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering – 2014 – Vol.2 – No.3.
64. Bagreev, A. On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air on Catalytic Carbonaceous Adsorbents. / Bagreev A., Bandosz T. J. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2005 – 44 – P. 530–538.
65. Bak, C. Removal of sulfur compounds and siloxanes by physical and chemical sorption / Bak C., Lim C.-J., Lee J.-G. et al. // Separation and Purification Technology. - 2019. - Vol. 209. - P. 542-549.



66. Bazhko, O. Application of Redox Titration Techniques for Analysis of Hydrometallurgical Solution, South Africa. / O. Bazhko // Hydrometallurgy Conference – 2009. – P. 457-463.
67. Belmabkhout, Y. Amine-Bearing Mesoporous Silica for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Removal from Natural Gas and Biogas. / Belmabkhout Y., De Weireld G., Sayari A. // Langmuir 2009. – 25 – P. 13275–13278.
68. **Bolotov V. A.** Kinetics of the process of sorption of hydrogen sulfide on ferromanganese material / **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. Saint Petersburg, – 2021. – P. 200.
69. **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. – Vol. 836. – P. 13-18.
70. **Bolotov V. A.** Sorption purification of process gases of metallurgical production from sulfur components / **V. A. Bolotov** // 59th Scientific Conference of Students and Young Scientists, AGH, Poland, Krakow – 2018. – P. 94.
71. Bouzaza, A. Adsorption–oxidation of hydrogen sulfide on activated carbon fibers: effect of the composition and the relative humidity of the gas phase. / Bouzaza A., Laplanche A., Marsteau S. // Chemosphere – 2004. – 54(4) – P. 0–488.
72. Brantley, F. E. Process for manganese recovery from leach solutions. US Patent No. 3397130 : сайт. URL: <https://patents.google.com/patent/US3397130A/en> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
73. Canterford, J. H. Sulphuric Acid Leaching of Cobalt Bearing Manganese Wad. / J. H. Canterford // Hydrometallurgy – 1985. – Volume 14 – Issue 1 – P. 35-46.
74. Catalytic reforming process with sulfur removal : сайт. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/patent/US4225417> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

75. 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. – Vol. 11, – №1, – P. 1-12.
76. 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.
77. 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.
78. Chiang, H. L. Adsorption Kinetic Characteristics of H<sub>2</sub>S on Activated Carbon. / Chiang H. L., Tsai J. H., Chang G. M. et al. // *Adsorption* – 2002. – 8 – P. 325–340.
79. Cooper, H.S. Recovery of manganese from metallurgical by-products by chlorination. US Patent No. 2877110 : сайт. URL: <https://patents.google.com/patent/US2877110A/en> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
80. Corathers, L. A. Geological Survey (USGS) Minerals Yearbook: Manganese 2004 : сайт. URL: <http://minerals.usgs.gov> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
81. Das, P. K. Studies on reduction of manganese dioxide by (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in ammoniacal medium. / Das P. K., Anand S., Das R. P. // *Hydrometallurgy* – 1998. – 50 (1) – P. 39–49.
82. Das, S. C.. Extraction of manganese from low-grade manganese ores by ferrous sulfate leaching. / Das S. C., Sahoo P. K., Rao P. K. // *Hydrometallurgy* – 1982. – 8(1) – P. 35–47.
83. De Oliveira, L. H. Adsorption of Hydrogen Sulfide, Carbon Dioxide, Methane, and Their Mixtures on Activated Carbon / De Oliveira L. H., Meneguim J. G., Pereira M. V., do Nascimento J. F., Arroyo P. A. // *Chem. Eng. Commun* – 2019. – 206 – P. 1544–1564.

84. Dundua, R. Manganese recovery from residual slimes in the electrochemical manufacture of manganese dioxide. / Dundua R., Agniashvili G. // *Izvestiya Akademii Nauk Gruzii, Seriya Khimicheskaya* – 1999. – 25 – P. 151–154.
85. Fan, H. A comparative study of the effect of clay binders on iron oxide sorbent in the high-temperature removal of hydrogen sulfide. / Fan H., Shangguan J., Liang L.-T., Li C.-H., Lin J.-Y. // *Process Safety and Environmental Protection* – 2013. – 91(3) – P. 235–243.
86. Foo, K. Y. Insights into the modeling of adsorption isotherm system / Foo K. Y., Hameed B. H. // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – V. 156–P.2-10.
87. Freitas, L. R. Sulfation of carajas manganese ore with gaseous SO<sub>2</sub>. / Freitas L. R., Amaral J. C., Mendonca C. F. // *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C - Mineral Processing and Extractive Metallurgy* – 1993. – 102 – P. 130–131.
88. Georgiadis, A. G. Adsorption of Hydrogen Sulfide at Low Temperatures Using an Industrial Molecular Sieve: An Experimental and Theoretical Study / Georgiadis A. G., Charisiou N. D., Gaber S., Polychronopoulou K., Yentekakis I. V., Goula M. A. // *ACS Omega* – 2021. – 6, 23 – P. 14774–14787.
89. Grammelis, P. Solid fuel types for energy generation / Grammelis P., Margaritis N., Karampinis E. // *Fuel Flexible Energy Generation* – 2016. – P. 29–58.
90. Gregurek, D. Metallurgy: Energy and Environmental Issues / Gregurek D., Peng Z., Mackey P. J., Wenzl C. // *JOM* – 2015 – Vol. 67 – P. 1064–1065.
91. Habashi, F. Clean Technology in the Metallurgical Industry / F. Habashi // *Chemistry for Sustainable Development* – 2004. – Vol.12 – P. 93–98.
92. Habashi, F. Textbook of Pyrometallurgy / F. Habashi// *Metallurgie Extractive Quebec* – 2002. – P. 240.
93. Habeeb, O. A. Kinetic, isotherm and equilibrium study of adsorption capacity of hydrogen sulfide-wastewater system using modified eggshells. / Habeeb O. A., Ramesh K., Ali G. A. M., Yunus R. M., Olalere O. A. // *IIUM Engineering Journal*, – 2017 – 18(1) – P. 13–25.

94. Haghshenas, D. F. Leaching Recovery of Zinc, Cobalt and Manganese from Zinc Purification Residue. / Haghshenas D. F., Darvishi D., Shabesnari Z. M. // IJE Transaction B – 2007 – 20 – P. 133-140.
95. Han, X. Study on removal of gaseous hydrogen sulfide based on macroalgae biochars. / Han X., Chen H., Liu Y., Pan J. // Journal of Natural Gas Science and Engineering – 2020 – 73 – 103068.
96. Hariprasad, D. Mn Recovery from Medium Grade Ore Using Waste Cellulosic Reductant. / Hariprasad D., Dash B., Ghosh M. K., Anand S. // Indian Journal of Chemical Technology – 2009 – 16 – 322-327.
97. Holappa, L. Owards sustainability in ferroalloy production / Holappa L., Afr J. S. // Inst. Min. Metall – 110 – P. 703.
98. Hong, Y.S. Deactivation Kinetics Model of H<sub>2</sub>S Removal over Mesoporous LaFeO<sub>3</sub>/MCM-41 Sorbent during Hot Coal Gas Desulfurization / Hong Y. S., Zhang Z. F., Cai Z. P., Zhao X. H., Liu B. S. // Energy Fuels. – 2014. – Vol. 28, – № 9, – P. 6012-6018.
99. Howe, P. D. Manganese and Its Compound: Environmental Aspect; Monks Wood, United Kingdom / Howe P. D., Malcolm H. M., Dobson S. // Concise International Chemical Assessment – 2004. – Document 63.
100. Imranul, I. L. Insights into modeling adsorption equilibria of single and multicomponent systems of organic and water vapors / Imranul I. L., Zaher H. // Separation and Purification Technology – 2020. – 241 – 116681.
101. Izhar, T. N. T. Adsorption of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) from municipal solid waste by using biochars / Izhar T. N. T., Kee G. Z., Saad F. N. M., Rahim S. Z. A., Zakarya I. A., Besom M. R. C., Ibad M., Syafiuddin A. // Biointerface Research in Applied Chemistry – 2022. – 12 (6) – P. 8057-8069.
102. Kadirova, Z. C. Adsorption and photodegradation of methylene blue by iron oxide impregnated on granular activated carbons in an oxalate solution. / Kadirova Z. C., Katsumata K., Isobec T., Matsushita N., Nakajima A., Okadab K. // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 284, – P. 2-79.

103. Kailasa, S. K. Recent progress on solution and materials chemistry for the removal of hydrogen sulfide from various gas plants. / Kailasa, S. K., Koduru J. R., Vikrant K.T., Yiu F., Singhal R. K., Hussain C. M., Kim K. // *Journal of Molecular Liquids* – 2019. – P. 1-56

104. Kaneko, T. Improvement of Mn yield in less slag blowing at Bof by use of sintered manganese ore. / Kaneko T., Matsuzaki T., Kugimiya T., Ide K., Kumakura M., Kasama A. // *Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan* – 1993. – 79 (8) – P. 941–947.

105. Kasimov, A. M. Roasting and leaching of manganese-containing slag. SU Patent No. 1581762 : сайт. URL: [https://www.academia.edu/21671943/Manganese\\_metallurgy\\_review\\_Part\\_I\\_Leaching\\_of\\_ores\\_secondary\\_materials\\_and\\_recovery\\_of\\_electrolytic\\_chemical\\_manganese\\_dioxide](https://www.academia.edu/21671943/Manganese_metallurgy_review_Part_I_Leaching_of_ores_secondary_materials_and_recovery_of_electrolytic_chemical_manganese_dioxide) (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

106. Kero, I. T Airborne Emissions from Mn Ferroalloy Production / Kero I. T., Eidem P. A., Indresand Y. M. H., Aarhaug T. A., Grådahl S. // *JOM* – 2019. – volume 71 – P. 349–365.

107. Kohga, T. Recovering iron, manganese, copper, cobalt, and high-purity nickel from sea nodules. / Kohga T., Imamura M., Takahashi J., Tanaka N., Nishizawa T. // *JOM (USA)* – 1995. – 47 (12) – 40–43.

108. Kovshov, S. V. Treatment of agricultural wastes with biogas–vermitechnology / Kovshov S. V., Skamyin A. N. // *Environmental Earth Sciences*. – 2017. – Vol. 76 – № 19 – P. 660.

109. Lanča, M. Gas sorption in polymers of intrinsic microporosity: The difference between solubility coefficients determined via time-lag and direct sorption experiments / Lanča M., Pilnáčeka K., Masonc C. R., Buddc P. M., Rogand Y., Malpass-Evansd R., Cartad M., Comesaña B., Neil G., Mc. Keownd B., Jansenb J. C., Vopičkaa O., Friessa K. // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 570-571. – P. 522-536.

110. Lanzerstorfer, C. Emissions and Removal of Gaseous Pollutants from the Top-gas of a Blast Furnace / Lanzerstorfer C., Preitschopf W., Neuhold R. , Feilmayr C. // ISIJ International. – 2019. – 59(3) – P. 590–595.

111. Lau, L. C. Adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic and breakthrough curve models of H<sub>2</sub>S removal using CeO<sub>2</sub>/NaOH/PSAC. / Lau L. C., N. M. MohamadNor, Lee K., et al. // Int J Petrochem Sci Eng. – 2016. – 1(2) – P. 36-44.

112. Lebedev, A. B. Sintered Sorbent Utilization for H<sub>2</sub>S Removal from Industrial Flue Gas in the Process of Smelter Slag Granulation. / Lebedev A. B., Utkov V. A., & Khalifa A. A. // Journal of Mining Institute – 2019. – 237 – P. 292.

113. Lee, W. Y. Simultaneous Removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from Biogas by Blending Amine Absorbents: A Performance Comparison Study / Lee W. Y., Park S. Y., Lee K. B., Nam S. C. // Energy Fuels – 2020. – 34 – P. 1992–2000.

114. Li, W. Experimental Study and Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production through a Two-Step Chemical Regenerative Coal Gasification / Li W., He S., Li S. // Applied Sciences – 2019. – Vol.9 – P. 3035.

115. Liang, S. Low-temperature highly efficient and selective removal of H<sub>2</sub>S over 3D Zn-Cu based materials in anaerobic environment. / Liang S., Peng B., Liu S., Zhang W., Guo M., Cheng F., Zhang M. // Environmental Science & Technology – 2020. – 54 – P. 5964–5972,

116. Liew, F. C. Publication on Pyrometallurgy versus Hydrometallurgy. Engineering Department, TES-AMM, Singapore 2008 : сайт. URL: [http://www.tes-amm.com.au/downloads/TESAMM\\_analysis\\_pyrometallurgy\\_vs\\_hydrometallurgy\\_April\\_2008.pdf](http://www.tes-amm.com.au/downloads/TESAMM_analysis_pyrometallurgy_vs_hydrometallurgy_April_2008.pdf) (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.

117. Lin, Y. H. The mechanism of coal gas desulfurization by iron oxide sorbents / Lin Y. H., Chen Y.C., Chu H. // Chemosphere. – 2015. – V. 121. – P. 62-67.

118. Lisa, A. C. Mineral Industry Surveys. / A. C. Lisa // US Geological Survey Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering – 2014. – Vol.2 – №.3.

119. Liu, Q. Adsorption/oxidation of sulfur-containing gases on nitrogen-doped activated carbon / Liu Q., Ke M., Yu P. et al. // MATEC Web of Conferences MMME 2016. – 2016. – Vol. 63. – P. 1–4.

120. Machac, P. High temperature separation of H<sub>2</sub>S from producer gas produced of biomass gasification by artificially prepared sorbents / Machac P., Martinec M. // International Journal of Environmental Science and Technology. – 2018.

121. Maghsoudi, H. Adsorption isotherms and ideal selectivities of hydrogen sulfide and carbon dioxide over methane for the Si-CHA zeolite: comparison of carbon dioxide and methane adsorption with the all-silica DD3R zeolite. / Maghsoudi H., Soltanieh M., Bozorgzadeh H. et al. // Adsorption – 2013. – 19 – P. 1045–1053).

122. Mao, J. Efficient Adsorption of Hydrogen Sulfide at Room Temperature Using Fumed Silica-supported Deep Eutectic Solvents / Mao J., Ma Y., Zang L., Xue R., Xiao C., Ji D. // Aerosol and Air Quality Research, – 2020. – 20 – P. 203–215.

123. Meng, X. M. Thermodynamic Analysis and Kinetics Model of H<sub>2</sub>S Sorption Using Different Sorbents / Meng X. M., De Jong W., Verkooijen A. H. M. // Environmental Progress & Sustainable Energy. – 2009. – Vol.28. - №3. – P. 360-371.

124. Moon, D. J. Crystal structure of a hydrogen sulfide sorption complex of anhydrous Mn<sup>2+</sup>-exchanged zeolite Y (FAU, Si/Al = 1.56) / Moon D. J., Lim W. T., Seff K. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2019. – Vol. 279. – P. 432-438.

125. Nealson, K. H. Iron and Manganese in Anaerobic Respiration: Environmental Significance, Physiology and Regulation. / Nealson K. H., Saffarini D. // Annual Review of Microbiology – 1994. – 48 – P. 311-343.

126. Okonkwo, C. N. Effect of Humidity on the Sorption of H<sub>2</sub>S from Multicomponent Acid Gas Streams on Silica-Supported Sterically Hindered and Unhindered Amines / Okonkwo C. N., Fang H., Sholl D. S., Leisen J. E., Jones C. W. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2020. – V. 8. - № 27. – P. 10102-10114.

127. Okonkwo, C. N. Role of Amine Structure on Hydrogen Sulfide Capture from Dilute Gas Streams Using Solid Adsorbents. / Okonkwo C.N., Okolie C., Sujan A., Zhu G., Jones C.W. // Energy Fuels – 2018. – 32 – P. 6926–6933.

128. Ondrej, V. Karel F. Analysis of Gas Sorption in Glassy Polymers with the GAB Model: An Alternative to the Dual Mode Sorption Model / Ondrej V., Karel F. // Journal of polymer science, part b: polymer physics – 2014. – 52 – P. 1490–1495.
129. Orojlou, S. H. Metal oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposites as efficient adsorbents for relatively high temperature H<sub>2</sub>S removal / Orojlou S. H., Zargar B., Rastegarzadeh S. // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2018. - V. 59. – P. 1-36.
130. Pagnanelli, F. Leaching of low-grade manganese ores by using nitric acid and glucose: optimization of the operating conditions. / F. Pagnanelli; G. Furlani; P. Valentini; F. Vegliò; L. Toro. // Hydrometallurgy – 2004. – 75(1-4) – P. 157–167.
131. Park, J. Efficiency, Economic, Energy, and Safety (3ES) Analyses on Different Configurations of MDEA Absorption Process for Coke Oven Gas Desulfurization / Park J., Young S.L., Kim J., Yoon Y.-S. // Chemical Engineering Journal Advances – 2022. – 10 – P. 1-12.
132. Pearce, E. M. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, / E. M. Pearce // Wiley-Interscience – 1983. – Vol. 14. – P. 824-895.
133. Peluso, A. Nanoporous Materials as H<sub>2</sub>S Adsorbents for Biogas Purification: a Review. / Peluso A., Gargiulo N., Aprea P., Pepe F., Caputo D. // Separation & Purification Reviews – 2018. – P. 1–12.
134. Petrie, L. M. Molecular interpretation for SO<sub>2</sub> dissolution kinetics of pyrolusite. / L. M. Petrie // Manganite and hematite, Applied Geochemistry – 1995. – 10 (3) – P. 253–267.
135. Quan, W. Selective Removal of H<sub>2</sub>S from Biogas Using Solid Amine-Based “Molecular Basket” Sorbent / Quan W., Wang X., Song C. // Energy & Fuels. – 2017. – V. 31. - № 9. – P. 9517-9528.
136. Ren, B. Alum sludge as an efficient sorbent for hydrogen sulfide removal: Experimental, mechanisms and modeling studies Author links open overlay panel / Ren B., Lyczko N., Zhao Y., Nzihou A. // Chemosphere – 2020. – 126010.
137. Rolf, R. F., Selective recovery of manganese and iron from ores. US Patent No. 3471285 : сайт. URL: <https://patents.google.com/patent/US3471285A/en> – (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.



138. Sarwar, A. Synthesis and characterization of biomass-derived surface-modified activated carbon for enhanced CO<sub>2</sub> adsorption / Sarwar A., Ali M., Khoja A.H., Nawar A., Waqas A., Liaquat R., Naqvi S.R., Asjid M. // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. – 2021. – V. 46. – Article № 101476.

139. Schubert, E. S. Co-generation: a challenge for furnace off-gas cleaning systems / Schubert E.S., Gottschling R. // *Southern African Pyrometallurgy International Conference* – 2011. – P. 145-160.

140. Senanayake, G. Acid leaching of metals from deep-sea manganese nodules – A critical review of fundamentals and applications / G. Senanayake // *Minerals Engineering* 2011. – 24(13) – P. 1379–1396.

141. Shah, M. S. Hydrogen Sulfide Capture: From Absorption in Polar Liquids to Oxide, Zeolite, and Metal-Organic Framework Adsorbents and Membranes. / Shah M. S., Tsapatsis M., Siepmann J. I. // *Chem. Rev.* – 2017. – P. 9755–9803.

142. Shang, G. Kinetics and mechanisms of hydrogen sulfide adsorption by biochars / Shang G., Shen G., Liu L., Chen Q., Xu Z. // *Bioresour Technol* – 2013. – P. 495-499.

143. Shang, G. Kinetics and the mass transfer mechanism of hydrogen sulfide removal by biochar derived from rice hull. / Shang, G. Liu L., Chen P., Shen G., Li Q. // *Journal of the Air & Waste Management Association* – 2016. – 66(5) – P. 439–445.

144. Sharikov, Y. V. Application of heat-flow calorimetry for developing mathematical models of reactor processes / Sharikov Y. V., Sharikov F. Y., Titov O. V. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2016. – Vol. 50 – № 2, – P. 225-230.

145. Shikina, N. V. Investigation of the Sorption Properties of Ore Materials for the Removal of Sulfur Dioxide from Exhaust Flue Gases of Power Plants / Shikina N. V., Khairulin S. R., Rudina N. A. et al. // *Eurasian Chemico-Technological Journal* – 2015. – vol. 17 – №2 – P. 137–143.

146. Shuoyang, L. Dynamic Desulfurization Process over Porous Zn<sup>2+</sup>/Cu-Based Materials in a Packed Column: Adsorption Kinetics and Breakthrough Modeling. / Shuoyang L., Rui L., Bin X., Min G., Fangqin C., Mei Z. // *Energy & Fuels*, – 2020.

147. Sopyan, I. Kinetic analysis on photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde, ammonia and hydrogen sulfide on nanosized porous TiO<sub>2</sub> films. / I. Sopyan // *Science and Technology of Advanced Materials* – 2007. – 8(1-2) – P. 33–39.
148. Sulimova, M. A. About the interchangeability of iron-manganese nodules of the Pacific and the Baltic Sea / M. A. Sulimova // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* – 2020. – Vol. 919 – Issue 6 – №062039.
149. Sun, Z. Heavy metal accumulation in native plants at a metallurgy waste site in rural areas of Northern China / Sun Z., Chen J., Wang X., Lv C. // *Ecological Engineering*. – 2016. – Vol. 86 – P. 60–68.
150. Sun, Z. Recycling of metals from urban mines strategic evaluation / Sun Z., Xiao Y., Sietsma J., Agterhuis H., Yang Y. // *Journal of Cleaner Production*. – 2015. – P. 2977-2987.
151. Tangstad, M. Metal production in Norway / M. Tangstad // *Akademika, Trondheim*. – 2013. – P. 50.
152. The combustion economy of purifying CO from blast furnace gas by pressure swing adsorption : сайт. URL: <https://www.vpsatech.com/bef-co.html> (дата обращения 20.04.2022). – Режим доступа: свободный. – Текст: электронный.
153. Thomou, E. H<sub>2</sub>S removal by copper enriched porous carbon cuboids / Thomou E., Basina G., Spyrou K., Wahedi Y.A., Rudolf P., Gournis D. // *Carbon Trends* – 2022. – Volume 7 – 100145.
154. Tian, S. Enhanced Removal of Hydrogen Sulfide from a Gas Stream by 3-Aminopropyltriethoxysilane-Surface-Functionalized Activated Carbon. / Tian S., Mo H., Zhang R., Ning P., Zhou T. // *Adsorption* – 2009. – 15 – P. 477–488.
155. Tony, C. Mineral Commodity Report 7. Manganese / C. Tony // *Institute of Geological and Nuclear Science Ltd* – 2011.
156. Veglio, F. Surface response methodology and preliminary process analysis in the study of manganiferous ore leaching by using whey or lactose in sulfuric acid solutions. / Veglio F., Volpe I., Trifoni M., Toro L. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – 39 (8) – P. 2947 – 2953.

157. Vu, H. Leaching of manganese deep ocean nodules in  $\text{FeSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$  solutions. / Vu H., Jandova J., Lisa K., Vranka F. // *Hydrometallurgy* – 2005. – 77 – P. 147–153.
158. Ward, C. Manganese - from waste to high-tech material. / Ward C., Cheng C.Y., Urbani M.D. // *Publications of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy* – 2004. – P. 241–246.
159. Webb, T. C. (2008) Manganese. New Brunswick Department of Natural Resources; / T. C. Webb // *Minerals, Policy and Planning Division Mineral Commodity Profile* – 2008 – No. 1 – P. 8.
160. Wittgens, B. SCORE: staged combustion for energy recovery in ferro-alloy industries—experimental validation / Wittgens B., Panjwani B., Pettersen T., Jensen R., Ravary B., Hjernes D.O. // *INFACON XV (Southern African Institute of Mining and Metallurgy (SAIMM), Cape Town* – 2018.
161. Wu, P Treatment of metallurgical industry wastewater for organic removal in China: status, challenges, and perspectives / Wu P., Jiang L.Y., He Z., Song Y. // *Environmental Science: Water Research & Technology* – 2017. – 3(6) – P. 1015–1031.
162. Yanga, Y. Intrinsic relationship between Langmuir sorption volume and pressure for coal: Experimental and thermodynamic modeling study / *Fuel*. / Yanga Y., Liua S., Zhao W., Wang L. // *Materials Research Bulletin* 2019. – Vol. 241. – P. 105-117.
163. Yaşyerli, S. Removal of hydrogen sulfide by clinoptilolite in a fixed bed adsorber / Yaşyerli S., Ar İ., Doğu G., Doğu T. // *Removal of hydrogen sulfide by clinoptilolite in a fixed bed adsorber Chemical Engineering and Processing* – 2002. – 41(9) – P. 785–792.
164. Yonghou, X. Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions. / Yonghou X., Shudong W., Diyong W., Quan Y. // *Journal of Hazardous Materials* –2008. – 153(3) – P. 1193–1200.

165. Yoosuk, B. Binary sorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S over polyamine modified fumed silica pellets in a double stage fixed-bed system / Yoosuk B., Methakhup P., Prasassarakich P. // *Process Safety and Environment Protection* – 2017. – P. 173-179.

166. Zaheer, A.. Adsorption kinetics and modeling of H<sub>2</sub>S by treated waste oil fly ash. / Zaheer A., Ibelwaleed A. H., Reyad A .S., Mohammad A. P., Waqar A. I. // *Journal of the Air & Waste Management Association*. – 2019. – Volume – 69 - Issue 2 – P. 246-257.

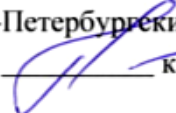
167. Zhang, X. Selective catalytic oxidation of H<sub>2</sub>S over iron oxide supported on alumina-intercalated Laponite clay catalysts / Zhang X., Dou G., Wanga Z., Li L., Wanga Y., Wanga H., Hao Z. . // *Journal of Hazardous Materials*. –2013. – Vol. 260. – P. 104-111.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Акт о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной деятельности  
федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет»

 к.т.н., доц. Д.Г. Петраков  
«29» апреля 2022 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается внедрение результатов диссертационного исследования Болотова В.А. «Сорбционная очистка сероводородсодержащих газов в процессе придоменной грануляции шлаков», представленного на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 05.16.02 – «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов» в учебный процесс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

В частности, разработанная автором методика исследований сорбционной утилизации сероводородсодержащих технологических газов будет применяться на лабораторных и практических занятиях при обучении студентов по направлению 22.03.02 – «Металлургия». Решение о внедрении результатов диссертационного исследования принято на заседании кафедры металлургии (выписка из протокола № 16 от 7.04.2022). Плановая дата внедрения – осенний семестр 2022/2023 учебного года.

В рамках лабораторных занятий студенты знакомятся с методикой проведения экспериментов по сорбции сероводородсодержащих технологических газов и водяного пара пористыми материалами путем проведения серии опытов, сопровождающихся хроматографическим анализом, полученных газовых смесей.

В ходе практических занятий студенты осваивают методику расчета термодинамических (энергия Гиббса, константа равновесия) и кинетических параметров (энергия активации, константа скорости) процесса сорбции сероводорода на пористых материалах, а также методы обработки и расчета концентраций и состава газовых смесей по результатам хроматографического анализа.

Декан факультета переработки минерального сырья  
к.т.н. доц.  
Заведующий кафедрой металлургии  
д.т.н. доц.


П.А. Петров

В.Н. Бричкин

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Акт о внедрении результатов диссертационной работы в научную деятельность



АО «Корпорация «Росхимзащита»  
 Акционерное общество  
 «Государственный научно-исследовательский  
 химико-аналитический институт»  
 (АО «ГосНИИхиманалит»)

Система менеджмента качества соответствует требованиям ГОСТ Р ИСО 9001-2015, ГОСТ РВ 0015-002-2020

Бумажная ул., д. 17,  
 Санкт-Петербург, 190020  
 Тел./факс. (812) 786-61-59  
 Факс: (812) 252-48-47  
 e-mail: mail@himanalit.ru  
 himanalit@mail.ru;  
 https://himanalit.ru  
 ОКПО 00210111; ОГРН 1067847749793;  
 ИНН / КПП 7839332218 / 783901001

#### АКТ

о внедрении результатов кандидатской диссертации

Болотова Виктора Андреевича на тему: «Сорбционная очистка сероводорододедерживающих газов в процессе придоменной грануляции шлаков» по научной специальности 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов

АО «ГосНИИхиманалит» в лице заместителя генерального директора по научной работе Щербакова М.Г. настоящим актом подтверждает принципиальное решение о намерении внедрения результатов диссертационного исследования Болотова В.А. «Сорбционная очистка сероводорододедерживающих газов в процессе придоменной грануляции шлаков», представленного на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов» в деятельности АО «ГосНИИхиманалит» по использованию методики определения каталитической способности любых неорганических материалов в производстве катализаторов для осуществления сорбционных процессов в промышленном масштабе в период 2022-2023 г.

Форма внедрения результатов диссертационной работы:

- методика изучения состава сорбционных марганцевых материалов;
- методика изучения сорбционных свойств железомарганцевых материалов;
- математическая модель описания хемосорбционных процессов, включающих сопряженные стадии сорбции и десорбции, основанная на теории Бренстеда-Поляни, для определения активности катализатора.

Использование указанных результатов позволяет:

- проводить оценку каталитической активности неорганических материалов на основе установленных кинетических параметров поглощения газообразных компонентов, в том числе, сероводородсодержащих;
- прогнозировать и регулировать оптимальную скорость процесса поглощения за счет изменения структуры катализатора, создания оптимального размера и формы его зерен на основе рассчитанных активных долей катализатора, занятых хемосорбционным исходным и конечным компонентами;
- снизить выбросы сероводородсодержащих газов в составе газовой смеси;
- сократить расходы на оплату штрафов за нарушение ПДК химических и металлургических производств.

Решение принято членами научно-технического совета АО «ГосНИИХиманалит».

Дата «08» апреля 2022 г.

Заместитель генерального  
директора по научной работе,  
д.т.н., профессор



Щербаков М.Г.

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Схема процесса очистки газовой смеси

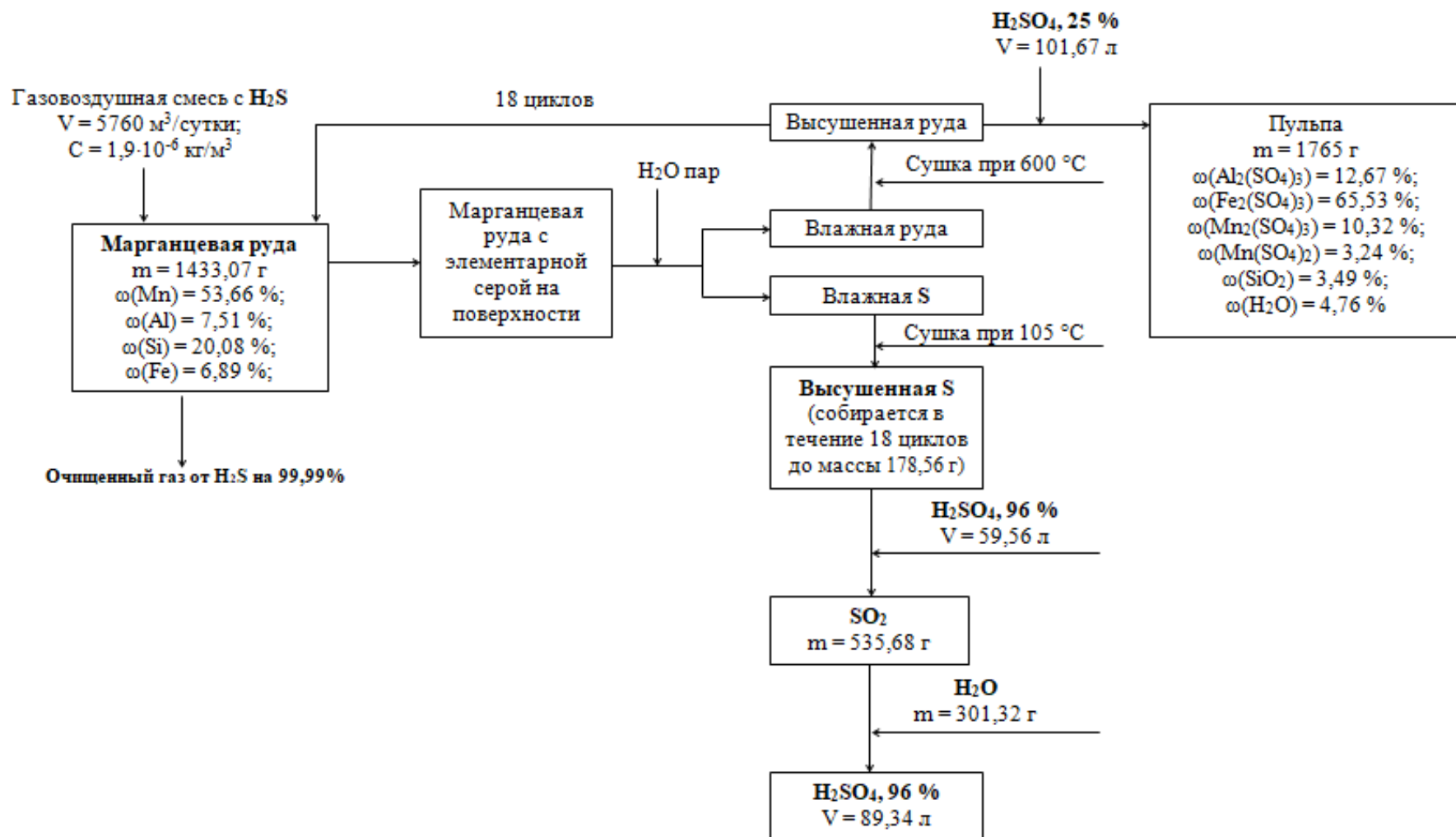


Рисунок В.1 – Схема процесса очистки газовой смеси, со держащей сероводород, необогащенной железомарганцевой рудой



## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

### Результаты экономической оценки рентабельности технологии очистки газовоздушной смеси, содержащей сероводород, необогащенной железомарганцевой рудой Улу-Телякского месторождения

Таблица Г.1 – Программа развития предприятия ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» в период с 2022 по 2031 год

Год	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031
Выручка, млн. руб.	742 613	772 617	800 820	832 750	868 720	897 916	922 625	952 116	974 209	992 551
Себестоимость продаж, млн. руб.	-432 261	-447 658	-462 296	-475 843	-488 422	-501 599	-515 219	-528 345	-544 949	-552 920
Валовая прибыль (убыток), млн. руб.	310 352	324 958	338 523	356 906	380 298	396 317	407 405	423 770	429 260	439 630
Коммерческие расходы, млн. руб.	-63 224	-67 017	-71 038	-75 300	-79 819	-84 608	-89 684	-95 065	-100 769	-106 815
Управленческие расходы, млн. руб.	-8 791	-9 319	-9 878	-10 470	-11 099	-11 765	-12 470	-13 219	-14 012	-14 853
Прибыль (убыток) от продаж, млн. руб.	238 336	248 622	257 606	271 135	289 379	299 944	305 250	315 485	314 478	317 961
Прочие доходы, млн. руб.	38 311	10 598	6 150	88 705	73 620	71 424	72 783	30 666	34 065	27 161
Прочие расходы, млн. руб.	-14 315	-22 327	-21 278	-109 557	-76 005	-74 111	-104 106	-69 774	-100 771	-34 536
Прибыль (убыток) до налогообложения, млн. руб.	262 333	236 893	242 478	250 282	286 994	297 257	273 927	276 377	247 772	310 586
Налог на прибыль, млн. руб.	-52 466	-47 378	-48 495	-50 056	-57 398	-59 451	-54 785	-55 275	-49 554	-62 117
Чистая прибыль (убыток), млн. руб.	209 866	189 514	193 982	200 226	229 595	237 805	219 141	221 101	198 217	248 469

Таблица Г.2 – Программа развития предприятия ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» в период с 2022 по 2031 год при условии внедрения технологического решения по адсорбции газовых выбросов процесса придоменной грануляции шлаков

Год	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031
Выручка, млн. руб., в т.ч. за счет:	742 613	772 617	800 820	832 750	868 720	897 916	922 625	952 116	974 209	992 551
Реализация руды, тыс. руб.	9	9	9	9	10	10	10	10	10	11
Реализация серной кислоты, тыс. руб.	47	48	49	50	51	52	53	55	56	57
Цена, руб./л	65	66	68	69	70	72	73	75	76	78
Объем, л	730	730	730	730	730	730	730	730	730	730
Себестоимость продаж, млн. руб., в т.ч. за счет:	-432 261	-447 659	-462 297	-475 844	-488 423	-501 599	-515 219	-528 346	-544 949	-552 921
Использование электроэнергии, тыс. руб.	146,73	149,66	152,66	155,71	158,83	162,00	165,24	168,55	171,92	175,36
Цена руб./кВт·ч	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4
Объем электроэнергии	43 800	43 800	43 800	43 800	43 800	43 800	43 800	43 800	43 800	43 800
Водоснабжение и водоотведение, тыс. руб.	80	82	83	85	87	88	90	92	94	96
Цена руб./м <sup>3</sup>	40	41	42	42	43	44	45	46	47	48
Объем воды, м <sup>3</sup>	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000
Закупки сырья, тыс. руб.	9	9	10	10	10	10	10	11	11	11
Цена руб./т	18 150	18 513	18 883	19 261	19 646	20 039	20 440	20 849	21 266	21 691
Объем сырья, т	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
ФОТ рабочего персонала, тыс. руб.	409	409	409	409	409	409	409	409	409	409

Продолжение таблицы Г.2

Год	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031
Тарифная ставка, руб./ч	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280
Время работы	1 460	1 460	1 460	1 460	1 460	1 460	1 460	1 460	1 460	1 460
Валовая прибыль (убыток), млн. руб.	310 351	324 958	338 523	356 906	380 297	396 317	407 405	423 769	429 259	439 630
Коммерческие расходы, млн. руб., в т.ч. за счет:	-63 224	-67 017	-71 038	-75 300	-79 819	-84 608	-89 684	-95 065	-100 769	-106 815
Затраты связанные с реализацией продукции, тыс. руб.	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Управленческие расходы, млн. руб., в т.ч. за счет:	-8 792	-9 319	-9 878	-10 471	-11 099	-11 765	-12 471	-13 219	-14 012	-14 853
ФОТ ИТР, тыс. руб.	511	511	511	511	511	511	511	511	511	511
Тарифная ставка, руб./ч	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350
Время работы	1 460	1 460	1 460	1 460	1 460	1 460	1 460	1 460	1 460	1 460
Прибыль (убыток) от продаж, млн. руб.	238 335	248 620	257 605	271 133	289 378	299 943	305 249	315 484	314 476	317 960
Прочие доходы, млн. руб.	38 311	10 598	6 150	88 705	73 620	71 424	72 783	30 666	34 065	27 161
Прочие расходы, млн. руб., в т.ч. за счет:	-14 313	-22 325	-21 277	-109 556	-76 003	-74 109	-104 104	-69 772	-100 769	-34 534
Штрафы за превышение ПДК в атмосферу, тыс.руб.	1 220	1 225	1 227	1 229	1 230	1 230	1 230	1 230	1 230	1 230
Прибыль (убыток) до налогообложения, млн. руб.	262 333	236 893	242 478	250 282	286 995	297 257	273 927	276 377	247 772	310 587
Налог на прибыль, млн. руб.	-52 466	-47 378	-48 495	-50 056	-57 399	-59 451	-54 785	-55 275	-49 554	-62 117
Чистая прибыль (убыток), млн. руб.	209 866	189 514	193 982	200 226	229 596	237 806	219 141	221 101	198 217	248 469

Таблица Г.3 – Расчет рентабельности реализации внедрения технологического решения сорбционной очистки сероводородсодержащих газов в газовых выбросах процесса придоменной грануляции шлаков

Год	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031
Инвестиции, тыс. руб.	-220	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Денежный поток (CF), тыс. руб.	-	80	81	80	78	76	73	70	67	63	60
Коэф. дисконтирования	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
Дисконтированные денежный поток, тыс. руб.	-220	67	56	46	38	31	24	19	15	12	10
Сальдо, тыс. руб.	-220	-153	-97	-51	-13	18	42	62	77	89	99
Индекс доходности	1,450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Дисконтированный срок окупаемости, мес.	66,059	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Процентная ставка	20 %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-