

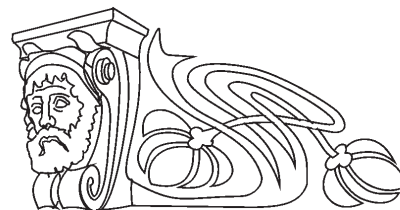


УДК 546.21.22.221;547.211

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЕСКИСЛОРОЖИВАНИЯ СЕРНИСТЫХ ГАЗОВ МЕТАНОМ И ПАРАМИ СЕРЫ

М. М. Ахмедов, Е. Б. Гахраманова, А. И. Агаев

Институт химических проблем имени академика М. Ф. Нагиева
Национальной АН Азербайджана, Баку
E-mail: roma-fk@mail.ru



Целью данного исследования явилось предварительное обескислороживание исходного сернистого газа от свободного кислорода метаном и парообразной серой до каталитической зоны реактора. Было установлено, что применение в качестве обескислороживающего агента метана приводит к значительному повышению скорости процесса, а парообразной серы – к повышению выхода серы за счёт повышения концентрации диоксида серы в поступающей на катализатор газовой смеси.

Ключевые слова: кислород, сера, сернистый газ, метан.

Study Prior Deoxygenation Sulphurous Gases Methane and Sulphur Vapor

M. M. Ahmadov, E. B. Gakhramanova, A. I. Aagaev

The aim of this study was consumption is preliminary deoxygenation source of sulfur dioxide from methane-free oxygen and sulfur vapor to the catalytic's reactor. It has been found that, the use of deoxygenated methane as agent leads to a significant increase in process speed and vaporized sulfur to improve the sulfur yield by increasing the concentration of sulfur dioxide entering in the catalyst of gaz mixture.

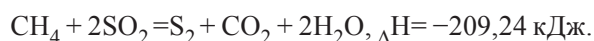
Key words: oxygen, sulfur, sulfur dioxide, methane.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-2-151-154

В настоящее время при производстве цветных металлов, в частности меди и никеля, используется в основном пирометаллургический способ, основанный на плавке предварительно подготовленного металлургического сырья на воздухе, или воздушно-кислородное дутье с получением металлургического штейна и отходящих сернистых газов, концентрация которых зависит от содержания серы в сырье, концентрации кислорода в дутье и технологии плавки [1, 2].

В последние годы на отдельных предприятиях для повышения производительности печи и концентрации SO_2 в отходящих газах наряду с подогревом воздуха стали использовать воздух, обогащённый кислородом. При этом с увеличением содержания кислорода в дутье соответственно возрастает концентрация SO_2 в отходящих газах, что существенно повышает эффективность их утилизации с получением серы или серной кислоты.

Теоретическими расчётами [3] и экспериментальным путём установлено, что температура восстановления, поддерживаемая в реакторе, зависит в основном от содержания кислорода в перерабатываемом газе. Это объясняется весьма большим тепловым эффектом взаимодействия метана и парообразной серы с кислородом, который значительно превышает тепловой эффект возможных реакций восстановления диоксида серы указанными восстановителями:



Расчёты показали, что каталитический процесс при переработке сернистого газа осуществим лишь на газах, содержащих в своём составе до 2,5% кислорода.

В связи с изложенным возникает необходимость в разработке процесса восстановления диоксида серы, применяемого при высоком содержании кислорода в сернистом газе.

Целью данной работы является предварительное обескислороживание исходного сернистого газа от свободного кислорода метаном и парообразной серой до каталитической зоны реактора.

Методика эксперимента

Обескислороживание сернистого газа и дальнейшее его восстановление осуществляли в лабораторном реакторе, состоящем из зоны окисления метана и парообразной серы до CO_2 , CO , H_2 , H_2O , SO_2 и зоны восстановления, в которой процесс превращения диоксида серы в элементную серу и сероводород протекает более медленно.

В исследованиях применялась газовая смесь состава, % (об.): SO_2 –20; O_2 –10; остальные N_2 . Указанная последовательность реакции позволяет осуществить стадийное восстановление сернистых газов. На первой стадии взаимодействуют только кислород и соответствующее количество метана, а на второй стадии на



катализаторе восстанавливается диоксид серы. При этом в опытах предварительное количество восстановителя (метана или парообразной серы), подаваемое в процессе, рассчитывалось из условий его полного окисления свободным кислородом отходящего сернистого газа. Основная же часть восстановителя (метан), необходимого для восстановления диоксида серы, в эквивалентном количестве подавалась непосредственно на входе в каталитическую зону реактора. Количество кислорода и диоксида серы определялось параллельно перед входом на катализатор.

Анализ исходной и конечной газовой смеси проводился хроматографическим способом [4].

Результаты и их обсуждение

В первую очередь, была исследована зависимость степени обескислороживания исходного газа метаном от температуры (700–1000°C) при различных объёмных скоростях газовой смеси (500–2000 ч⁻¹). Результаты этих опытов показаны на рис. 1.

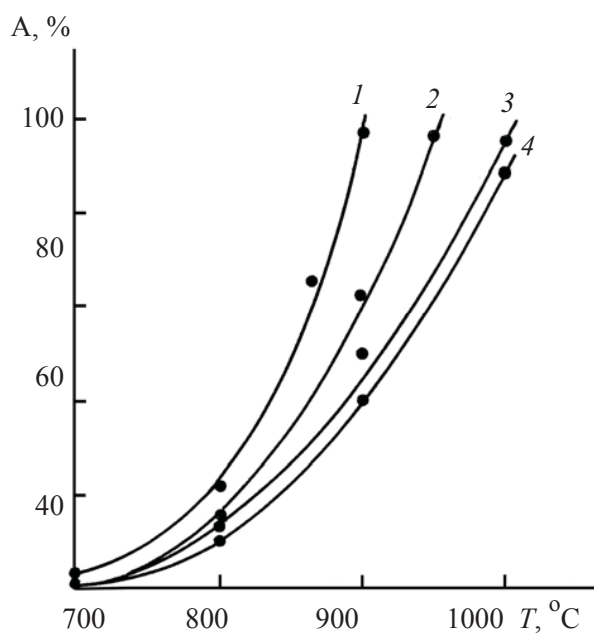


Рис. 1. Зависимость степени обескислороживания (А, %) исходного газа метаном от температуры (Т, °С) при различных объёмных скоростях газовой смеси (V, ч⁻¹). 1 – 600; 2 – 1000; 3 – 2000; 4 – 3000 ч⁻¹

Как видно на рис. 1, с повышением температуры в пределах 800–1000°C наблюдается резкое повышение степени обескислороживания исходного сернистого газа. Оптимальная объёмная скорость газовой смеси зависит от температуры процесса обескислороживания.

Как показали результаты этих опытов, количество диоксида серы остаётся неизменным, так как при наличии кислорода диоксид серы с метаном в отсутствие катализатора практически не реагирует. Это подтверждает механизм взаимодействия диоксида серы с метаном при наличии кислорода и совершенно не согласуется с данными, приведёнными в работе.

Далее с целью снижения температуры обескислороживания исходных сернистых газов перед процессом восстановления диоксида серы в качестве обескислороживающего агента использовалась парообразная сера.

Процесс обескислороживания исходного газа парообразной серой в полом реакторе осуществлялся при различных температурах (500–700°C), объёмных скоростях газовой смеси (4000–10000 час⁻¹) и отношениях серы и кислорода (0,8–1,4) : 1. Результаты этих опытов приведены в табл. 1 и 2.

Из данных табл. 1 и 2 следует, что оптимальными режимными параметрами процесса являются: температура 600–650°C; объёмная скорость газовой смеси 6000–8000 час⁻¹; отношение парообразной серы и кислорода S и O₂ (1:1,2) : 1. При этих условиях степень обескислороживания исходного газа составляет 45–98%.

Данные табл. 1 и 2 также свидетельствуют о более высокой скорости взаимодействия парообразной серы со свободным кислородом сернистого газа по сравнению с метаном. Из состава конечной газовой фазы видно, что при проведении процесса в пределах температур 500–600°C и объёмной скорости газовой смеси 8000–10000 час⁻¹ остаточное количество кислорода составляет 3,6 и 3,9% (при степени обескислороживания 70–72%), что вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к сернистым газам, подвергающимся восстановлению каталитическим методом.

После установления оптимальных условий предварительного (до каталитической зоны реактора) взаимодействия метана или парообразной серы со свободным кислородом сернистого газа проведены исследования по восстановлению обескислороженного сернистого газа на катализаторе «красный шлам».

На рис. 2 показаны результаты сравнительных опытов по восстановлению предварительно обескислороженного метаном сернистого газа метаном сернистого газа и газа, не содержащего свободный кислород, при температуре 800°C и различных объёмных скоростях газовой смеси.



Таблица 1

Результаты обескислороживания сернистого газа парообразной серой ($S_2 : O_2 = 1:1$)

Температура, °С	Объёмная скорость, час ⁻¹	Содержание компонентов в газе, % (об.)						Степень обескислороживания, %
		исходное			конечное			
		SO ₂	O ₂	N ₂	SO ₂	O ₂	N ₂	
550	4000	13,5	8,7	77,8	19,7	2,5	77,5	71,3
550	8000	13,0	8,0	79,0	18,1	3,9	78,0	70,0
600	4000	12,9	9,7	77,4	22,6	–	77,4	100,0
600	6000	14,0	8,0	78,0	21,7	0,3	78,0	97,2
600	8000	13,5	9,1	77,4	21,0	1,6	77,4	88,2
600	10000	13,0	9,0	79,0	18,4	3,6	78,0	72,4
600	4000	12,9	9,8	77,3	22,7	–	77,3	100,0
650	6000	13,1	10,1	76,8	23,2	–	76,8	100,0
650	8000	12,0	10,0	78,0	21,6	0,4	78,0	96,7
650	10000	12,8	9,7	77,5	19,8	2,7	77,5	79,0
700	4000	14,0	8,5	77,5	22,5	–	77,5	100,0

Таблица 2

Результаты обескислороживания сернистого газа парообразной серой

Температура, °С	Объёмная скорость, час ⁻¹	Отношение S : O ₂	Содержание компонентов в газе, % (об.)						Степень обескислороживания, %
			исходное			конечное			
			SO ₂	O ₂	N ₂	SO ₂	O ₂	N ₂	
600	6000	0,8:1	13,8	8,4	77,8	20,5	1,7	77,8	87,7
600	6000	1:1	14,0	8,0	78,0	21,7	0,3	78,0	97,8
600	6000	1,2:1	13,9	8,3	77,8	22,0	0,2	77,8	98,6
600	6000	1,4:1	14,1	9,0	76,9	22,9	0,2	76,9	98,6
650	8000	0,8:1	13,1	9,2	77,7	20,5	1,8	77,7	86,2
650	8000	1:1	12,9	9,1	78,0	21,4	0,6	78,0	95,4
650	8000	1,2:1	12,0	10,0	78,0	21,6	0,4	78,0	96,7
650	8000	1,4:1	13,1	8,7	78,2	22,5	0,3	78,2	97,8

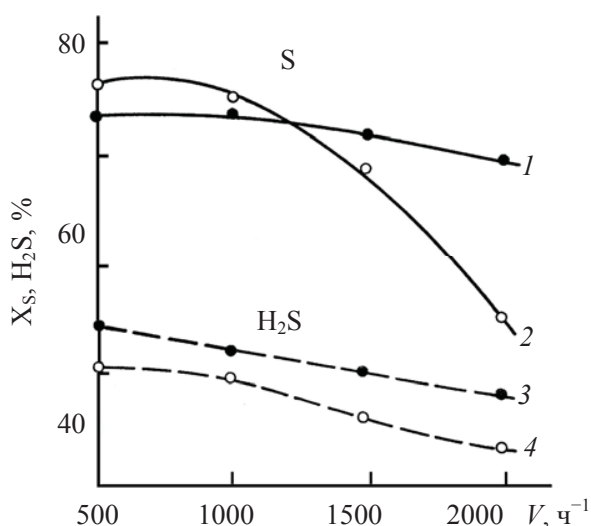
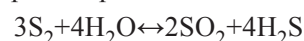


Рис. 2. Зависимость выхода серы и сероводородов ($X_S, H_2S, \%$) от объёмной скорости газовой смеси ($V, \text{ч}^{-1}$) при восстановлении SO_2 метаном: 1, 4 – исходный газ без кислорода; 2, 3 – предварительно обескислороженный газ ($t = 850^\circ\text{C}; CH_4 : SO_2 = 0,5; C_{SO_2} = 20\%$)

Как видно на рис. 2, в случае восстановления предварительно обескислороженного сернистого газа (по сравнению с газом без свободного кислорода) выход серы до объёмной скорости газовой смеси 1000 час^{-1} на 6–7% меньше, а сероводорода – больше, т.е. при относительно низких скоростях наблюдается повышение селективности реакций получения сероводорода. Последнее явление может быть объяснено тем, что в составе предварительно обескислороженной газовой смеси, поступающей на слой катализатора, содержащий 8–10% водяного пара. Взаимодействие последнего с образующейся в процессе серой по реакции



приводит к повышению количества сероводорода в продуктах реакции.

Данные рис. 2 вполне согласуются с данными, полученными ранее при восстановлении диоксида серы в присутствии свободного кислорода



(т.е. в первом случае также наблюдалась высокая скорость восстановления диоксида серы).

Указанное явление также можно объяснить высокой скоростью взаимодействия продуктов конверсии метана (H_2 и CO) с диоксидом серы.

Как указывалось выше, в случае применения в качестве обескислороженного газа агента парообразной серы, концентрация диоксида серы в составе газа, поступающего на катализатор, повышается по сравнению с исходным значением на 48,5%.

Таким образом, применение в качестве обескислороживающего агента метана приводит к значительному повышению скорости процесса, а парообразной серы – к повышению выхода серы за счёт повышения концентрации диоксида серы в поступающей на катализатор газовой смеси.

Таким образом, с целью проведения процесса восстановления диоксида серы каталитическим способом осуществлено предварительное обескислороживание (до каталитической зоны реактора) исходного сернистого газа от свободного кислорода метаном. Установлена высокая скорость диоксида серы, что объясняется первичной конверсией метана с кислородом с получением более активных восстановителей (H_2 , CO).

Оптимальными параметрами процесса являются: температура обескислороживания 850–1000°C; объёмная скорость 500–3000 ч⁻¹;

степень обескислороживания 95–96%. Выход элементарной серы после первой ступени при температуре 800–850°C 65–68%.

В качестве обескислороживающего агента применяют парообразную серу (температура 600–650°C, объёмная скорость 6000–8000 час⁻¹; отношение $S:H_2=1,2-1,4:1$, степень обескислороживания 87–97%). Концентрация диоксида серы в составе газа, поступающего на катализатор, повышается, по сравнению с исходным значением, на 48,5%.

Список литературы

1. *Ерёмин О. Г.* Исследование и разработка эффективной технологии получения серы из отходящих газов автогенных процессов плавки металлургического сырья : дис. ... д-ра техн. наук. М., 2005. 301 с.
2. *Абрамов Н. П., Ерёмин О. Г., Барышев А. А.* Опыт освоения производства серы из отходящих газов печей автогенной плавки на НГМК // Цветные металлы. 1978. № 7. С. 26–28.
3. *Шишкина Л. Д., Калнин Е. И.* Исследование процесса высокотемпературного восстановления сернистого ангидрида метаном в присутствии кислорода // Цветные металлы. 1978. № 7. С. 25–27.
4. *Доброгивер И. Г., Шалаева Г. В., Бонн В. А.* Хроматографический анализ газовой фазы процесса получения элементарной серы из металлургических газов. М. : Межотрасл. информ., 2005. 124 с.