

**ОАО «ВСЕРОССИЙСКИЙ ДВАЖДЫ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО
ЗНАМЕНИ ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ»**

На правах рукописи

СТРОКОВ
Андрей Александрович

**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

Научный руководитель
кандидат технических наук
Епихин Андрей Николаевич

Москва, 2015 г.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1 – Газификация угля и очистка получаемого генераторного газа от сероводорода	10
1.1 Получение генераторного газа методом газификации угля и его использование в энергетике и других областях промышленности	10
1.2 Методы очистки генераторного газа от сероводорода	11
1.3 Получение синтетических хемосорбентов сероводорода	41
1.4 Возможность использования минеральных руд в качестве поглотителей сероводорода	47
1.5 Заключение по главе 1	54
Глава 2 – Методики проведения экспериментальных исследований на лабораторных и стендовых установках	57
2.1 Методики проведения лабораторных исследований по определению состава и физико-механических характеристик минеральных руд	57
2.2 Методика проведения предварительных лабораторных исследований по определению хемосорбционной активности минеральных руд к сероводороду	61
2.3 Методика проведения стендовых экспериментов по изучению процесса сероочистки реального генераторного газа	64
2.4 Методика проведения лабораторных исследований по изучению химической устойчивости минеральных хемосорбентов в восстановительной среде генераторного газа	71
2.5 Методика проведения стендовых испытаний по изучению процесса очистки модельного генераторного газа от сероводорода минеральным хемосорбентом в режиме кипящего слоя	78
Глава 3 – Лабораторные исследования по предварительному выбору минеральных руд	84
3.1 Исследование состава и физико-механических характеристик минеральных руд	85
3.2 Исследование хемосорбционной активности минеральных руд к сероводороду	89
3.3 Исследование минерального и химического состава исходных и сульфидированных минеральных хемосорбентов «П», «А» и «ЖМК»	92
3.4 Анализ полученных результатов	97
Глава 4 – Исследование процесса сероочистки реального генераторного газа в неподвижном слое природного железомарганцевого хемосорбента на стендовой установке	100
4.1 Исследование процесса сероочистки реального генераторного газа на океанических железомарганцевых конкрециях	101
4.2 Исследование процесса сероочистки реального генераторного газа на руде Порожинского месторождения	106
4.3 Исследование процесса сероочистки реального генераторного газа на руде Аскизского месторождения	109
4.4 Анализ полученных результатов	112
Глава 5 – Исследование химической устойчивости минеральных хемосорбентов в среде генераторного газа	115

5.1 Определение величины изменения массы хемосорбентов в инертной и восстановительной средах.....	116
5.2 Исследование химической устойчивости руды Аскизского месторождения.....	118
5.3 Исследование химической устойчивости руды Порожинского месторождения.....	123
5.4 Исследование химической устойчивости океанических железомарганцевых конкреций.....	125
5.5 Анализ полученных результатов.....	127
Глава 6 – Стендовые исследования процесса очистки генераторного газа от сероводорода в кипящем слое минеральной руды Аскизского месторождения.....	130
6.1 Выбор гранулометрического состава хемосорбента для экспериментов.....	130
6.2 Эксперимент по очистке модельного генераторного газа от H ₂ S в режиме кипящего слоя при температуре 400°С.....	134
6.3 Эксперимент по очистке модельного генераторного газа от H ₂ S в режиме кипящего слоя при температуре 500°С.....	136
6.4 Эксперимент по очистке модельного генераторного газа от H ₂ S в режиме кипящего слоя при температуре 600°С.....	137
6.5 Анализ полученных результатов.....	139
Глава 7 – Разработка рекомендаций по использованию результатов проведенных исследований в энергетике и других отраслях промышленности и оценка технико-экономического эффекта применения природных хемосорбентов.....	143
7.1 Применение железомарганцевой руды Аскизского месторождения в энергетике....	143
7.2 Применение железомарганцевой руды Аскизского месторождения в других отраслях промышленности.....	152
7.3 Возможные способы утилизации отработанного хемосорбента.....	155
7.4 Техничко-экономическая оценка применения высокотемпературной сероочистки генераторного газа минеральным железомарганцевым хемосорбентом.....	156
Выводы по главе 7.....	160
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	162
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	165
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	166

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

На сегодняшний день уголь занимает лидирующее место в топливном балансе планеты. Более 80% разведанных энергетических запасов – угольные месторождения, причем более 20% из них находится на территории России. Но использование угля сдерживается по экологическим и экономическим соображениям.

Экономические проблемы связаны с добычей, качеством и транспортировкой угля к потребителю, а экологические – с загрязнением воздушного бассейна золой и сернистыми соединениями. Вследствие этих проблем нефть и природный газ практически вытеснили уголь, однако ограниченность их разведанных запасов привела к резкому повышению цен на них.

В связи с этим актуальными становятся задачи по разработке и внедрению новых эффективных и экологически чистых технологий переработки угля, как наиболее мощного по запасам и широкому распространению вида энергетических ресурсов.

Одной из наиболее перспективных технологий переработки угля для получения тепловой и электрической энергии на сегодняшний день являются энергетические парогазовые установки (ПГУ) с внутрицикловой газификацией угля (ВЦГ). В них используется бинарный цикл, при котором генераторный газ, получаемый газификацией угля, утилизируется в газовой турбине, а продукты сгорания используются при генерации пара для паровой турбины. Первая коммерческая электростанция с внутрицикловой газификацией «Cool Water» (США, Калифорния) мощностью 100 МВт (60 т/ч по углю) была построена в 1983 г. После 1993 г. в разных странах было введено в эксплуатацию более 20-ти электростанций с внутрицикловой газификацией твердого топлива мощностью от 60 до 600 МВт. В России пока нет ПГУ с ВЦГ, однако наличие огромных запасов угля диктует необходимость уделять повышенное внимание этому направлению в

энергетике страны.

Помимо повышения эффективности выработки энергии с единицы угля по сравнению с прямым сжиганием на угольных станциях, преимуществом газификации является также возможность очистки получаемого генераторного газа до его сжигания. Основными и наиболее опасными загрязняющими веществами в этом газе являются соединения серы – сероводород (H_2S) и сероорганические соединения, вызывающие коррозию оборудования и загрязнение атмосферного воздуха диоксидом серы (SO_2) при их сжигании.

Хорошо освоенные и широко применяемые абсорбционные методы сероочистки осуществляются путем взаимодействия газов с растворами аминов или органическими растворителями, которые эффективно работают при температурах ниже $40^\circ C$. При этом охлаждение и последующий нагрев генераторного газа влекут за собой значительные термодинамические потери, а для реализации процессов теплообмена необходимы дорогостоящие теплообменные аппараты. Кроме того, для очистки образующегося конденсата, загрязненного вредными веществами, необходимо сооружать установку очистки сточных вод, что значительно увеличивает капитальные вложения.

С учетом этого целесообразно разрабатывать методы высокотемпературной сероочистки генераторного газа. На ряде зарубежных ПГУ используется хемосорбционный метод удаления соединений серы при температурах $420-540^\circ C$, однако применяемые синтетические хемосорбенты (цинкотитанаты и цинкоферриты), изготавливаемые на основе реактивного сырья, имеют высокую стоимость (10-20 \$ за 1 кг и более). Исследования, проводимые в данной области, чаще всего направлены на улучшение структурных свойств и сероёмкости хемосорбентов, но не решают проблему их высокой стоимости.

Гораздо экономичнее использовать для сероочистки генераторного газа природное сырье, содержащее необходимые компоненты, активные к соединениям серы, такие как железо и марганец.

Целью диссертационной работы является исследование процесса высокотемпературной сероочистки генераторного газа с помощью дешевых и доступных минеральных руд, содержащих железо и марганец.

Задачи исследования:

- проведение анализа научно-технической литературы по высокотемпературной сероочистке газов от соединений серы металлооксидными хемосорбентами;
- отбор железомарганцевых руд для исследования с учетом содержания железа и марганца, географического расположения и запасов месторождений;
- определение химического и минерального составов и физико-механических свойств минеральных руд;
- предварительное определение хемосорбционной активности к H_2S минеральных руд на модельном сероводородсодержащем газе в режиме фильтрации с исключением из дальнейших исследований неактивных и малоактивных руд;
- проведение стендовых экспериментов по очистке реального генераторного газа с помощью отобранных минеральных руд в режиме фильтрации;
- проведение лабораторных экспериментов в режиме фильтрации по изучению химической устойчивости минеральных руд к восстановительным компонентам генераторного газа (H_2 , CO , CH_4) с исключением из последующих исследований руд, изменяющих состав генераторного газа по этим компонентам;
- выбор на основе полученных экспериментальных данных наиболее подходящего для высокотемпературной сероочистки генераторного газа минерального железомарганцевого хемосорбента, отвечающего всем требованиям, предъявляемым к высокотемпературным поглотителям сероводорода;
- проведение экспериментов по очистке генераторного газа от H_2S с помощью выбранного минерального хемосорбента в режиме кипящего слоя;

- разработка на основании полученных результатов технических решений по применению выбранного минерального хемосорбента на ПГУ с ВЦГ и других энергетических установках;
- технико-экономическая оценка эффективности применения выбранного минерального хемосорбента для высокотемпературной сероочистки генераторного газа на ПГУ с ВЦГ.

Теоретическая и методологическая база

Литературные данные свидетельствуют о возможности использования природных материалов, содержащих оксиды различных металлов, для очистки генераторных газов от сернистых соединений. Исследования были основаны на планомерной экспериментальной проверке минеральных руд различных месторождений на предмет их соответствия всем основным требованиям, предъявляемым к хемосорбентам для сероочистки генераторных газов, получаемых газификацией твердого топлива. Исследования проводились на лабораторных и стендовых установках с применением модельных газовых смесей в режимах фильтрации и кипящего слоя, а также на стендовой установке на реальном генераторном газе в неподвижном слое минеральных хемосорбентов. При проведении экспериментов использовались утвержденные методики измерений и поверенные контрольно-измерительные приборы и оборудование.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые было проведено исследование процесса высокотемпературной сероочистки генераторного газа с использованием в качестве хемосорбентов минеральных железомарганцевых руд различных месторождений Российской Федерации. В ходе работы проанализированы химический и минеральный составы этих руд, определена их динамическая сероёмкость, исследованы возможные побочные реакции компонентов руд с компонентами генераторного газа и процесс сероочистки реального генераторного газа в плотном слое рудного хемосорбента, а также модельного генераторного газа в аппарате кипящего слоя. Проведенные исследования позволили экспериментальным путем найти природный отечественный хемосорбент, отвечающий требованиям, предъявляемым к

хемосорбентам для высокотемпературной сероочистки генераторных газов: высокие сероёмкость и механическая прочность, отсутствие побочных реакций с топливными компонентами генераторного газа, способность к регенерации и утилизации с извлечением ценных компонентов, доступность и низкая стоимость. Разработаны и предложены технические решения для использования исследованного минерального хемосорбента в установках сероочистки в составе ПГУ малой и большой мощности. Оценена экономическая эффективность предлагаемого метода.

Практическая значимость

Результаты проделанной работы могут быть использованы при создании в России систем высокотемпературной сероочистки генераторного газа в составе ПГУ с ВЦГ как малой, так и большой мощности, что позволит упростить установку, снизить капитальные затраты и повысить её КПД по сравнению с использованием традиционных установок абсорбционной сероочистки.

Проведенное исследование свидетельствует о большом потенциале использования природных руд, содержащих оксиды железа и марганца, в сфере очистки и переработки синтетических газов и должно способствовать дальнейшему развитию науки в данном направлении, а также разработке новых рудных месторождений России.

Личный вклад автора – участие в разработке и монтаже лабораторных и стендовых установок, составлении методик и программ испытаний, проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе результатов, разработке технических решений и практических рекомендаций.

Положения, выносимые на защиту:

- Результаты комплексных экспериментальных исследований, включающих:
 - исследование процесса очистки генераторного газа от H_2S при 400–600 °С и 0,1–0,4 МПа в режимах фильтрующего и кипящего слоя с помощью различных минеральных хемосорбентов, содержащих железо и марганец;

- исследование побочных реакций минеральных хемосорбентов с восстановительными компонентами генераторного газа при 400–800 °С и 0,1–0,4 МПа;
- выбор на основе экспериментальных исследований оптимального железомарганцевого хемосорбента H₂S природного происхождения с динамической ёмкостью 17–26,5 % масс.
- Разработанные технические решения и рекомендации по применению оптимального минерального хемосорбента H₂S для парогазовых установок с газификацией угля и других промышленных объектов.

Степень достоверности и апробация результатов

Обоснованность научных выводов, изложенных в диссертации, обеспечена большим объемом экспериментальных данных, полученных на лабораторных и стендовых установках, в том числе на реальном генераторном газе. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием утвержденных методик проведения испытаний и современных аттестованных измерительных приборов, а также сходимостью закономерностей, полученных на модельных газовых смесях и реальном генераторном газе.

Результаты исследований докладывались на специализированной научно-практической конференции молодых специалистов «Современные технологии в энергетике – основа повышения надежности, эффективности и безопасности оборудования ТЭС» (Москва, 2012 г.) и VII Конкурсе молодых специалистов ВТИ (Москва, 2013 г.), материалы диссертации вошли в сборник докладов «Национального конгресса по энергетике» (Казань, 2014 г.).

Публикации

Основные научные результаты и положения, изложенные в диссертации, опубликованы в 6-ти статьях в научных журналах, 5 из которых входят в перечень рецензируемых журналов ВАК, и в 3-х сборниках докладов конференций.

Глава 1 – Газификация угля и очистка получаемого генераторного газа от сероводорода

1.1 Получение генераторного газа методом газификации угля и его использование в энергетике и других областях промышленности

Газификация – это процесс неполного окисления твёрдого топлива (угля) с получением синтетического газа, который называется генераторным газом, или синтез-газом. Процесс проводится в аппаратах специального типа, называемых газогенераторами, или газификаторами, с использованием воздуха или кислорода (или их смеси с водяным паром) в качестве дутьевого реагента (окислителя). Возможно также использование диоксида углерода (CO_2).

По способу подачи топлива в газификатор различают газификацию в плотном слое кускового топлива, в кипящем слое мелкозернистого топлива и в потоке топливной пыли. Последний способ получил наибольшее распространение вследствие высокой интенсивности процесса.

В составе генераторного газа присутствуют следующие вещества: монооксид углерода (CO), водород (H_2), метан (CH_4) – компоненты, определяющие теплотворную способность газа; диоксид углерода (CO_2), водяной пар (H_2O), азот (N_2) – балластные компоненты; сероводород (H_2S), сероорганические соединения, аммиак (NH_3), смолистые вещества – загрязняющие компоненты, причем смолистые вещества образуются при газификации угля в плотном слое.

Наличие в составе генераторного газа CO и H_2 дают возможность использовать генераторный газ не только в энергетической сфере, но и для синтеза различных химических продуктов (жидких углеводородов, спиртов, эфиров и др.), в связи с чем процесс газификации привлекателен для многих отраслей промышленности.

1.2 Методы очистки генераторного газа от сероводорода

Наиболее опасными загрязняющими веществами в генераторном газе являются соединения серы, без очистки от которых его невозможно использовать для получения энергии и химических продуктов.

Основным и самым опасным соединением серы в генераторном газе является H_2S , остальные – сероорганические соединения, доля которых по данным [1] составляет 9-15% об. от общего количества серосодержащих соединений в зависимости от вида угля. Основную часть сероорганических соединений составляет сероокись углерода (COS) [2]. Помимо COS в генераторном газе присутствуют и другие сероорганические соединения, такие как сероуглерод (CS_2), тиофен ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) и тиолы, или меркаптаны ($\text{C}_n\text{H}_{(2n+2)}\text{S}$). Все перечисленные соединения токсичны, коррозионноопасны (особенно при высоких температурах) и являются каталитическими ядами.

На сегодняшний день существуют следующие методы очистки генераторных газов от соединений серы:

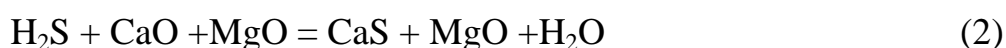
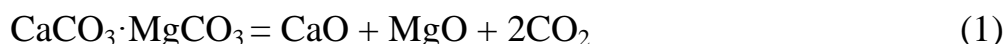
- технологический метод поглощения H_2S (без использования дополнительных аппаратов);
- метод разложения H_2S на водород (H_2) и серу (S_n);
- специальные методы поглощения H_2S из природных и технологических газов: 1) химическая абсорбция растворами аминспиртов при низких температурах; 2) физическое растворение (абсорбция) органическими поглотителями при низких температурах; 3) физическая адсорбция; 4) высокотемпературная хемосорбция оксидами металлов.

1.2.1 Технологический метод улавливания соединений серы в газификаторе

При осуществлении технологического способа сероочистки генераторного газа поглотитель соединений серы добавляется непосредственно в газификатор вместе с топливом. Таким поглотителем может быть, например, известняк (CaCO_3) или доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

Температура применения известняка и доломита должна быть выше температуры их разложения (730 и 900°C соответственно), и этот метод требует значительных тепловых затрат на разогрев подаваемого с топливом поглотителя и его эндотермическую кальцинацию – разложение с образованием активных к H₂S оксидов кальция и/или магния и CO₂.

Например, при вводе с топливом доломита протекают реакции (1-3):



Следует отметить, что оксиды кальция и магния не взаимодействуют с сероорганическими соединениями.

При применении технологического метода сероочистки газа увеличивается зольность топлива и, следовательно, запыленность газа на выходе из газогенератора. Степень связывания соединений серы подобным методом невысока (до 60%) [3], и этот способ зачастую не может заменить специальных методов сероочистки газа. Однако ввод известняка или доломита в газификатор снижает нагрузку на последующие аппараты сероочистки. Это может быть актуально, если используется высокотемпературное поглощение H₂S в неподвижном слое твердого поглотителя.

1.2.2 Разложение сероводорода на водород и серу

Разложение H₂S проводится различными способами: термохимическим, электрохимическим, фотохимическим и плазмохимическим, а также с применением специальных катализаторов.

Плазмохимический метод разложения H₂S, как наиболее исследованный [4], осуществляется при 1500-2100°C в поле центробежных сил, которые смещают химическое равновесие в направлении продуктов разложения за счет быстрого выноса продуктов реакции. При осуществлении плазменного метода разложения H₂S тангенциальная скорость подвода газа должна быть близка к скорости звука

(300 м/с). Энергопотребление плазмохимического процесса за счёт реализации центробежного эффекта составляет около 1,8 кВт-час на 1 м³ газа.

Для сохранения достигнутой в реакционной зоне степени конверсии необходимо обеспечить закалку продуктов до 1000 К со скоростью 10⁶ К/с.

Потребности большинства нефтеперерабатывающих заводов в переработке H₂S могут быть обеспечены 1-2 электродуговыми плазмотронами мощностью до 3 МВт, причём выпуск таких плазмотронов и источников питания к ним налажен.

Исследованный в Грузии поглотитель H₂S из природного газа при температурах 800-1000°C проявляет свойства катализатора разложения H₂S на 50-60% при объёмной скорости газа 1500 ч⁻¹ [5].

Также H₂S можно подвергать разложению в мембранном керамическом реакторе с рутений-молибденовым катализатором [6].

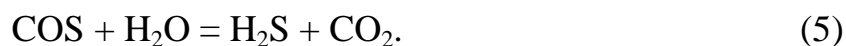
Привлекательность очистки генераторного газа от H₂S состоит в том, что при разложении H₂S газ обогащается водородом. Кроме того, процесс очистки происходит без участия поглотителя, вступающего во взаимодействие с H₂S, поэтому не требуется стадии регенерации этого поглотителя с выделением H₂S или утилизации отработанного серосодержащего поглотителя. Однако необходимо охлаждение генераторного газа до конденсации серы и вывод её из цикла.

Метод разложения сероводорода используется редко и в основном для концентрированных по H₂S газов, не в последнюю очередь из-за энергозатратности процесса разложения. Для генераторных газов, получаемых газификацией угля и содержащих помимо H₂S сероорганические соединения, эти методы не испытывались.

1.2.3 Химическая абсорбция соединений серы

Очистка газов соединений серы методом химической абсорбции основана на химическом взаимодействии жидкого поглотителя с H₂S, содержащимся в газе. В промышленности наиболее распространён и отработан метод поглощения H₂S растворами аминоспиртов (моноэтаноламином, диэтаноламином и др.) [7, 8].

Аминоспирты не поглощают сероорганические соединения, поэтому при очистке генераторного газа от соединений серы с помощью аминоспиртов необходимо предварительно переводить сероорганические соединения в H_2S , что осуществляется путем их гидрирования или гидролиза по реакциям (4, 5):



Для необратимой реакции гидролиза при $120 \div 300^\circ\text{C}$ наиболее широко применимы железохромовые катализаторы, со степенью превращения 90-99,9%. Реакции гидрирования протекают при $120 \div 400^\circ\text{C}$ на катализаторах на основе Fe, Co, Ni, Mo, Cu, Zn или благородных металлов. Наличие значительного количества водяного пара и водорода в генераторном газе гарантированно обеспечивает конверсию COS и других сероорганических соединений.

При рассмотрении возможности применения катализаторов гидрирования сероорганических соединений в среде генераторного газа необходимо отметить следующие обстоятельства:

— использование катализаторов на основе кобальта и никеля не рекомендуется в среде, содержащей более $3 \div 5\%$ (об.) CO и CO_2 , поскольку возможны реакции метанирования (6, 7), что приводит к потерям теплоценных компонентов:



— при наличии в катализаторе большого количества металлических никеля и кобальта может происходить их взаимодействие с CO с образованием высокотоксичных летучих карбониллов $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$;

— при наличии в генераторном газе смол (газификация угля в плотном слое) соединения никеля и кобальта в катализаторе могут разлагать смолы

до углерода и водорода с зауглероживанием катализаторов, либо к их гидрированию вплоть до образования циклогексана (C_6H_{12}).

Эти условия не позволяют применять катализаторы, содержащие кобальт и никель, для гидролиза и гидрирования сероорганических соединений, содержащихся в генераторном газе.

После перевода сероорганических соединений в H_2S проводят очистку газа от этого компонента. Стандартная технологическая схема очистки генераторного газа от H_2S с применением аминспиртов представлена на рисунке 1.

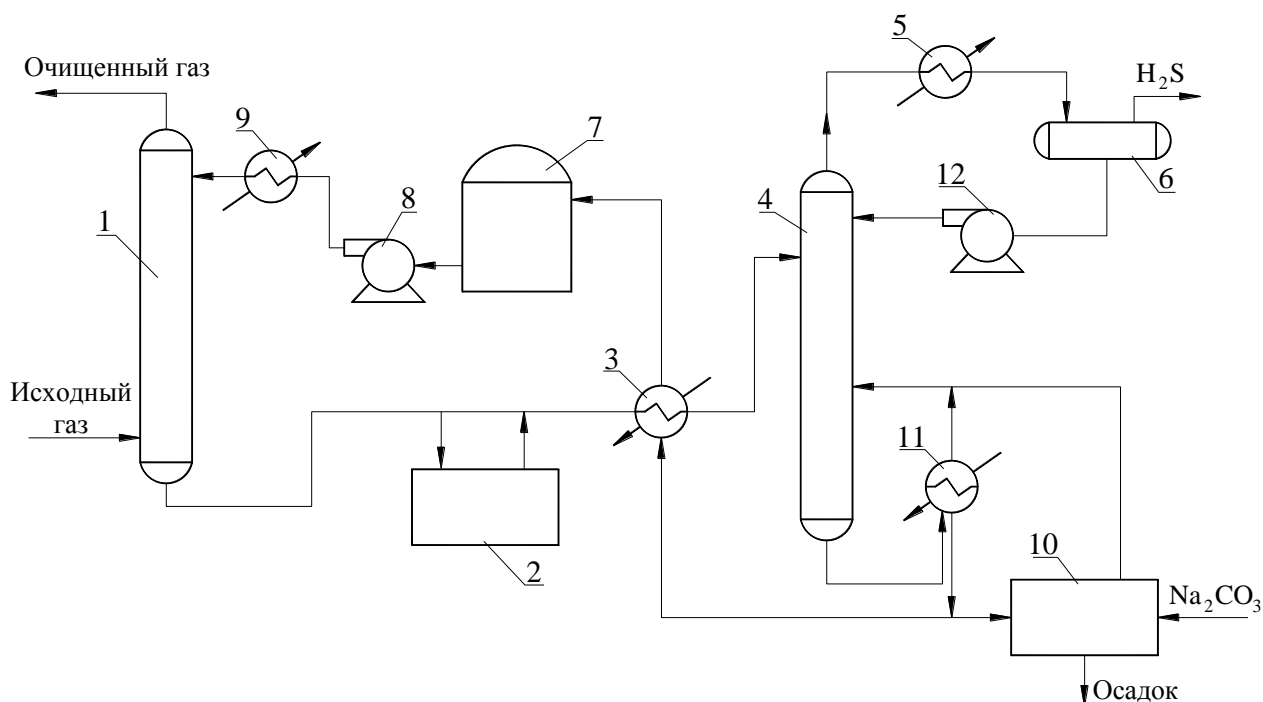


Рисунок 1 – Технологическая схема очистки генераторного газа от H_2S этаноламинами

1 – абсорбер; 2 – фильтр; 3 – теплообменник «амин-амин»; 4 – десорбер; 5 – конденсатор; 6 – сепаратор; 7 – хранилище амина; 8 – насос; 9 – водяной холодильник; 10 – фильтр; 11 – подогреватель; 12 – насос флегмы

Очищенный от пыли генераторный газ охлаждают до $20\div 40^\circ C$ и направляют в абсорбер (1), где он промывается раствором аминспирта, после чего очищенный от сероводорода газ поступает на дальнейшую переработку. Отработанный абсорбент нагревают в теплообменнике «амин/амин» (3) с помощью горячего раствора регенерированного амина и далее направляют в

десорбер (4), в котором в результате подогрева паром в подогревателе (11) отгоняется практически чистый сероводород (с концентрацией до 99,95%), а восстановленный абсорбент, охлажденный в теплообменнике «амин/амин» и дополнительно в водяном холодильнике (9), возвращают в абсорбер. В технологической схеме предусмотрены фильтры (2, 10), предназначенные для очистки раствора амина от продуктов побочных реакций. Сероводород, выделяющийся в десорбере, обычно перерабатывают в серу методом Клауса.

По аппаратурному оформлению абсорберы и десорберы представляют собой вертикальные тарельчатые или насадочные аппараты.

Данный метод очистки газа не только от H_2S , но и от CO_2 распространен в промышленности для очистки природного газа. Однако использование данного метода для сероочистки генераторного газа связано с необходимостью его охлаждения и последующего нагрева, что вызывает потерю значительной доли физического тепла газа. Кроме того, происходит конденсация содержащегося в газе водяного пара, а также смолистых веществ, если они имеются в газе, в результате чего появляется значительное количество загрязненных сточных вод.

Еще одним негативным процессом, протекающим при аминовой очистке газов от H_2S , является коррозия аппаратуры продуктами побочных реакций, для борьбы с которой в раствор амина добавляют ингибитор, а от продуктов коррозии раствор амина очищают фильтрацией через угольные адсорбенты.

Строительство установок абсорбционной очистки целесообразно при производительности по газу не менее $15000 \text{ м}^3/\text{ч}$ (при н.у.: $t=0 \text{ }^\circ\text{C}$; $p=0,103 \text{ МПа}$). Установки Клауса эффективны, когда количество H_2S превышает 1000 тонн в год [8]. Поэтому использование освоенных методов абсорбционного поглощения H_2S для небольших расходов генераторного газа экономически и технически нерационально.

1.2.4 Физическая абсорбция соединений серы

При использовании для сероочистки газов физического абсорбента, осуществляется процесс простого растворения соединений серы на основе закона

Генри (для идеальных газов) или Редлиха-Квонга (для реальных газов). Эффективность данного метода повышается при понижении температуры поглощения (вплоть до минус 70°C при использовании метанола – метод «Ректизол») и повышении парциального давления H_2S , то есть общего давления в системе и объемной концентрации H_2S в газе. Для сероочистки низкоконцентрированных по сероводороду газов, к которым относится и генераторный газ, данный метод используется реже, чем аминовая очистка, а по аппаратному оформлению эти методы похожи.

При сероочистке газов физическими абсорбентами нет необходимости в предварительном гидролизе или гидрировании сероорганических соединений, поскольку они поглощаются физическим абсорбентом.

1.2.5 Физическая адсорбция соединений серы

При физической адсорбции соединений серы из газов происходит их избирательное поглощение твёрдым веществом с развитой удельной поверхностью (адсорбентом), обусловленное силами межмолекулярного взаимодействия. В качестве физических адсорбентов соединений серы используются отработанные десятилетиями стандартные адсорбенты: активированные угли, цеолиты, модифицированные силикагели [9]. Их используют для очистки небольших объемов газов при высоких давлениях и температурах до 150°C, затем осуществляют десорбцию при 0,1 МПа и более высоких температурах. Такие поглотители работают при невысоких исходных концентрациях H_2S и сероорганических соединений (до 100 ppm).

Учитывая, что содержание соединений серы в газах газификации углей превышает 100 ppm, температура физической адсорбции не превышает 150°C, а расход газов значителен, метод физической адсорбции несовместим с технологией высокотемпературной сероочистки генераторного газа.

1.2.6 Хемосорбционные методы поглощения соединений серы из генераторного газа при высоких температурах

Хемосорбционные методы сероочистки газов осуществляются с помощью твердых металлооксидных поглотителей (хемосорбентов). Эти методы основаны на способности соединений серы, прежде всего H_2S , при высоких температурах вступать в химическое взаимодействие с оксидами многих металлов с образованием сульфидов.

Хемосорбенты для высокотемпературной сероочистки генераторных газов представляют собой оксиды кальция, железа, цинка, марганца, титана и других металлов. Образующиеся в результате очистки генераторного газа сульфиды металлов можно либо регенерировать воздухом или другой окислительной смесью с образованием SO_2 , который в зависимости от экономической целесообразности переводят в гипс, элементарную серу или серную кислоту, либо утилизировать без регенерации с выделением из них ценных компонентов.

Общими требованиями [8] к хемосорбентам для улавливания соединений серы, в том числе H_2S , из генераторного газа являются:

- высокая сероёмкость, то есть поглощение максимального количества соединений серы;
- высокая механическая прочность;
- отсутствие или ограниченная возможность побочных реакций с компонентами генераторного газа;
- возможность легкой регенерации для повторного использования или пригодность для последующей утилизации после выработки своего ресурса;
- доступность и дешевизна;
- устойчивость сульфидов металлов при температурах генераторного газа;
- исключение образования углекислых солей за счет CO_2 , содержащегося в газах.

1.2.6.1 Хемосорбционные методы поглощения H_2S из генераторного газа оксидами цинка

Самыми распространенными хемосорбентами очистки газов от сернистых соединений являются хемосорбенты на основе оксида цинка [2, 10-12]. Реакции ZnO с соединениями серы описываются уравнениями (8-11):



Константы равновесия этих реакций, рассчитанные для различных температур по методу Темкина-Шварцмана, приведены в таблице 1.

При 350-400°C основная реакция поглощения H_2S при отсутствии паров воды и водорода практически необратима. Пары воды являются продуктом реакции, поэтому они оказывают влияние на равновесие этой реакции тем больше, чем выше температура [10]. Расчет показывает, что при объемном содержании водяного пара в генераторном газе, равном 27%, и температуре 300°C равновесная концентрация H_2S составляет 0,066 ppm, а при 400°C – 0,65 ppm. При этом равновесная концентрация серооксида углерода составляет соответственно 0,00176 ppm и 0,04 ppm.

Таблица 1 – Константы равновесия реакций поглощения оксидом цинка (ZnO) соединений серы

Константы равновесия	Температура, °C				
	200	300	400	500	600
K_8	$1,09 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^4$	$9,1 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	$7,1 \cdot 10^2$
K_9	$9,9 \cdot 10^8$	$1,25 \cdot 10^7$	$5,8 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$
K_{10}	$6,0 \cdot 10^{19}$	$1,1 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{13}$	$8,0 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{10}$
K_{11}	-	$3,63 \cdot 10^2$	$7,4 \cdot 10^2$	$10,3 \cdot 10^2$	$18,6 \cdot 10^2$

Механизм взаимодействия оксида цинка с сероводородом, согласно математическому моделированию, проведённому в работе [12], включает в себя следующие стадии:

- диффузию H_2S к поверхности оксида цинка;
- химическую реакцию на границе раздела «прореагировавший слой хемосорбента – непрореагировавший объём хемосорбента»;
- диффузию образующейся воды обратно в поток газа;
- переход сульфид-ионов в гексагональную кристаллическую решетку оксида цинка до превращения ее в кубическую структуру ZnS с уменьшением объема пор хемосорбента.

Повышение температуры хемосорбции увеличивает скорость диффузии сульфид-ионов сильнее, чем скорость диффузии молекул H_2S в газовой фазе [12], при этом следует отметить, что максимальная температура применения чистых цинкооксидных хемосорбентов для сероочистки природных и каменноугольных газов обычно не превышает $400\div 450^\circ C$, что связано со спеканием хемосорбента при более высоких температурах [13].

Для работы при более высоких температурах хемосорбенты на основе соединений цинка подвергают легированию другими металлами (железом, кобальтом, алюминием, марганцем и др.). Получение этих хемосорбентов возможно как путём пропитки оксидов цинка солями соответствующих металлов, так и совместным соосаждением гидроксидов цинка и другого металла с последующей их прокалкой.

В работе [14] при температурах $500-700^\circ C$ были исследованы хемосорбенты на основе $Zn-Mn$ с добавлением SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$ и ZrO_2 , полученные совместным соосаждением с последующей прокалкой при $700^\circ C$. Результаты исследований показали, что такие хемосорбенты обладают довольно высокой сероёмкостью, достигающей 15% по массе.

Цинк-алюминиевые хемосорбенты, промотированные Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CeO_2 в количестве $5\div 10\%$ (масс.), очищали каменноугольный газ от H_2S при $480\div 580^\circ C$. Ёмкость хемосорбентов достигала 17-20% массовых, что составляет 80% от теоретически возможной ёмкости [15].

В работе [16] был получен синтетический хемосорбент на основе цинка и алюминия, с помощью которого, помимо хемосорбции сероводорода, проводили разложение аммиака в газе. Кроме этого, ряд хемосорбентов был получен при добавлении в раствор соединений металлов VIII группы (Fe, Co, Ni – до 20% общего содержания в конечном адсорбенте). Сероочистку модельного газа состава (% об.) H_2S (0,06), H_2 (11,7), CO (9,56), CO_2 (5,2), NH_3 (0,5), N_2 (72,98) исследовали при 650°C , давлении 0,1 МПа и расходе газа 50 мл/мин. При этом цинк-алюминиевые соединения, имеющие в своем составе до 20% массовых кобальта, показали наивысшую активность к сероводороду – 21% по массе, хемосорбенты с таким же содержанием железа и никеля – 16% по массе, хемосорбенты, не содержащие легирующих добавок – 13% по массе. Рентгеноспектральным методом в отработанной пробе обнаружены сульфиды цинка ZnS , железа FeS , никеля Ni_3S_2 и кобальта Co_9S_8 .

Необходимо отметить, что соединения цинка и алюминия при организации соосаждения их гидроксидов образуют структуру шпинели ZnAl_2O_4 , которая и обуславливает их высокую химическую активность к сероводороду, причем оксид алюминия Al_2O_3 сам по себе с H_2S не реагирует. В работе [17] говорится о синтезе хемосорбентов, содержащих $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, со шпинельной структурой и с дополнительным содержанием оксида натрия.

Фирма Филипс Петролеум разработала хемосорбент с торговой маркой Z-Sorb III [18], проявляющий высокую активность в многочисленных режимах в фиксированном слое на модельных газах. Он пригоден для удаления соединений серы при $250\div 650^\circ\text{C}$, давлении $0,2\div 2,0$ МПа, объёмной скорости газа $3500\div 10000$ ч⁻¹. Такой хемосорбент готовится смешением подкисленного шлама ZnO и подкисленного раствора Na_2SiO_3 с добавлением в гель аммиака.

Авторы [19] получали смешанные полиметаллические оксиды Fe-Mn-Zn-Ti-O с помощью «золь-гель» метода при $\text{pH} = 2\div 11$ в следующих растворителях: вода/метанол; вода/циклогексан; вода/этиленгликолевый эфир; вода. Источниками цинка, марганца, железа и титана являлись соли – нитраты и ацетаты соответствующих металлов. Полученные образцы обладали хорошими

структурными свойствами. При очистке модельного газа состава (% об) H_2S (0,06), H_2 (25,0), CO_2 (7,5), H_2O (1,0÷3,0), N_2 (62,44÷66,44) их химическая ёмкость к сероводороду составила 8,5% по массе.

В реакторе с неподвижным слоем на модельном газе ($\text{N}_2\text{-H}_2\text{S}$) исследован хемосорбент, основа которого представляет собой магнитные керамические шарики, содержащие трёхвалентное железо. На поверхности этих шариков «золь-гель» методом формировался оксидноцинковый слой [20]. Ряд работ посвящён разработке хемосорбентов, содержащих оксид цинка и активированный уголь [21], или специальных хемосорбентов из твердых гранул оксида цинка, покрытых субстанциями, в которых H_2S растворяется [22]. Температура хемосорбции данными соединениями не превышает 100÷200°C. В более старой работе [23] изучена кинетика поглощения H_2S титанатами и ферритами цинка при 550÷650°C.

При осуществлении циклических процессов сероочистки для получения высоких скоростей хемосорбции и регенерации необходимо иметь как можно более тонкие слои оксида цинка, что достигается нанесением ZnO на носитель с высокоразвитой поверхностью, либо созданием хемосорбентов, содержащих ZnO в кристаллической структуре с высокоразвитой поверхностью [1]. Именно так и проводился синтез хемосорбентов на основе оксида цинка в работах [13-20].

Значительным недостатком цинкооксидных хемосорбентов является их высокая склонность при окислительной регенерации к спеканию и образованию сульфата цинка (ZnSO_4) по реакции (12):



Образование сульфата цинка из сульфида практически исключает возможность повторного использования данного хемосорбента, что экономически невыгодно вследствие высоких затрат на синтез хемосорбента. Правда, в работе [17] говорится о том, что хемосорбенты состава (% масс.) ZnO (25÷80); Al_2O_3 (9÷50); SiO_2 (0,02÷6); K_2O , Na_2O (3,5÷26); TiO_2 , Fe_2O_3 (0÷10) имеют высокую ёмкость по H_2S при 300÷650°C и объёмной скорости газа 1000÷10000 ч⁻¹, высокую механическую прочность и минимальную скорость сульфатации в процессе

циклической работы, а регенерация хемосорбентов проводится паро-воздушной смесью (концентрации кислорода в газе 5% об.) при $650\div 750^{\circ}\text{C}$ и объёмной скорости $3000\div 10000\text{ ч}^{-1}$, но это не более чем частный случай.

Рассмотренные в [12-22] методы улавливания H_2S и других сернистых соединений в подавляющем большинстве случаев являются вариантами лабораторных разработок, в которых использовалась H_2S -содержащая газовая смесь без сероорганических соединений, и только в [18] испытания хемосорбента сероочистки доведены до внедрения торговой марки под названием Z-Sorb III. К сожалению, данных о применении подобного хемосорбента на установках хотя бы опытно-промышленного характера не установлено.

В России высокотемпературные цинкооксидные поглотители на основе ZnO нашли промышленное применение при сероочистке природного газа. Работают эти поглотители при $300\div 400^{\circ}\text{C}$ [1]. Они высокоактивны к H_2S и не взаимодействуют с другими компонентами газа. Однако исходная начальная концентрация H_2S в газе при их использовании невысока (до $150\div 200\text{ ppm}$), поскольку только в этом случае установки с применением ZnO могут работать непрерывно в течение $0,5\div 4$ лет без регенерации, после чего отработанный хемосорбент, содержащий около 25% масс. серы, утилизируют и заменяют. Объём поглотителя в реакторах определяется транспортабельными габаритами аппаратов и, как правило, не превышает 120 м^3 . Диапазон применяемых объёмных скоростей газа – от 600 до 2000 ч^{-1} [7].

Отечественные таблетированные поглотители, разработанные Государственным институтом азотной промышленности (ГИАП) и выпускаемые ныне ЗАО «Катализатор» [24], эффективны при малых объёмных скоростях газа, температуре $350\div 390^{\circ}\text{C}$ и умеренной концентрации сернистых соединений (до 80 мг/м^3 при н.у.). Их фактическая сероёмкость составляет 20-24% по массе, или $0,2\div 0,24\text{ г/г}$. Благодаря большой насыпной плотности каждая загрузка характеризуется продолжительным сроком эксплуатации. Технические характеристики отечественных поглотителей ГИАП приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики цинкооксидных поглотителей ГИАП

Показатель	Значение показателя для марки поглотителя	
	ГИАП-10	ГИАП-10-2
Внешний вид	Таблетки	Таблетки
Насыпная плотность, кг/м ³	1600-1900	1700-1900
Содержание (% масс.): ZnO MgO CuO	94 - -	74 - 10,0±1
Средняя механическая прочность при раздавливании (МПа), не менее	15	15
Условия эксплуатации: температура, °С давление, МПа объемная скорость газа, ч ⁻¹ концентрация H ₂ S в исходном газе, мг/м ³ (при н.у.)	350-390 до 4,0 до 1300 до 80	350-390 до 4,0 до 1300 до 80
Сероёмкость (% масс.), не менее	24 (при 400°С)	20 (при 300°С)

Новомосковским институтом азотной промышленности (НИАП) выпускается цинкооксидный хемосорбент марки НИАП-02-05, характеристики которого представлены в таблице 3 [25].

Таблица 3 – Характеристики цинкооксидного поглотителя НИАП-02-05

Показатель	Значение показателя
Внешний вид	Гранулы цилиндрической формы
Насыпная плотность (кг/м ³)	1100-1300
Содержание (% масс.): ZnO MgO	92-95 5,0-8,0
Средний индекс механической прочности при раскалывании (кг/мм диаметра гранулы), не менее	0,8
Температура эксплуатации, °С	300-390
Сероёмкость при 400°С (% масс.), не менее	28

Данный цинкооксидный поглотитель за счет своей структуры намного лучше аналогов стабилизирован по сероёмкости и поглощает все серосодержащие компоненты: не только H_2S и COS , но также CS_2 и тиолы (меркаптаны). Присутствие трудноудаляемых цинкооксидным хемосорбентом соединений типа тиофена ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) в генераторном газе маловероятно. По опытным данным НИАП, количество поглотителя НИАП-02-05 при температуре 300-400°C, давлении 1,0 МПа, расходе газа 10000 м³/час (при н.у.) и при входном содержании общей серы в газе 200 мг/м³ (при н.у.) составляет 24 м³ (примерно 30 т), при этом время до проскока сероводорода будет равно 0,5 года. За этот период поглотитель отработает примерно 93% своей полной сероёмкости.

Для очистки природного газа от сероводорода используют вертикальные цельносварные реакторы колонного типа с неподвижным (фильтрующим) слоем цинкооксидного хемосорбента (или с двумя слоями). Очищаемый газ в реактор подают через верхний штуцер и распределительное устройство; очищенный газ выходит через нижний штуцер. Устройство подобных аппаратов с неподвижным слоем стандартизировано, а хемосорбент для улавливания соединений серы из газа может быть не только цинкооксидным, но и содержать другие оксиды (железа, марганца и др.).

В последнее время в промышленности разработан ряд катализаторов-адсорбентов H_2S , у которых совмещены функции гидрирования сероорганических соединений и адсорбции H_2S .

Подобные катализаторы-адсорбенты выпускаются Ангарским заводом катализаторов и органического синтеза, например, катализатор-адсорбент АПС [26]. Такой катализатор-адсорбент содержит в своем составе соединения цинка и меди и работает в среде природного или нефтяного газа при 250-400°C. Его характеристики представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристики катализаторов-адсорбентов АПС

Показатель	Значение показателя для марки катализатора-адсорбента		
	АПС-Ф	АПС-Т	АПС-М
Внешний вид	экструдаты	таблетки	экструдаты
Содержание (% масс.): оксида цинка	80	90	35
оксида меди	10,0	–	–
Насыпная плотность, кг/м ³	1500-1800	1500-1800	600-900
Механическая прочность при раздавливании по образующей (МПа), не менее	1,5	3,0	–
Сероёмкость (% масс.), не менее	25 (при 300 °С)	23 (при 400 °С)	–

В конце XX века для очистки природного газа от сероводорода в установках синтеза аммиака импортной поставки в ограниченных масштабах использовались зарубежные поглотители, характеристики которых приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристики зарубежных поглотителей на основе ZnO

Показатель	Значение показателя для марки поглотителя			
	32-4	C-7-2	4010	G-72D
Внешний вид	Шарики	Гранулы	Таблетки	Гранулы
Насыпная плотность, кг/м ³	1240	1200	1400	1100
Удельная поверхность, м ² /г	33,5	19	31	48
Сероёмкость (% масс.) при 400°С	24,0	29,7	32,0	28,2
Индекс прочности при раздавливании диаметра гранулы, МПа	0,62	0,53	-	-
при раскалывании по торцу, МПа	-	-	100 (9,8)	40(3,93)
Пористость, %	58,0	-	42,5	-
Общий объем пор, см ³ /г	0,281	-	0,177	-
Средний радиус пор, нм	-	-	12,5-20,0	-
Плотность, кг/м ³				
кажущаяся	2080	-	2400	-
истинная	5020	-	4170	-

За рубежом в конце XX – начале XXI веков был создан ряд парогозовых установок с газификацией угля. Однако, вследствие консерватизма производства

и широкой проработанностью абсорбционного способа поглощения H_2S аминами и физическими поглотителями, методы высокотемпературного улавливания H_2S и других серосодержащих соединений весьма немногочисленны. Применительно к цинкооксидным хемосорбентам для систем ПГУ с ВЦГ можно отметить технологию KRW (Kellogg-Rust-Westinghouse, газификации угля в кипящем слое, ПГУ «Пиньон Пайн», США). В этой технологии очищенный от пыли генераторный газ с содержанием сероводорода 400 ppm (основная масса серы связывается в топке известняком) и температурой $540^\circ C$ очищают от соединений серы с помощью оксидов цинка (цинкоферрита $ZnFe_2O_4$ или цинкотитаната $ZnTiO_3$), проводя последующую регенерацию сульфидов воздухом [27]. Ещё одним вариантом является технология «Лурги» компании «Дженерал Электрик» (США) с применением цинкоферрита для высокой концентрации H_2S (0,5-0,7 % об.) при $510-540^\circ C$ [27].

Оксид цинка используется также для сероочистки и в других отраслях промышленности. Например, очистку нефтяного сырья от серы для процессов переработки проводят либо каталитическим гидрированием с помощью водорода (гидрообессеривание), либо очищают сырьё с помощью оксида цинка. Реакцию проводят при $400^\circ C$, при этом удаляются тиолы и дисульфиды, которые легко разлагаются термически с образованием H_2S , в то же время большинство сульфидов и тиофенов относительно стабильны при этой температуре. Израсходованный оксид цинка не регенерируют, как и для природного газа, причем процесс не применяют при высоком содержании серы в перерабатываемом сырье. Для очистки от H_2S газов каталитического гидрообессеривания нефтяных остатков и продуктов ожижения угля используют очистку на оксиде цинка как альтернативу аминовому методу очистки.

Таким образом, основными достоинствами сероочистки газов с помощью хемосорбентов на основе оксидов цинка являются:

- высокая степень поглощения всех серосодержащих соединений (трудно поглощается только тиофен C_4H_4S);

- хемосорбенты не способствуют протеканию реакций метанирования и образования карбонильных соединений;
- хемосорбенты не восстанавливаются водородом и СО до металла при рабочих температурах, то есть обладают высокой селективностью.

Недостатком цинкооксидных поглотителей, помимо спекания и сульфатации при окислительной регенерации, является высокая стоимость, обусловленная синтетической природой поглотителя. По данным [28] цена импортного цинкоферрита составляла 7,91 долларов за 1 фунт, или 18 долларов за 1 кг. По данным [29] цена на импортные цинкооксидные адсорбенты-катализаторы в настоящее время достигает 40 евро за 1 кг.

Стоимость отечественного хемосорбента НИАП-02-05 составляет 200 рублей за 1 кг, что значительно ниже стоимости импортных поглотителей. Но всё же использовать его для сероочистки генераторного газа на ПГУ с ВЦГ чрезмерно затратно и нерентабельно с учетом того, что данный хемосорбент не регенерируется и используется однократно.

1.2.6.2 Хемосорбционные методы очистки генераторного газа от H_2S оксидами щёлочноземельных металлов

Соединения щелочноземельных металлов – оксиды кальция (CaO) и магния (MgO), их гидроксиды ($Ca(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$) и карбонаты ($CaCO_3$ и $MgCO_3$) – довольно широко применяют при очистке газов. Их используют при удалении SO_2 из дымовых газов ТЭС, из отходящих газов мусоросжигательных заводов и др. Привлекательность этих поглотителей состоит в их доступности, больших запасах в природе и дешевизне. На сегодняшний день стоимость мелкодисперсной пушонки ($Ca(OH)_2$) составляет 5500 руб./т, негашёной извести (CaO) – 4500 руб./т, мелкодисперсного мела ($CaCO_3$) – 2750 руб./т; известняка из карьера – 400 руб./т [30].

Такие хемосорбенты используют и при очистке генераторного газа от H_2S при температурах выше температуры диссоциации соответствующих карбонатных соединений: $730^\circ C$ для доломита ($CaCO_3$, $MgCO_3$), $640^\circ C$ для

магнезита (MgCO_3); 900°C для известняка (CaCO_3) [31]. В противном случае реагент затрачивается на образование углекислых солей и требуется дополнительный расход тепла на регенерацию.

Довольно распространенным методом промышленной очистки от H_2S является процесс Сквайрза (доломитовая очистка) при $700\text{--}750^\circ\text{C}$ и $1,0\text{--}1,5$ МПа с начальной концентрацией сероводорода 1% (об.) [32]. Этот метод используется преимущественно в металлургии, а в энергетике применяется реже.

В работе [33] для энергоблока мощностью 100 МВт на паровоздушном дутье рассмотрена установка высокотемпературной сероочистки генераторного газа оксидом кальция при 1000°C при начальной объемной концентрации H_2S в газе 0,32-0,77%. Аппарат сероочистки по подобной технологии имеет внутренний диаметр 3,2 м и общую высоту 12 м при высоте слоя реагента (CaO) равной 2 м.

Основными достоинствами процесса очистки газов от H_2S оксидами щелочноземельных металлов являются:

- поглощение H_2S при высоких температурах (для случаев, когда генераторный газ имеет таковую);
- дешевизна хемосорбента по сравнению с соединениями цинка;
- хемосорбент не способствуют протеканию реакций метанирования и образования карбонильных соединений;
- хемосорбент не восстанавливается водородом и CO до металла при рабочих температурах.

Применение хемосорбентов на основе оксидов щелочноземельных металлов ограничено, так как при температурах выше 600°C резко возрастает скорость сероводородной коррозии сталей. При этом перед стадией сероочистки необходимо удалить золу в циклонах и на фильтре, которые подвергаются такой же коррозии. Такие хемосорбенты нецелесообразно применять для сероочистки генераторных газов, получаемых газификацией угля в плотном слое, при которой выходящий из газификатора газ имеет температуру ниже 600°C . В этом случае оксиды кальция и магния можно применять в качестве добавки к углю в

газификаторе, как, например, в работе [34], где рассматривался газификатор с фонтанирующим слоем и использовался обожжённый известняк в качестве поглотителя сероводорода.

Недостатком хемосорбентов на основе щелочноземельных металлов является их невысокая активность к H_2S , кроме того, они практически не поглощают сероорганические соединения.

Тем не менее, дешевизна хемосорбентов сероводорода на основе оксидов щелочноземельных металлов привлекает к ним внимание исследователей. В работе [31] проанализирована хемосорбция сероводорода и разработана математическая модель процесса при 1 МПа с применением доломита и двух различных известняков с размером частиц 0,8-1,0 мм; 1,25-1,6 мм и 1,6-2,0 мм при кальцинировании (900°C) и отсутствии кальцинирования (850°C). Отмечается, что оксид магния не реагирует с сероводородом, но влияет на активность к сероводороду содержащегося в доломите оксида кальция. Авторы [35] исследовали 6 различных обожжённых при 900°C доломитов в режиме неподвижного слоя и установили, что с увеличением доли магния в доломите средняя хемосорбционная ёмкость к сероводороду увеличивается в 1,17 раза.

В работе [36] была исследована сероочистка газа, содержащего сероводород, водород и азот, в псевдооживленном слое при 800°C мелкими частицами известняка. При соотношении $\text{Ca/S} = 2$ степень улавливания сероводорода достигала 90%. Образующийся в результате поглощения H_2S сульфид кальция при воздушной регенерации выше 1200°C превращался в CaO и SO_2 без образования CaSO_4 .

Повысить активность оксидов щелочноземельных металлов к сероорганическим соединениям удалось авторам работы [37], в которой были синтезированы искусственные двойные слоистые гидроксиды магния-алюминия типа $\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,125}$ и $\text{Mg}_{0,65}\text{Al}_{0,35}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,175}$. Химическая активность таких гидроксидов вызвана образованием при синтезе шпинельной структуры типа MgAl_2O_4 . Такая шпинельная структура обуславливает активность соединения на основе магния не только к H_2S , но и к COS , тогда как в доломите

оксид магния является инертной фазой по отношению к H_2S . Однако синтетическое происхождение таких хемосорбентов обуславливает их высокую стоимость в сравнении с природными известняками и доломитами.

Продукты очистки газов от H_2S хемосорбентами на основе оксидов щелочноземельных металлов – сульфиды CaS и MgS – реагируют с водой и парами воды, содержащимися в воздухе, с образованием H_2S , поэтому они не могут быть утилизированы захоронением, а требуют переработки.

Проведенные исследования процесса окислительной регенерации сульфида кальция (CaS) [38], образовавшегося в процессе сероочистки модельного газа газификации угля, до инертных оксида кальция (CaO) и сульфата кальция (CaSO_4) показали, что лучшим окислителем является азото-кислородная смесь, при этом с повышением содержания кислорода в смеси и увеличением её линейной скорости снижается остаточное содержание CaS . В ходе экспериментов изменялись такие параметры как размер частиц хемосорбента и высота слоя, состав и скорость газо-окислителя, температура ($700\text{-}850^\circ\text{C}$). Газообразными продуктами регенерации были CO_2 , SO_2 , H_2S и COS . Было обнаружено, что эффективность регенерации сильно зависит от размера частиц, подвергаемых окислению. Хотя соединения щелочноземельных металлов не поглощают сероорганические соединения, при осуществлении регенерации сульфида кальция с помощью 100%-ного CO_2 газообразным продуктом регенерации является SO_2 , а также COS и CS_2 , что нежелательно из-за усложнения очистки регенерационного газа. Присутствие водяного пара увеличивает остаточную концентрацию CaS в конечном продукте, но также увеличивает содержание CaO . Регенерация чистым водяным паром идет с низкой скоростью и с получением H_2S и SO_2 .

Несмотря на широкую проработанность процесса сероочистки газов соединениями щелочноземельных металлов, опытно-промышленные установки по удалению H_2S из генераторного газа газификации с помощью карбонатов кальция и магния в России и за рубежом отсутствуют.

1.2.6.3 Хемосорбционные методы поглощения H_2S из генераторного газа оксидами железа

Железо – самый распространённый металл в земной коре после алюминия, в связи с чем соединения железа используются очень широко, в том числе и при высокотемпературной сероочистке газов газификации твёрдого топлива. При этом необходимо учитывать, что вследствие переменной валентности железа его оксиды могут вступать в реакцию не только с H_2S , но и с другими восстановительными компонентами генераторного газа. Термодинамическая вероятность протекания этих реакций отражена в таблице 6 [32], где представлено изменение энергии Гиббса ΔG_T (величины $\Delta G_T/T$) при 500-900°C, расчет которой проводился авторами методом Темкина-Шварцмана по уравнению (13):

$$\Delta G_T/T = (\Delta H^\circ_{298}/T) - \Delta S^\circ_{298} - (\Delta a_0 M_0 + \Delta a_1 M_1 + \Delta a_2 M_2 + \Delta a_{.2} M_{.2}), \quad (13)$$

где: ΔH°_{298} – изменение энтальпии реакции при 298 К, Дж/моль;

ΔS°_{298} – изменение энтропии реакции при 298 К, Дж/моль К;

$\Delta a_0, \Delta a_1, \Delta a_2, \Delta a_{.2}$ – коэффициенты температурного изменения изобарной теплоемкости $C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_{.2} T^{-2}$

$M_0, M_1, M_2, M_{.2}$ – коэффициенты для различных температур [39].

T – абсолютная температура, К.

Расчет величин $\Delta H^\circ_{298}, \Delta S^\circ_{298}, \Delta a_0, \Delta a_1, \Delta a_2, \Delta a_{.2}$ для химических реакций проводится по закону Гесса. Результаты расчёта отображены в таблице 6.

Анализ данных таблицы 6 показывает, что оксиды железа реагируют с H_2 и CO (реакции 5-14, таблица 6), причем реакция 5 наиболее вероятна, так как для нее величина $\Delta G_T/T$ имеет наивысшее отрицательное значение (434-449 Дж/(моль К) по модулю). Поэтому поглощение H_2S оксидами железа может сопровождаться изменением концентрации CO и H_2 .

Соединение железа с серой термодинамически существует в виде сульфида железа FeS . Таким образом, по законам термодинамики, процесс сероочистки генераторного газа будет определяться в основном реакцией 5 (таблица 6).

Таблица 6 – Значения энергии Гиббса ($\Delta G_T / T$) основных и побочных реакций сероводорода с оксидами железа

№	Реакция	$\Delta G_T / T$, Дж/моль при температуре, °С				
		500	600	700	800	900
1	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{S} = 2 \text{FeS} + 3 \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{S}_2$	-77,0	-84,9	-92,0	-98,1	-105,0
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2\text{S} = 3 \text{FeS} + 4 \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{S}_2$	-98,6	-104,9	-111,1	-116,9	-123,1
3	$\text{FeO} + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{H}_2\text{O}$	-61,5	-55,9	-52,1	-50,7	-48,3
4	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{H}_2$	-72,0	-64,0	-58,4	-56,2	-52,3
5	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 = 2\text{FeS} + 3\text{H}_2\text{O}$	-448,5	-443,3	-440,1	-439,4	-433,9
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 = 3 \text{FeS} + 4 \text{H}_2\text{O}$	-165,8	-158,9	-154,4	-153,2	-150,5
7	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{S} + \text{CO} = 2 \text{FeS} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-158,0	-147,3	-139,8	-136,6	-131,23
8	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{H}_2\text{S} + \text{CO} = 3 \text{FeS} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-179,2	-166,9	-158,3	-154,6	-148,4
9	$2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeS} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-125,3	-122,1	-120,3	-121,1	-119,0
10	$2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{S} + 2 \text{H}_2 = 5 \text{FeO} + \text{FeS} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-27,4	-42,2	-52,8	-57,8	-64,8
11	$2 \text{FeO} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{FeS} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-53,0	-50,1	-48,3	-48,0	-47,3
12	$2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{CO} =$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-137,3	-128,2	-21,8	-119,0	-114,8
13	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{CO} = 2\text{FeO} + \text{FeS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-55,0	-53,6	-52,4	-51,3	-49,8
14	$2 \text{FeO} + \text{H}_2\text{S} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{FeS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-64,7	-55,3	-49,0	-45,9	-41,4

Известно, что даже при термодинамической вероятности протекания какой-либо реакции, ее скорость может быть настолько мала, что данной реакцией можно пренебречь. Подтверждением этому служит использование соединений железа (в виде цинкоферритов) на ряде опытно-промышленных установок ПГУ с газификацией угля при температурах не выше 540°C [40], при этом не сообщается о каких-либо изменениях в составе генераторного газа применительно к основным горючим компонентам (CO, H₂, CH₄). Данное явление объясняется именно малой скоростью реакции восстановления оксидов железа в указанном температурном интервале.

Согласно закону Аррениуса повышение температуры генераторного газа увеличивает скорость любой химической реакции, что наглядно показано в монографии [32]. В ней рассмотрен процесс очистки от H₂S гематитом (Fe₂O₃)

Курской магнитной аномалии модельного газа, содержащего H_2S (0,34% об.), H_2 (19,29% об.), CO_2 (5,83% об.) и N_2 (74,54% об.). При этом отмечено, что при 600-800°C снижается концентрация H_2 и увеличивается доля CO , что объясняется протеканием реакции реконверсии двуокси углерода водородом (14):



и реакций восстановления хемосорбента. Однако при температурах ниже 600°C подобными реакциями на практике пренебрегают из-за их малой вероятности. При прочих равных условиях побочные реакции реконверсии и восстановления хемосорбента протекают интенсивнее с увеличением температуры от 600 до 800°C, уменьшением времени реагирования от 33 до 3 минут, и увеличением линейной скорости газа от 0,27 до 0,65 м/с [32].

В работе [41] экспериментально изучена хемосорбция H_2S из каменноугольного газа при 0,1-1,0 МПа и 400-500°C на гематите. Отмечается следующий механизм хемосорбции:

- сероводород реагирует с атомами железа, которые находятся на внешней поверхности частиц оксида железа, доступных для диффузии газа к их поверхности. По мере отработки этой поверхности хемосорбция сероводорода замедляется;
- по мере заполнения поверхности продуктом реакции (сульфидом железа) увеличивается диффузия сульфид-иона в глубь кристаллита оксида железа, которая продолжается и при отсутствии сероводорода в газовой фазе, из-за градиента концентрации сульфид-ионов между поверхностными и внутренними слоями кристаллита;
- наружная поверхность кристаллита освобождается от сульфид-ионов и заменяется ионами кислорода, диффундирующими к поверхности из внутренних слоев кристаллита;
- происходит повышение скорости хемосорбции сероводорода при возобновлении его подачи в газовую фазу.

Наличие CO_2 в генераторном газе не влияет на очистку от H_2S , так как

температура диссоциации углекислого железа составляет 360-450°C.

Высокотемпературная адсорбция H_2S при 500-600°C изучалась в работе [42] в реакторе с неподвижным слоем из ферритов цинка и хрома. Отмечено увеличение количества и среднего размера макропор после образования сульфидов FeS , MnS , ZnS , Cr_2S_3 и регенерации. Отмечено снижение степени поглощения сероводорода при увеличении концентрации водорода и её увеличение с ростом концентрации CO .

В промышленных условиях очень важным показателем является механическая прочность поглотителя, которой чистый оксид железа (гематит) не обладает, поэтому хемосорбенты, содержащие оксиды железа, должны содержать в своем составе носитель (например, алюмосиликаты $Al_2O_3-SiO_2$) и связующее вещество (например, силикат натрия, лигносульфонат натрия и др.).

Весьма перспективно изготовление поглотителей на базе многих отвальных твёрдых промышленных отходов, содержащих комплексные оксидные соединения и обладающих высокой хемосорбционной активностью к H_2S .

Оксиды железа Fe_2O_3 содержат многие промышленные отходы: сернокислотные огарки, образующиеся при обжиге железного колчедана; отходы глинозёмного производства по способу Байера и др. Так, при получении глинозёма по способу Байера образуется 6,5 млн. тонн в год красного шлама, содержащего 50-75% Fe_2O_3 (данные по СНГ), из которых изготавливаются поглотители методом грануляции. В качестве активатора используется хлорид аммония (NH_4Cl), в качестве связующего – лигносульфонат натрия ($C_{20}H_{24}Na_2O_{10}S_2$) [17]. Время защитного действия таких хемосорбентов составляет от нескольких суток до 1,5 месяцев и более.

В качестве высокотемпературных хемосорбентов сероводорода, содержащих оксиды железа, авторы [43, 44] применяли так называемые «красные земли», содержащие гематит (Fe_2O_3). Согласно этим данным они работают 10 циклов в плотном слое (очистка при 500°C, регенерация при 750°C). Время каждого цикла составляло 32 минуты. Высокая сероёмкость хемосорбента (до

19% масс.) авторы работы объясняют образование шпинельной структуры FeAl_2O_4 .

Регенерацию полученного при сероочистке сульфида железа (FeS) проводят обычно при $750\text{-}800^\circ\text{C}$ окислением кислородом воздуха или с использованием паро-воздушной смеси [32]. При этом отсутствует побочная реакция сульфатации, которая может протекать при такой регенерации сульфидов других металлов.

В сернокислотной промышленности для получения SO_2 , а затем серной кислоты (H_2SO_4) проводят обжиг природного железного колчедана (FeS_2) при 750°C [45].

1.2.6.4 Хемосорбционные методы поглощения H_2S из генераторного газа оксидами марганца

Оксиды марганца, так же как и оксиды железа, обладают способностью поглощать H_2S . Переменная валентность марганца позволяет его оксидам не только вступать во взаимодействие с сероводородом, но также поддерживать окислительно-восстановительные реакции с компонентами генераторного газа (H_2 , CO , CH_4) [32]. Термодинамическая вероятность подобных реакций при $500\text{-}900^\circ\text{C}$ представлена в таблице 7 (для величины $\Delta G_T/T$).

Таблица 7 – Значения энергии Гиббса основных и побочных реакций сероводорода с оксидами марганца

№ п/п	Реакция	$\Delta G_T/T$, Дж/моль при температуре, $^\circ\text{C}$				
		500	600	700	800	900
1	$3 \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2 \text{H}_2 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{MnS} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-537,2	-488,8	-450,1	-418,6	-392,5
2	$4 \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 3 \text{H}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{MnS} + 4 \text{H}_2\text{O}$	-755,7	-686,6	-658,0	-585,7	-548,0
3	$2 \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2 \text{H}_2 = \text{MnO} + \text{MnS} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-457,6	-419,3	-388,5	-362,4	-342,6
4	$2 \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 3 \text{H}_2 = \text{Mn} + \text{MnS} + 4 \text{H}_2\text{O}$	-298,1	-279,9	-270,2	-255,3	-242,9
5	$2 \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{MnS} + 2\text{H}_2\text{O}$	-188,6	-178,7	-165,4	-154,5	-145,5
6	$2 \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{S} + 2 \text{H}_2 = 5 \text{MnO} + \text{MnS} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-256,3	-246,1	-237,9	-231,0	-225,2
7	$2 \text{MnO} + \text{H}_2\text{S} + 2 \text{H}_2 = \text{Mn} + \text{MnS} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+239,8	226,9	217,0	209,1	202,7
8	$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 = \text{MnS} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-250,7	-227,6	-209,2	-185,9	-175,8
9	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 = 2 \text{MnS} + 3\text{H}_2\text{O}$	-229,4	-211,0	-196,4	-184,7	-183,8

№ п/п	Реакция	$\Delta G_T/T$, Дж/моль при температуре, °С				
		500	600	700	800	900
10	$Mn_3O_4 + 3 H_2S + H_2 = 3 MnS + 4 H_2O$	-558,9	-496,7	-455,3	-421,9	-394,4
11	$MnO + H_2S = MnS + H_2O$	-58,9	-53,5	-49,3	-46,0	-43,4
12	$Mn + H_2S = MnS + H_2$	-219,9	-194,5	-174,6	-158,6	-145,6
13	$3 MnO_2 + H_2S + 2CO = Mn_2O_3 + MnS + H_2O + 2CO_2$	-565,8	-506,7	-459,9	-420,4	-390,5
14	$2 MnO_2 + H_2S + 2 CO = MnO + MnS + H_2O + 2 CO_2$	-484,0	-434,8	-395,7	-370,6	-337,6
15	$2 MnO_2 + H_2S + 3 CO = Mn + MnS + H_2O + 3 CO_2$	-341,5	-307,5	-280,6	-263,6	-241,1
16	$2 Mn_2O_3 + H_2S + CO = Mn_3O_4 + MnS + H_2O + CO_2$	-206,5	-183,6	-165,4	-152,8	-138,1
17	$Mn_3O_4 + H_2S + CO = 2 MnO + MnS + H_2O + CO_2$	-172,6	-159,7	-149,5	-143,3	-134,7
18	$2 MnO + H_2S + CO = Mn + MnS + H_2O + CO_2$	+86,1	76,4	68,5	63,1	56,3
19	$MnO_2 + H_2S + CO = MnS + H_2O + CO_2$	-475,0	-451,3	-421,3	-401,4	-384,4
20	$Mn_2O_3 + 2 H_2S + CO = 2 MnS + 2 H_2O + CO_2$	-126,3	-102,3	-83,2	-67,7	-54,7
21	$Mn_3O_4 + 3 H_2S + CO = 3 MnS + 3 H_2O + CO_2$	-289,0	-265,0	-246,2	-231,2	-218,9
22	$3 MnO_2 + 3 H_2S = Mn_2O_3 + MnS + 3 H_2O + S_2$	-397,9	-374,3	-355,4	-342,6	-326,4
23	$5 MnO_2 + 6 H_2S = Mn_3O_4 + 2 MnS + 6 H_2O + 2 S_2$	-740,5	-695,0	-661,6	-639,1	-610,3
24	$2 MnO_2 + 3 H_2S = MnO + MnS + 3 H_2O + S_2$	-318,4	-304,9	-293,8	-286,2	-276,6
25	$MnO_2 + 2 H_2S = MnS + 2 H_2O + S_2$	-54,0	-73,2	-88,2	-97,7	-110,2
26	$9 Mn_2O_3 + H_2S = 6 Mn_3O_4 + SO_2 + H_2O$	489,3	505,4	518,9	528,4	540,4
27	$3 Mn_3O_4 + 10 H_2S = 9 MnS + 10 H_2O + SO_2$	1527,4	1304,6	1126,7	1010,8	860,6
28	$2 MnO + H_2S = 2 Mn + SO_2 + H_2$	463,0	390,0	331,9	294,6	245,6
29	$H_2S = 0,5 S_2 + H_2$	+70,1	-57,8	-48,2	-40,5	-34,2
30	$MnCO_3 = MnO + CO_2$	-15,0	-25,3	-31,6	-35,2	-36,5
31	$MnS + 0,5 S_2 = MnS_2$	-5,5	4,9	13,2	20,1	25,9

Анализ данных таблицы 7 показывает, что наибольшую склонность к протеканию реакций восстановления имеет MnO_2 , среднюю – Mn_2O_3 и Mn_3O_4 , наименьшую – MnO .

Расчетные величины энергии Гиббса ($\Delta G_T/T$), представленные в таблицах 6 и 7, показывают, что реакции взаимодействия сероводорода с оксидами марганца термодинамически более предпочтительны, чем реакции с оксидами железа.

В [32] отмечается, что при взаимодействии оксидов марганца с сероводородом не происходит их восстановления до металлического марганца (см. реакции таблицы 7), потому что MnO и MnS обладают одинаковой кристаллической решеткой, тогда как оксиды железа, наряду с сульфатацией, могут восстанавливаться до металлического железа. При этом в восстановительной среде не происходит также выделения элементарной серы.

В промышленности используется множество катализаторов на основе различных соединений марганца: MnO (манганозит), β - MnO_2 (пиролюзит), γ - MnO_2 (рамсделит), $Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ (браунит), Mn_3O_4 (гаусманит), $Mn(OH)_2$ (пирохроит), MnP , α - MnS , β - MnS , γ - MnS и др. Также существуют смешанные катализаторы, содержащие смеси оксидов марганца с оксидами других металлов, и каталитические системы с небольшим количеством соединений марганца в качестве активаторов.

Марганцевые и железомарганцевые адсорбенты и катализаторы имеют широкое промышленное применение при очистке природного газа от примесей сернистых соединений, включая H_2S .

Ангарский завод катализаторов и органического синтеза (АЗКиОС) производит отечественные бифункциональные катализаторы-адсорбенты КАС-50 и АГС-60 [26]. Их параметры представлены в таблице 8. Данные катализаторы-адсорбенты предназначены для сероочистки природного газа при 300-400°C и представляют собой экструдаты, состоящие из оксидов марганца и алюминия, и обладают сероёмкостью 20-22% масс. В качестве активного марганецсодержащего компонента в этих катализаторах-адсорбентах выступает пиролюзит MnO_2 .

Таблица 8 – Параметры марганецсодержащих катализаторов-адсорбентов

Наименование показателя	Марка адсорбента	
	КАС-50	АГС-60
Массовая доля марганца, %	55±5	60±10
Насыпная плотность, г/см ³	1,1±0,2	1,0
Коэффициент прочности, кг/мм, не менее	0,9	1,0±0,2
Удельная поверхность, м ² /г, не менее	50	50
Сероемкость, %, не менее	20	22

Следует отметить, что поведение материалов на основе пиролюзита в среде генераторного газа до сих пор не было исследовано.

В работе [46] китайскими учеными представлены результаты исследования сероочистки природного газа с использованием различных носителей, такие как γ -Al₂O₃, пропитанных соединениями марганца (ацетатом или нитратом).

Интересные данные, отраженные в [5], получены учеными Грузии. В этой работе был экспериментально исследован таблетированный оксидно-марганцевый поглотитель для очистки природного газа от H₂S, приготовленный на основе марганцевых руд, содержащих пиролюзит (MnO₂). По механической прочности и термостабильности исследованный хемосорбент превосходит цинкооксидный поглотитель ГИАП-10-2, однако уступает ему по плотности и объёму пор. Испытания проводились при объёмной скорости газа 500-1000 ч⁻¹ и температуре 350-450°С. Сероёмкость хемосорбента составила 18-22% по массе.

1.2.6.5 Хемосорбционные методы поглощения H₂S из генераторного газа другими оксидами

Помимо оксидов цинка, железа, марганца и щёлочноземельных металлов для очистки генераторного газа от сероводорода возможно применение оксидов других металлов, из которых наибольшее внимание привлекают оксиды меди и церия.

В работах [47, 48] в качестве хемосорбента сероводорода исследовали синтезированные мезопористые структуры на основе меди (активный материал) и

силиката SBA-15 (подложка) с массовым содержанием меди 21,97 и 40,2%. Поглощение сероводорода из газа проводили при 515-565°C, при этом активность поглотителей была невелика: 0,63 и 1,57 г серы на 100 г поглотителя после трех циклов сорбции-регенерации. Однако отличительной особенностью такого поглотителя является высокая прочность и долговечность.

Авторами [49] рассмотрена адсорбция сероводорода на оксидах редкоземельных металлов – церия (CeO_2 , Ce_2O_3) и лантана (La_2O_3) при 650°C из газовой смеси, содержащей (% об.) H_2S (0,1); H_2 (20,0); CO (1,0); CO_2 (10,0), N_2 (68,9). Отличительной особенностью данной технологии являлось её использование для очистки анодного газа для топливных элементов, поэтому применяемый адсорбент должен быть высокоактивным и очищать газ до содержания H_2S , не превышающего 1-3 ppm. Адсорбенты до и после опыта имели удельную поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) и сероёмкость ($\text{мг}/\text{г}$), представленную в таблице 9. Регенерацию адсорбентов проводили при 800°C газом следующего состава (% об.): H_2 (50); H_2O (10), He (40).

Таблица 9 – Удельная поверхность и сероёмкость адсорбентов H_2S на основе оксидов церия и лантана

Адсорбент	Удельная поверхность до опыта, $\text{м}^2/\text{г}$	Удельная поверхность после опыта, $\text{м}^2/\text{г}$	Сероёмкость, $\text{мг}/\text{г}$
CeO_2	10,2±0,4	9,8±0,2	1,0
Ce_2O_3 - 70% La_2O_3 - 30%	9,2±0,3	8,5±0,2	1,3
La_2O_3	3,5±0,6	3,4±0,2	0,9

В работе [50] исследовались также оксиды на основе бинарных соединений марганца с ванадием, цинком и церием, а также с использованием чистого CeO_2 . Данные поглотители сероводорода использовались в аппаратах с неподвижным слоем при температуре 600°C. Причём способность к поглощению H_2S возрастает при вводе марганца в CeO_2 и достигает максимума при отношении $\text{Ce}/\text{Mn} = 1/3$. Отличительной особенностью хемосорбентов сероводорода, содержащих CeO_2 является тот факт, что при окислительной регенерации сульфидов получается элементарная сера, а не диоксид серы (SO_2). После 10 циклов регенерации

активность хемосорбента не падает. Соединения V-Mn, Zn-Mn и Fe-Mn показывают меньшую активность.

Имеется работа об адсорбции H_2S на платине [51], однако стоимость этого металла настолько велика, что данные этой работы имеют чисто познавательный интерес.

1.3 Получение синтетических хемосорбентов сероводорода

Высокотемпературные поглотители H_2S могут быть получены путём направленного синтеза на основе химических реактивов, который позволяет получать различные оксидные материалы заданного состава с контролируемыми свойствами.

1.3.1 Традиционный метод синтеза хемосорбентов сероводорода

Наиболее распространенным способом получения дисперсных осадков оксидов металлов является осаждение из растворов соответствующих солей аммиаком, щелочами и карбонатами щелочных металлов, при этом минимальный размер первичных частиц не зависит от природы осадителя и составляет около 450 нм. В зависимости от условий проведения синтеза первичные частицы срастаются в агрегаты различных размеров. Степень агрегации зависит от многих факторов и регулируется условиями синтеза. При варьировании температуры, продолжительности синтеза и кислотности среды (pH) можно получать необходимый гидроксид металла, который затем путём термообработки переводят в оксид.

Традиционная схема приготовления такого оксида, например, цинкоферрита для поглощения H_2S , представлена в виде блок-схемы на рисунке 2.

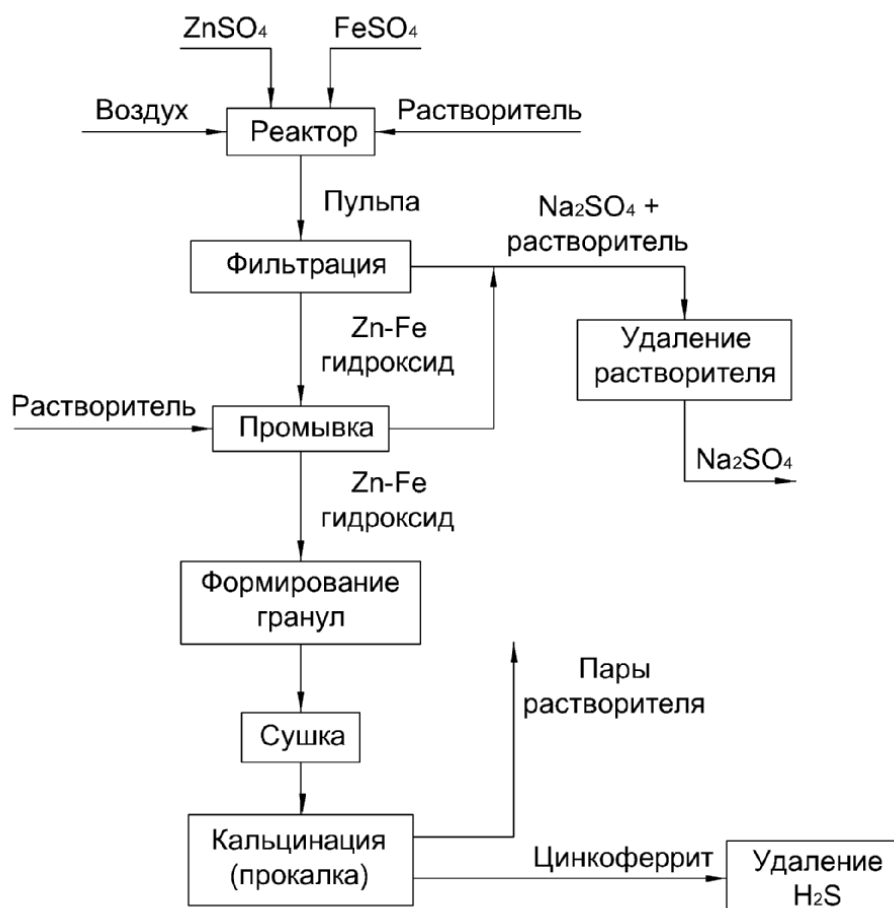
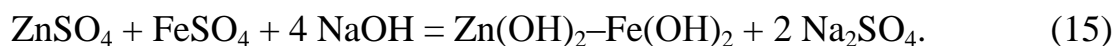


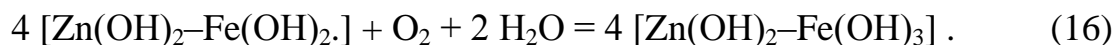
Рисунок 2 – Блок-схема получения цинкоферрита

В реактор синтеза, чаще всего представляющий собой ёмкость с мешалкой, добавляют исходные реагенты – соли цинка ($ZnSO_4$) и железа ($FeSO_4$) и гидроксид натрия ($NaOH$), а также растворитель, в качестве которого чаще всего берут воду. Исходными солями могут быть не только сульфаты, но и нитраты, ацетаты и др. Процесс проводят при строго контролируемой величине pH.

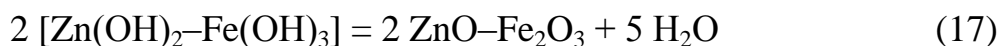
В результате образуется смешанный гидроксид цинка и железа по реакции (15):



Гидроксид железа (II) неустойчив и под действием воздуха окисляется до гидроксида железа (III) по реакции (16):



Полученный осадок гидроксидов цинка и железа отфильтровывают от раствора солей натрия, промывают растворителем, после чего материалу придают нужную форму, например, экструзией. Сформированные частицы сушат при 120-180°C и прокаливают при 700-800°C и выше. При этом получается конечный продукт – цинкоферрит:



Полученный продукт направляют на очистку генераторного газа от сероводорода и других серосодержащих веществ.

Согласно материальному балансу процесса для получения 1 кг цинкоферрита с соотношением Zn/Fe, например, равным 1/2, необходимо 668,5 г ZnSO₄ и 1267,3 г FeSO₄, а также 998,3 г гидроксида натрия NaOH.

Для синтезов в промышленном масштабе используются реактивы марки ЧДА (чистый для анализа) со следующей стоимостью [52]:

- семиводный сульфат цинка по ГОСТ 8723-82 (ZnSO₄·7 H₂O) – 40 руб./кг;
- моногидрат сульфата железа (FeSO₄·H₂O) – 19 руб./кг;
- гидроксид натрия (NaOH) – 30 руб./кг.

Таким образом, затраты на реактивы для получения цинкоферрита необходимого состава в промышленном масштабе составляют 81 рубль за 1 кг цинкоферрита.

При этом в цену цинкоферрита, или любого другого хемосорбента, входят также затраты на:

- оборудование (реактор, фильтр, кальцинатор и др.);
- растворитель (воду или любой другой);
- подвод тепла для прокалки гидроксидов;
- систему контроля качества получаемого продукта;
- утилизацию отработанного раствора сульфата натрия или иной соли.

Таким образом, получение синтетических хемосорбентов сероводорода на основе химических реактивов является весьма затратным методом.

1.3.2 Золь-гель метод синтеза хемосорбентов сероводорода

В последнее время, в связи с бурным развитием нанотехнологии, многие хемосорбенты и катализаторы получают так называемым золь-гель (sol-gel или spin-on-glass process) процессом синтеза оксидов и гидроксидов металлов наноразмерного масштаба. Этот метод является модификацией традиционного способа, но при этом позволяет получать материалы с иными свойствами.

Под золь-гель методом понимают совокупность стадий, включающую приготовление прекурсора (гидроксида исходного металла) и последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель.

Золи и гели – это соответственно жидкие и студнеобразные дисперсные системы, промежуточные между истинными растворами и грубодисперсными системами – суспензиями и эмульсиями [53]. С экологической точки зрения золь-гель метод является оптимальным, поскольку он не даёт стоков из-за исключения многочисленных стадий промывки.

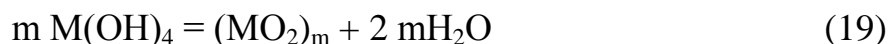
Золь-гель метод основан на реакциях полимеризации неорганических соединений и включает следующие стадии [54]:

- 1) приготовление раствора (в качестве растворителей чаще всего служат различные спирты);
- 2) образование геля;
- 3) сушка;
- 4) термообработка.

Обычно исходными веществами служат алкоксиды металлов с общей формулой $Me(OR)_x$, где Me – металл (Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, W, Mn, лантаниды и др.), R – алкольный или ароматический радикал. Они подвергаются реакции гидролиза при добавлении воды или соответствующих хлоридов в водной среде [55].

Последующая полимеризация (конденсация) приводит к формированию геля, например по реакциям (18, 19):





Реальный процесс намного сложнее и протекает по многомаршрутному механизму. При этом существенное значение имеют условия протекания: использование катализаторов, природа металла и алкоксильной группы.

Золь-гель метод имеет более простую технологическую схему синтеза по сравнению с традиционной схемой и позволяет достичь снижения энергетических затрат и высокой степени чистоты продуктов на всех стадиях синтеза. При этом возможно получение продуктов, которые характеризуются:

- монофазной кристаллической структурой, обладающей высокой степенью совершенства;
- строго стехиометрическим составом;
- отсутствием посторонних фаз;
- высокой величиной удельной поверхности (130-1260 м²/г).

Насыпная плотность получаемых золь-гель методом хемосорбентов равна 0,05-0,10 г/см³. Метод позволяет контролировать размер частиц и структуру пор материалов на разных стадиях синтеза (за счёт изменения продолжительности реакции, температуры, концентрации и химического состава реагентов), изменять реологические (структурно-механические) свойства дисперсной системы в широких пределах [55-59].

На первой стадии золь-гель процесса реакции гидролиза и поликонденсации приводят к образованию коллоидного раствора (золя), содержащего частицы гидроксидов, размер которых не превышает несколько десятков нанометров. Увеличение объемной концентрации дисперсной фазы или иное изменение внешних условий (рН, замена растворителя) приводят к интенсивному образованию контактов между частицами и образованию монолитного геля, в котором молекулы растворителя заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку, образованную частицами гидроксидов.

Концентрирование золь с последующим гелеобразованием осуществляют путем диализа, ультрафильтрации, электродиализа, упаривания при относительно низких температурах, или экстракции [53].

Золь-гель процесс часто используют для получения пористых материалов, которые применяют в качестве адсорбентов, катализаторов или носителей катализаторов. Например, в работе [60] были получены макропористые плёнки ZnO золь-гель методом с использованием полиэтиленгликоля (органический реагент), ацетата цинка (прекурсор), этанола или метанола (растворитель) и $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_2\text{OH})_2$ (хелатирующий агент).

Недостатками использования золь-гель метода является то, что этот процесс медленный и не очень удобен для крупнотоннажного производства, кроме того, алкоксидные соединения дороги и пожароопасны, их использование требует сложной техники работы.

Золь-гель методы синтеза сложных оксидов с использованием неорганических солей (нитратов и галогенидов) позволяют избежать многих недостатков, возникающих при использовании органических реагентов. В ряде случаев они позволяют непосредственно в пульпе синтезировать целевые продукты, не требующие дальнейшей высокотемпературной обработки.

Ещё одним методом синтеза является цитратный золь-гель синтез. Метод не требует специальной аппаратуры (отсутствие операции центрифугирования, фильтрации, промывки и сушки), а в качестве исходных материалов чаще всего используются доступные нитраты. Препаративно-цитратный вариант золь-гель процесса осуществляется следующим образом. К смеси водного раствора нитратов и избытка этиленгликоля (иногда для повышения pH до 3-5 необходимо введение аммиачной воды) добавляют раствор лимонной кислоты в соотношении 1 г-эквивалент кислоты на 1 г-эквивалент металла. При этом образуются металл-цитратные комплексы, что способствует образованию низкомолекулярных олигомеров. Полученный гель подвергается термообработке с разложением нитратов металлов до соответствующего оксида, а также оксидов азота.

Условия сушки, во время которой происходит удаление летучих компонентов, определяют текстуру продукта. Образование структуры и текстуры продукта завершается на стадии термообработки.

Большая часть рассмотренных в этой главе синтетических высокотемпературных хемосорбентов сероводорода на основе Zn, Mg, Fe, Cu, Se и др. получены золь-гель методом.

Как и при традиционном синтезе гидроксидов, в золь-гель методе необходимы затраты на неорганические реактивы (соединения исходных металлов) и органические реагенты, а также на тепло для стадии термообработки. Кроме того, на сегодняшний день из-за медленной скорости реакции перехода золя в гель невозможно получение хемосорбентов в промышленных масштабах. Таким образом, хемосорбенты, получаемые золь-гель методом, при своих несомненных достоинствах, также являются дорогими.

Поскольку мощные парогазовые установки с газификацией угля являются крупнотоннажным производством, то для высокотемпературной сероочистки генераторного газа потребуются большие объемы поглотителей. В связи с этим необходимо рассмотреть возможность использования для данного метода очистки оксидов металлов на основе дешевых природных материалов, которые смогли бы заменить дорогие синтетические поглотители. Одним из вариантов является поглощение соединений серы рудными материалами, которые содержат необходимые активные компоненты: оксиды цинка, железа, марганца, меди и др.

1.4 Возможность использования минеральных руд в качестве поглотителей сероводорода

1.4.1 Руды цветных и чёрных металлов континентального происхождения

Хемосорбентами для очистки генераторного газа от сероводорода могут служить руды черных и цветных металлов, особенно с высоким содержанием действующего полезного компонента (оксида металла), которые являются наиболее исследуемыми материалами для получения синтетических поглотителей сероводорода и сероорганических соединений.

На первый взгляд для очистки генераторного газа от H_2S природными материалами привлекательно использование руд, содержащих оксиды цинка,

поэтому им посвящено много работ. Однако соединения цинка в природе рассеяны (массовое содержание цинка в земной коре составляет 0,01%), и природные руды содержат небольшие количества этого элемента, поэтому цинксодержащие руды требуют глубокого обогащения. Кроме того, необходимо учесть, что соединения цинка в рудах обычно находятся в виде галмея $ZnCO_3$ и цинковой обманки ZnS , поэтому для получения цинкового концентрата обогащенную руду необходимо обжигать, а при обжиге цинковой обманки выделяется диоксид серы SO_2 [61].

В России общие запасы цинка составляют 22,7 млн. тонн, подтвержденные 17,2 млн. тонн (за 1999 год). Примерно 82% запасов находится в месторождениях Восточно-Сибирского и Уральского регионов, других 18% – в пределах Западно-Сибирского, Дальневосточного и Северо-Кавказского регионов. По содержанию цинка руды России уступают зарубежным рудам (кроме Горевского месторождения, где содержание цинка 6%). Содержание цинка в рудах России составляет 3,9-4,7%.

Более распространён, нежели цинк, в земной коре титан. Его содержание составляет 0,57% масс. Важнейшими минералами титана являются титаномагнетиты $FeTiO_3 \cdot n Fe_3O_4$, ильменит $FeTiO_3$, сфен $CaTiSiO_5$, рутил TiO_2 . В России месторождения титановых руд находятся на Урале.

Руды чёрных металлов (железные, марганцевые и хромовые) более доступны и легче используются, чем руды цветных металлов. Запасы, прогнозные ресурсы и динамика потребления этих руд представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Запасы, прогнозные ресурсы и потребление руд чёрных металлов

Наименование	Запасы, млн. тонн	Прогнозные ресурсы, млн. тонн	Собственное потребление, млн. тонн	Экспорт, млн. тонн	Обеспечен- ность на собственные нужды, годы
Железные руды	55291	-	83,35	31,8	663
Хромовые руды	17,65	623	1,62	-	11
Марганцевые руды	137,3	1060	0,74	-	185

Вследствие ограниченности запасов хромовых руд, в качестве хемосорбентов для сероочистки газов можно рассматривать железные и марганцевые руды.

Руды, содержащие железо, – наиболее подходящий рудный ресурс, поскольку железо является наиболее распространённым после алюминия металлом, составляющим 4% (масс.) земной коры [62]. Из соединений, содержащих железо, наиболее часто встречается магнитный железняк Fe_3O_4 , красный железняк Fe_2O_3 , бурый железняк $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, шпатовый железняк FeCO_3 , пирит FeS_2 .

Запасы железных руд в нашей стране высоки (Россия стоит на первом месте в мире по общим и подтвержденным запасам железняка), железо в руде находится практически полностью в окисленной форме (за исключением колчедана и сульфидных руд с содержанием серы до 10%). Железные руды России отличаются значительной глубиной залегания, имеют содержание железа по массе 16-32%, характеризуются большой прочностью и сложным минеральным составом. Практически все они подлежат обогащению.

Залежи железняка в основном находятся в европейской части страны. Самый большой бассейн РФ и один из крупнейших в мире – КМА (Курская магнитная аномалия). Из разведанных в РФ запасов руд только здесь более 16% может быть использовано без обогащения.

Более активным к сероводороду, нежели железо, является марганец. Этот элемент довольно распространён и составляет 0,1% (масс.) земной коры. По объёмам добычи он уступает лишь железу, алюминию и меди. Из соединений, содержащих марганец, наиболее часто встречается минерал пиролюзит MnO_2 . Большое значение имеют также минералы марганца гаусманит Mn_3O_4 и браунит $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$.

Общие запасы марганцевых руд в мире по состоянию на 2007 г. оцениваются в 15348 млн. тонн, подтверждённые запасы – в 5266 млн. тонн. Основная масса запасов, в том числе подтвержденных, приходится на долю 10 стран. Наиболее

крупными ресурсами обладают ЮАР (9000 млн. тонн) и Украина (2432 млн. тонн), в сумме их ресурсы составляют около 68% мировых (рисунок 3).

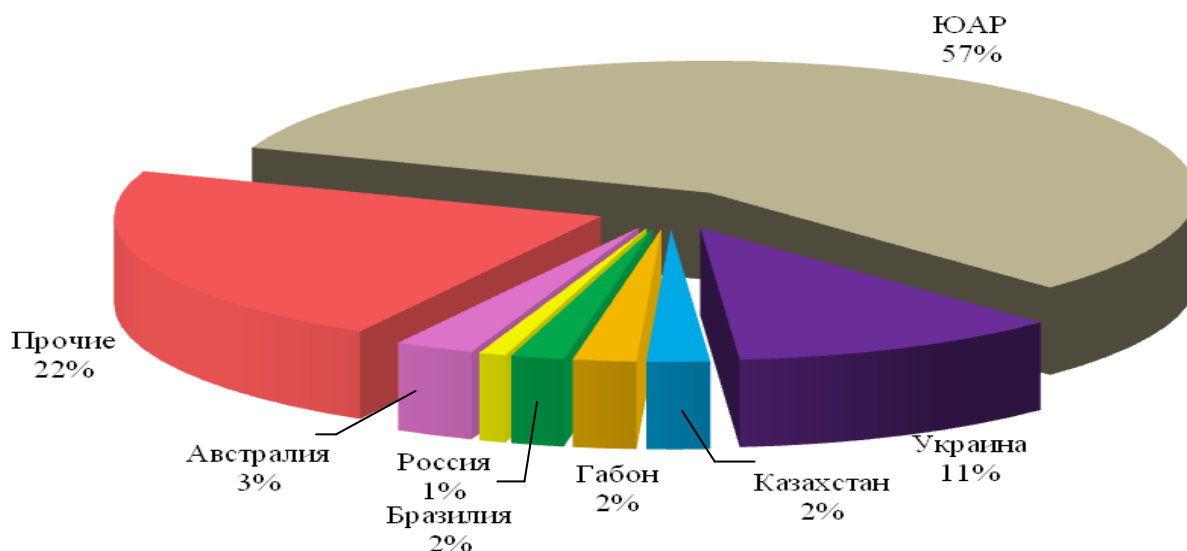


Рисунок 3 – Распределение выявленных ресурсов марганцевых руд по странам мира

По мировой классификации марганцевые руды делятся на следующие типы: оксидные, карбонатные и смешанные (оксидно-карбонатные, карбонатно-оксидные, карбонатно-силикатно-оксидные, оксидно-карбонатно-силикатные) [63]. Наиболее ценными в промышленном отношении являются оксидные руды, в которых главными рудными минералами являются оксиды и гидроксиды марганца: пиролюзит, псиломелан, манганит, браунит, гаусманит и др. Они характеризуются высокими содержаниями марганца (20-55% масс.) и являются высококачественным сырьем для химической и металлургической отраслей промышленности, а также перспективным сырьем для создания новых эффективных хемосорбционных материалов. Около 40% мировых запасов марганцевых руд относятся к оксидным рудам.

Запасы марганцевых руд России составляют 232,1 млн. тонн (на 2012 г.). Однако в мировом производстве марганцевых руд роль России незначительна, добыча их ведется периодически и в малых объемах. Наибольшее количество запасов и прогнозных ресурсов марганцевых руд России сосредоточено в Сибири, в основном в Кемеровской области и Красноярском крае.

1.4.2 Океанические железомарганцевые руды

В рамках программы по освоению морского дна у России имеются выделенные площади в Тихом океане для изучения кобальт-марганцевых корок (КМК) и разработки способов их использования. Общее количество прогнозных ресурсов в этой зоне составляет 1 842 млн. тонн сухих руд, содержащих около 380 млн. тонн марганца и 10 млн. тонн кобальта. Также за Россией закреплены участки для разведки и добычи железомарганцевых конкреций (ЖМК), прогнозных ресурсы которых оцениваются более чем в 450 млн. тонн сухих руд при среднем содержании марганца в руде 29,4% масс. Суммарные прогнозных ресурсы марганца России в Тихом океане оцениваются в 156,15 млн. тонн металла [64].

Океанические железомарганцевые конкреции обычно залегают на глубине от 3,0–3,5 до 5,0 км и более.

Сведения об адсорбционных свойствах железомарганцевых конкреций и кобальтоносных корок немногочисленны. Однако имеющиеся данные показывают перспективность использования этой руды при очистке сточных вод и газовых выбросов.

Глубоководные железомарганцевые конкреции предложено использовать в качестве природного хемосорбента для очистки промышленных газов от SO_2 [65]. Исследования показали, что применение пульпы с различным содержанием ЖМК обеспечивает очистку модельных промышленных газов теплоэлектростанций и металлургических предприятий, содержащих 5%, 2% или 0,5% SO_2 до предельно допустимых выбросов (ПДВ) SO_2 и ниже.

В работе [66] показана высокая хемосорбционная ёмкость ЖМК в отношении ионов железа, что представляет важность при очистке сточных вод металлургических производств. Динамическая ёмкость ЖМК Финского залива по Fe^{2+} в 12-36 раз выше ёмкости импортных фильтрующих материалов на основе пиролюзита, что объясняют высокой удельной поверхностью и наличием в ЖМК затравок в форме гетита $\text{FeO}(\text{OH})$ и других железосодержащих минералов для осаждения железа. Показана возможность увеличения в 2-3 раза

хемосорбционной ёмкости и повышения прочностных характеристик ЖМК с помощью размалывания и гранулирования ЖМК со связующими материалами.

Исследования, проведенные сотрудниками ООО НПО «ДИОМАР», также показали возможность очистки отходящих газов от сернистого ангидрида с помощью океанической железомарганцевой руды [67]. В отработанной руде-хемосорбенте было обнаружено присутствие элементарной серы, что указывает на каталитический механизм протекания процесса, и послужило основанием для проведения исследований по созданию катализатора для процесса восстановления диоксида серы до элементарной серы. Для улучшения каталитических свойств хемосорбенты предварительно прокачивались в атмосфере воздуха или сероводорода. Прокаленные на воздухе хемосорбенты обладали высокими показателями конверсии диоксида серы (75% при 500°C и 95-98% при 600°C). Однако при активировании в среде сероводорода 100%-ная конверсия на экструдатах достигалась уже при 450°C, тогда как применяемые промышленные установки конвертируют диоксид серы до элементарной серы лишь при 1100°C. По данным авторов [67] время работы таких катализаторов составляет 2-3 года при значительно более низкой рабочей температуре, чем в действующих в настоящее время в промышленности установках, что определяет не только прекрасные каталитические свойства материала, но и экономический эффект от его внедрения за счет снижения энергетических и материальных затрат.

Взаимодействие океанических руд с серосодержащими соединениями исследовалось рядом авторов при создании технологий их переработки с целью получения чистых соединений марганца. В работах [68, 69] представлен процесс сульфатизации марганца тихоокеанских ЖМК при обжиге с пиритом в атмосфере газовой смеси, содержащей 10% (об.) SO₂, в кипящем слое. Испытания проводили в интервале температур 500-600°C, при этом эффективно сульфатизировались марганец и цветные металлы (кобальт, никель, медь). Подобный состав газовой смеси создавал условия для практически полного перехода марганца в водорастворимый сульфат [69].

Авторы [70] исследовали хемосорбционную способность ЖМК в

лабораторной установке кипящего слоя в диапазоне температур 50-300°C в смеси сернистого газа и воздуха. Исследовались образцы ЖМК с содержанием 27,63% Mn и 5,64% Fe. Было установлено, что в диапазоне температур 100-150°C происходит увеличение содержания серы в обожженном материале от 0,15% в исходной пробе до 3,05-3,5%, а при температурах 250-300°C – до 5-6,9%. Хемосорбционная ёмкость ЖМК по SO₂ составила 7-8% (масс.), что свидетельствует о возможности использования ЖМК для очистки отходящих газов металлургического производства.

По данным минералогического анализа в состав железомарганцевых конкреций входят оксиды и гидроксиды марганца и железа: браунит (3Mn₂O₃·MnSiO₃), манганит MnOOH, гаусманит Mn₃O₄, гетит (Fe₂O₃·H₂O), гидрогетит (3Fe₂O₃·4H₂O). Рентгенографический анализ поверхности ЖМК, выполненный в институте катализа им. Г.К. Борескова РАН (г. Новосибирск), установил наличие гематита (Fe₂O₃) в качестве основной фазы. Предположительно поглощение сероводорода на поверхности хемосорбента идет с образованием сульфидов металлов и элементной серы.

На основании приведенных выше работ по хемосорбции SO₂ конкрециями и по переработке конкреций с использованием SO₂ были проведены лабораторные исследования и предложена технология, совмещающая очистку газа от SO₂ железомарганцевыми конкрециями и переработку железомарганцевых конкреций [65].

Авторами работ [67, 71] предложено использовать ЖМК Финского залива для очистки попутных газов от сероводорода на нефтепромыслах, а также для очистки выбросов металлургических производств. Очистка газа классическим способом (аминами) с получением элементной серы экономически не выгодна для малых нефтяных месторождений, тогда как концентрация сероводорода на нефтегазодобывающих установках может достигать 3-6 % (масс.). При испытаниях в процессе очистки нефтяного газа на месторождении ГЗНУ-560 ЗАО «Троицкнефть» содержание сероводорода составляло 2,9-3,5% (масс.). При умеренных расходах газа (до 72 дм³/ч) адсорбент на основе железомарганцевых

конкреций показал достаточно высокую сероёмкость по сероводороду – 15% массовых.

Хорошие показатели были получены также в процессе очистки попутного газа от сероводорода и меркаптановой серы. Эксперимент проводился на небольших объемах газа (до 6000 м³/сутки). Объем хемосорбента при этом составлял 12-20 м³. При начальной концентрации сероводорода в исходном газе 29000 ppm хемосорбент показал полную конверсию улавливаемых сернистых соединений в объеме насыщения до 10% (масс.) до проскока сероводорода (10 ppm), а полную насыщаемость (при установке каскада адсорбционных аппаратов) – до 15%. Предполагается, что загрузка хемосорбента для газов, содержащих сернистые соединения в количестве 5000 ppm и ниже, позволит осуществлять его замену не чаще 1-2 раза в год при правильно выбранных объемной скорости и объеме одноразовой загрузки.

Следует также учесть, что руды, отработанные в качестве хемосорбентов сероводорода (насыщенные серой) можно регенерировать в воздушной среде с получением марганца и железа в оксидной форме, приемлемой для дальнейшего использования в качестве хемосорбентов или для традиционной гидро- или пирометаллургической переработки.

1.5 Заключение по главе 1

На основании аналитического обзора литературных источников можно сделать следующие выводы.

1. Применяемые в настоящее время на парогазовых установках с газификацией угля методы низкотемпературной абсорбционной сероочистки генераторного газа снижают КПД установки вследствие охлаждения газа и значительно увеличивают капитальные вложения в установку за счет необходимости сооружения дорогостоящих теплообменных аппаратов.

2. Повысить КПД ПГУ с газификацией угля, а также снизить капитальные вложения возможно при использовании высокотемпературной сероочистки

генераторного газа, при которой не происходит потери физического тепла газов и конденсации водяных паров. Этим условиям отвечает хемосорбционный метод поглощения сернистых соединений оксидами металлов.

3. Для высокотемпературного поглощения соединений серы из генераторного газа при газификации углей возможно применение следующих видов хемосорбентов:

а) синтетических хемосорбентов на основе оксидов металлов, получаемых традиционным методом или золь-гель методом;

б) рудных материалов, содержащих оксиды цветных или чёрных металлов.

4. Синтетические хемосорбенты являются дорогими и малоприменимыми в промышленной практике, особенно для крупномасштабных ПГУ с газификацией угля. Применение руд цветных металлов (Zn, Cu, Ti, и др.) экономически невыгодно.

5. Наиболее целесообразно для очистки генераторного газа от соединений серы использовать минеральные руды, содержащие оксиды железа и марганца, которые способны вступать во взаимодействие с соединениями серы.

6. Выбор оптимальной железомарганцевой руды для высокотемпературной сероочистки генераторного газа может быть осуществлен посредством проведения комплексных экспериментальных исследований руд на предмет соответствия требованиям, предъявляемым к высокотемпературным хемосорбентам сероводорода.

7. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие практические задачи:

- выбрать ряд железомарганцевых руд для исследования на пригодность в качестве хемосорбентов сероводорода с учетом содержания железа и марганца, географического расположения и запасов месторождений;

- разработать методики лабораторных и стендовых исследований для изучения процесса высокотемпературной сероочистки генераторного газа с помощью минеральных железомарганцевых хемосорбентов;

- определить химический и минеральный состав, а также физико-механические свойства минеральных руд;
- определить хемосорбционную активность к сероводороду выбранных минеральных руд на модельном газе с целью выбора наиболее активных руд для дальнейших исследований;
- определить химический и минеральный состав сульфидированных железомарганцевых руд и провести сравнительный анализ с составом исходных руд;
- провести стендовые исследования процесса высокотемпературной сероочистки реального генераторного газа с использованием предварительно выбранных минеральных хемосорбентов;
- исследовать возможные побочные реакции между топливными компонентами генераторного газа (H_2 , CO , CH_4) и минеральными рудами и оценить их влияние на теплотворную способность генераторного газа;
- выбрать на основе полученных экспериментальных данных наиболее подходящий для высокотемпературной сероочистки генераторного газа минеральный железомарганцевый хемосорбент, отвечающий требованиям, предъявляемым к высокотемпературным поглотителям сероводорода;
- провести эксперименты по очистке генераторного газа от сероводорода с использованием наилучшего по результатам предыдущих экспериментов минерального хемосорбента в реакторе кипящего слоя с получением зависимости его динамической ёмкости от температуры процесса;
- оценить возможность повторного использования и утилизации минерального хемосорбента;
- разработать технические решения по применению выбранного минерального хемосорбента на установках сероочистки в составе ПГУ с ВЦГ;
- произвести технико-экономическую оценку эффективности применения выбранного минерального хемосорбента для высокотемпературной сероочистки генераторного газа на ПГУ с ВЦГ.

Глава 2 – Методики проведения экспериментальных исследований на лабораторных и стендовых установках

Комплекс экспериментальных исследований по выбору оптимальной железомарганцевой руды для высокотемпературной сероочистки генераторного газа проводился с использованием сертифицированных поверенных контрольно-измерительных приборов и оборудования и базировался на утвержденных в России методиках измерений.

2.1 Методики проведения лабораторных исследований по определению состава и физико-механических характеристик минеральных руд

Для определения *истинной плотности* исследуемых руд применяли пикнометрический метод [72]. Использовалась мерная колба ёмкостью 100 мл, которую промывали горячей хромовой смесью, затем водопроводной и дистиллированной водой, высушивали и взвешивали. Затем колбу наполняли до метки дистиллированной водой из бюретки и определяли массу колбы с водой. Колбу вновь высушивали и высыпали в нее навеску материала, которая занимала примерно 1/3 объема колбы и снова взвешивали. Затем колбу доливали вакуумированной дистиллированной водой до уровня метки и помещали в термостат при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ на 60 мин. Доводили объем жидкости точно до метки и еще раз взвешивали.

Истинная плотность материала δ , $(\text{г}/\text{см}^3)$ определялась по формуле (20):

$$\delta = \frac{(A-B) \cdot \rho_{\text{в}}}{(C+A) - (D+B)}, \quad (20)$$

где: А – масса мерной колбы с навеской, г;

В – масса пустой мерной колбы, г;

$\rho_{\text{в}}$ – истинная плотность воды, равная $1 \text{ г}/\text{см}^3$;

С – масса мерной колбы с водой, г;

Д – масса мерной колбы с водой и навеской, г.

Определение *насыпной плотности* руд проводилось с помощью тарированного сосуда объемом A и весом P_0 [72]. Сосуд поочередно наполняли рудой определенного гранулометрического состава (0,09-0,16 мм; 0,16-0,25 мм; 0,25-0,5 мм) и взвешивали. Насыпная плотность Δ , (г/см³) определялась по формуле (21):

$$\Delta = \frac{P_1 - P_0}{A}, \quad (21)$$

где: P_0 – вес тарированного стакана, г;

P_1 – вес стакана с рудой, г;

A – объем сосуда, см³.

Способность к пылеуносу руд определялась на лабораторной установке, основным элементом которой был обогреваемый проточный цилиндрический реактор с внутренним диаметром 35 мм. На распределительную решетку реактора засыпали заранее взвешенный образец исследуемого материала определенного гранулометрического состава (0,09-0,16 мм; 0,16-0,25 мм; 0,25-0,5 мм), прошедшего сушку при температуре 500°C в атмосфере азота для удаления воды и газовых компонентов. Реактор нагревали электрической печью до 500°C, в нижнюю часть реактора подавали азот с объемным расходом (м³/ч при н.у.), обеспечивающим необходимую линейную скорость воздуха в реакторе для создания устойчивого кипящего слоя материала. При этом число псевдоожижения принималось равным 4, а скорость начала псевдоожижения определялась экспериментально. Эксперимент проводили в течение 30 минут, затем исследуемый материал извлекали и взвешивали. По формуле (22) определяли потерю массы материала Δm (%) за счет истирания и уноса потоком газа мелких частиц из слоя:

$$\Delta m = \frac{m_{исх} - m_{кc}}{m_{исх}} \cdot 100\%, \quad (22)$$

где: $m_{исх}$ – масса исходного материала, прокаленного при 500°C;

$m_{кc}$ – масса материала, прошедшего обработку в кипящем слое.

Для измерения удельной поверхности руд использовали хроматографический метод тепловой десорбции аргона, соответствующий международному стандарту ISO 4652-1/94 [73].

Измерения проводились на газовом хроматографе с детектором по теплопроводности (ДТП). В качестве реагентов использовались: готовая смесь газов гелий + аргон (10% аргона+90% гелия), азот жидкий. В качестве стандарта использовался оксид алюминия (γ - Al_2O_3) производства фирмы Basf.

Высушенный в сушильном шкафу в течение 20 минут при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$ образец взвешивали на аналитических весах. Затем помещали в кварцевый реактор, который с помощью резиновых патрубков подсоединялся к хроматографу. Далее реактор погружали в сосуд Дьюара с жидким азотом и начинали подачу газовой смеси гелий-аргон. После прекращения адсорбции сосуд с жидким азотом убирали, и при повышении температуры происходила десорбция аргона, в результате чего возрастала его концентрация в смеси с газом-носителем. Результатом определения являлась адсорбционно-десорбционная кривая, записанная на ленте самописца.

Сущность метода тепловой десорбции заключается в том, что поглощение аргона образцами адсорбента производится из смеси аргона с газом-носителем (гелием) при температуре жидкого азота. После достижения адсорбционного равновесия и восстановления прежнего состава, а также доведения образца до комнатной температуры концентрация аргона в смеси в результате десорбции с адсорбента временно возрастает.

Изменение концентрации аргона в смеси с газом-носителем, проходящей через измерительную ячейку катарометра, регистрируется потенциометром и записывается на диаграмме в виде пиков адсорбции и десорбции, площади которых пропорциональны адсорбированному и десорбированному количеству аргона. Величина пика затем сравнивается с величиной пика эталонного образца, предварительно исследованного в тех же условиях.

Так как исходная газовая смесь содержит постоянную концентрацию аргона, для расчета удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) использовали метод

сравнения. Расчет проводили по площадям десорбционных пиков, пропорциональным общей поверхности образцов:

$$S_{уд} = \frac{S \cdot S_{удэ} \cdot g_э}{S_э \cdot g}, \quad (23)$$

где S – площадь десорбционного пика исследуемого материала, мВ·с;

$S_{удэ}$ – удельная поверхность эталонного образца, м²/г;

$g_э$ – масса эталонного образца, г.

$S_э$ – площадь десорбционного пика эталонного образца, мВ·с;

g – вес образца, г.

Микротвердость руд определяли методом Виккерса, сущность которого состоит в получении и измерении отпечатка от вдавливания в поверхность образца алмазного индентора (наконечника), имеющего форму правильной четырехгранной пирамиды с двугранным углом, равным 136° при вершине. Измерения проводили на полуавтоматическом твердомере ПМТ-3, оттарированном по прозрачному кристаллу каменной соли. По измеренной диагонали отпечатка микротвердость H (кгс/мм²) определялась по формуле (24):

$$H = 1,8544 \cdot 9,81 P/d^2, \quad (24)$$

где 1,8544 – удвоенный синус половины угла 136° при вершине алмазной пирамиды;

P – вес груза, Н;

d – длина диагонали отпечатка, м.

Элементный состав образцов руд, их фазовый состав и изучение процесса перехода фаз в процессе поглощения сероводорода определяли в лаборатории аналитического сертификационного испытательного центра Всероссийского института минерального сырья имени Н.М. Федоровского (АСИЦ ВИМС).

Элементный состав определяли с помощью комплекса методов:

– титриметрический метод (оксиды Mn, Fe);

- фотометрический метод (оксиды Al, Si, Ca, P, Ti);
- пламеннофотометрический метод (оксиды Na, K);
- метод атомной абсорбции (оксиды Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Ba, Sr);
- гравиметрический метод (сера и её оксиды, потери при прокаливании).

Фазовый состав определяли методом рентгенографического фазового анализа. Съёмка рентгенограмм производилась на рентгеновском дифрактометре X' Pert PRO (Philips) при монохроматизированном CuK α -излучении (монохроматизация вторичного излучения), напряжении V=50 В, силе тока I=40 мА, в непрерывном режиме записи с шагом 0,02° и времени 0,5 с. Первичную обработку и расшифровку рентгенограмм осуществляли с помощью программы High Score (Panalytical).

Переходы фаз в процессе поглощения сероводорода определяли минераграфическим анализом, который выполняли с помощью высокоразрешающего светового микроскопа Leica RD DM (Leica).

2.2 Методика проведения предварительных лабораторных исследований по определению хемосорбционной активности минеральных руд к сероводороду

Исследования по поглощению сероводорода железомарганцевыми рудами проводились в режиме неподвижного (фильтрационного) слоя с использованием газовой смеси аргон-сероводород (Ar-H₂S) в интервале температур 400-650°С с различными начальными концентрациями H₂S в газе (от 0,05 до 4,5% об.). Заданный гранулометрический состав руд (0,5-1,0 мм; 1-3 мм; 3-5 мм) обеспечивался рассевом исходных руд на лабораторных ситах.

Схема лабораторной установки для исследования поглотительной способности минеральных руд представлена на рисунке 4.

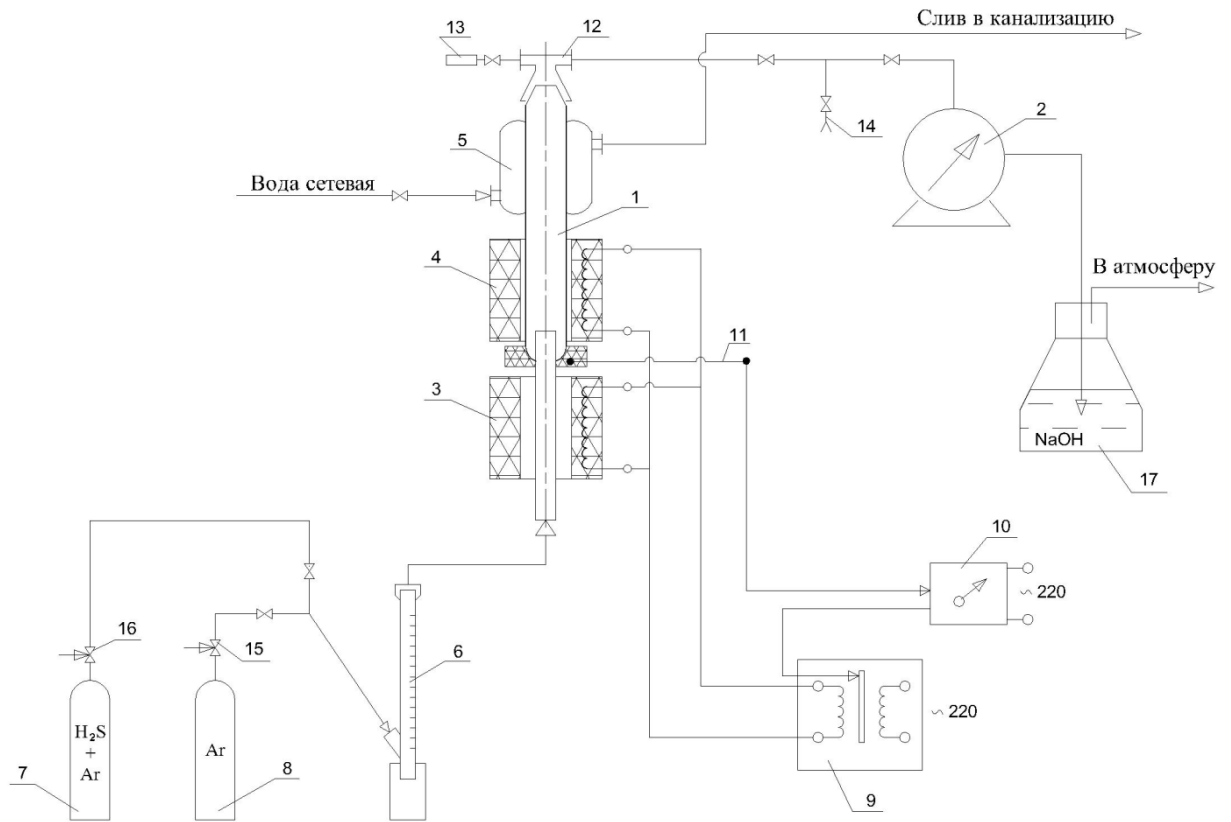


Рисунок 4 – Схема лабораторной установки для изучения сорбционной активности минеральных руд к сероводороду

1 – реактор; 2 – газовые часы; 3, 4 – туннельные печи; 5 – проточный холодильник; 6 – пенный расходомер; 7 – баллон с H_2S в аргоне; 8 – баллон с аргонem; 9 – вторичная обмотка; 10 – терморегулятор; 11 – термопара; 12 – разветвитель; 13 – измеритель концентрации H_2S ; 14 – отвод; 15, 16 – редукторы; 17 – поглотительная ёмкость.

Для организации укладки слоя минерального хемосорбента в кварцевый реактор (1) загружался заранее взвешенный инертный материал (частицы дробленого кварца размером около 2 мм), сверху загружался исследуемый образец руды.

Реактор обогревался туннельными печами (3,4), управляемыми терморегулятором (10) с подключенной термопарой (11). Нагрев осуществлялся со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ при подаче аргона из баллона (8).

Газовая аргон-сероводородная смесь из баллона (7) через редуктор (16) подавалась сначала в теплообменник реактора, где подогревалась до заданной

температуры, а затем через впаянный штуцер в сам реактор. Расход газовой смеси контролировался с помощью пенного расходомера (6). Отработанный газ поступал в зону холодильника (5), где охлаждался до температуры 40-50°C.

Охлаждённый отработанный газ через разветвитель (12) подавался на газовые часы (2) или на измеритель концентрации H_2S (13). После газовых часов поток газа направлялся в ловушку сероводорода (17), где барботировал через слой раствора щёлочи, и далее в вытяжную систему.

В транспортной трубке от разветвителя до газовых часов был предусмотрен отвод с краном (14) для измерения концентрации сероводорода с помощью газоанализатора «ГАНК-4». Эксперимент проводили до достижения концентрации сероводорода в газе на выходе, равной 10 мг/м³.

Расчёт ёмкостных показателей образцов руд выполнялся с учётом потери их массы в процессе эксперимента, связанной в основном с выходом влаги при нагреве до заданной температуры 400, 500, и 650°C.

Количество поглощённого сероводорода рассчитывалось по формуле (25):

$$A = \int_0^{\tau} \frac{G_v \cdot C_0 \cdot \eta}{m} d\tau \quad (25)$$

где: A – количество поглощённого сероводорода, мг/г;

G_v – расход модельной газовой смеси, дм³/мин;

C_0 – концентрация H_2S в модельной газовой смеси, г/м³ (при н.у.);

η – общая степень очистки от H_2S , %;

m – масса исследуемого образца руды в реакторе, г;

τ – время эксперимента, мин.

При постоянстве расхода газовой смеси формула (25) приобретает более упрощенный вид:

$$A = \frac{G_v \cdot C_0 \cdot \eta}{m} \tau \quad (26)$$

2.3 Методика проведения стендовых экспериментов по изучению процесса сероочистки реального генераторного газа

Эксперименты по исследованию сероочистки реального генераторного газа проводились на стендовой установке газификации твердого топлива производительностью $180 \text{ м}^3/\text{час}$ (при нормальных условиях: $t=0^\circ\text{C}$, $p=101,3 \text{ кПа}$) генераторного газа. Технологическая схема экспериментальной установки приведена на рисунке 5.

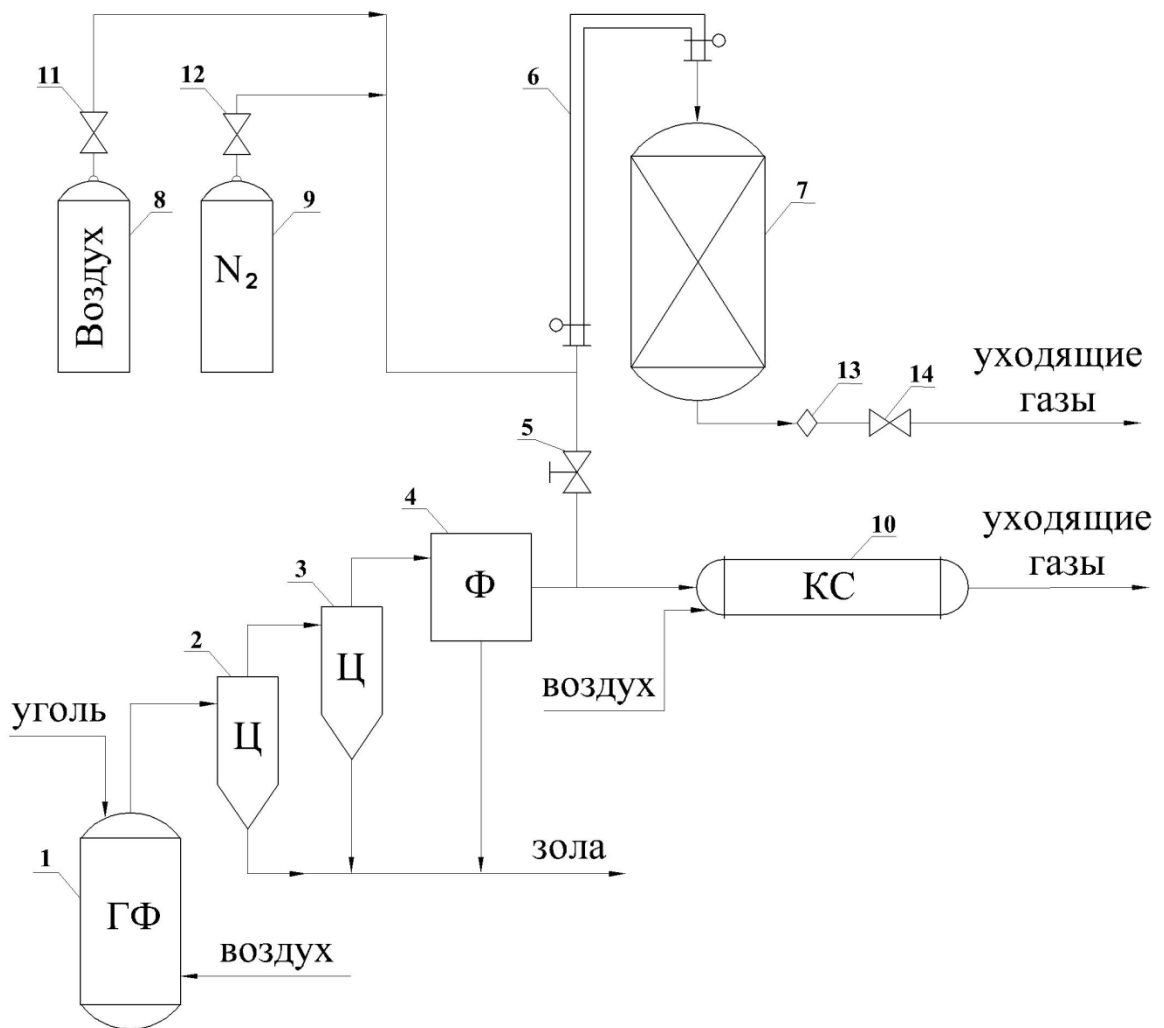


Рисунок 5 – Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования процесса сероочистки реального генераторного газа

1 – газификатор; 2,3 – циклоны; 4 – металлотканевый фильтр; 5 – задвижка; 6 – обогреваемый трубопровод; 7 – реактор неподвижного слоя; 8 – баллон с воздухом; 9 – баллон с азотом; 10 – камера сжигания; 11,12, 14 – вентили; 13 – измеритель расхода.

Газификация твердого топлива на экспериментальной стендовой установке осуществлялась в газификаторе (1) «горнового» типа с плотным слоем топлива, работающем под давлением 0,4-0,5 МПа. В качестве твердого топлива использовался нефтяной кокс с содержанием серы $S^r = 3,6\%$, особенностью которого является отсутствие смоляных паров при газификации. Запыленный генераторный газ очищался от пыли в двух последовательно установленных циклонах (2, 3) и дополнительно в металлотканевом фильтре (4) для тонкой очистки. Очищенный от пыли генераторный газ с запыленностью не более 20 мг/м^3 (при нормальных условиях: $t=0^\circ\text{C}$, $p=101,3 \text{ кПа}$) поступал в камеру сжигания (10), работающую под атмосферным давлением.

Для исследования процесса высокотемпературной очистки генераторного газа от сероводорода с помощью природных хемосорбентов установка газификации была оснащена узлом сероочистки, представляющим собой разомкнутый контур, в который подавали очищенный от пыли генераторный газ из газификатора по байпасной линии через задвижку (5). Подогрев генераторного газа до требуемой температуры (500°C) осуществлялся в трубопроводе (6), оснащенном электрическим нагревателем. По литературным данным [32] при этой температуре низка вероятность протекания побочных реакций оксидов металлов, содержащихся в минеральных хемосорбентах, с топливными компонентами генераторного газа (H_2 , CO и CH_4). Нагретый до требуемой температуры генераторный газ подавали в обогреваемый реактор (7) с неподвижным слоем исследуемого хемосорбента.

Реактор, подводящие и отводящие трубопроводы были теплоизолированы керамической ватой.

Для разогрева реактора из холодного состояния была предусмотрена подача воздуха из баллона (8) открытием вентиля (11) или имеющимся воздухом от стационарного компрессора.

Необходимую температуру в реакторе по всей его длине контролировали тремя термопарами типа ХА и устанавливали изменением напряжения на автотрансформаторе.

После достижения необходимой температуры в реакторе открывали вентиль (12) и в реактор подавали азот из баллона (9) для продувки и удаления следов воздуха. Продувочные газы через вентиль (14) направляли на свечу и далее на сброс.

После прогрева и продувки в реактор подавали генераторный газ открытием задвижки (5). Во время опыта контролировали давление, температуру и расход генераторного газа до и после реактора. Объёмная скорость генераторного газа (ω_v), равная отношению объёмного расхода ($\text{м}^3/\text{ч}$) генераторного газа в реакторе к объёму (м^3) хемосорбента, в ходе экспериментов изменялась от 900 до 2600 ч^{-1} (при нормальных условиях: $t=0^\circ\text{C}$, $p=101,3 \text{ кПа}$), давление в реакторе сероочистки составляло 0,3-0,5 МПа. На выходе из реактора был установлен игольчатый вентиль Гоффера (13), сбрасывающий давление в системе до 0,1 МПа. Выходящие газы направлялись на свечу и далее на сброс.

После завершения опыта задвижку (5) закрывали, и весь генераторный газ направляли в камеру сжигания. Затем открывали вентиль (12) и в реактор подавали азот из баллона для продувки и удаления следов восстановительной среды.

Общий вид реактора фильтрующего слоя, являющегося основным аппаратом узла сероочистки, представлен на рисунке 6.

Реактор выполнен из коррозионностойкой стали X18H10T и рассчитан на давление до 0,7 МПа. Его наружный диаметр 159 мм, толщина стенки 7 мм, высота 420 мм. Производительность реактора по генераторному газу рассчитана до 2-4 $\text{м}^3/\text{час}$ (при н. у.).

Реактор имеет плоское съёмное (на болтах) днище (7) и такую же крышку (2); в нижней его части имеется решетка (12), на которой находится неподвижный слой инертного материала (керамических колец), препятствующих просыпанию хемосорбента через отверстия решетки. Эта решетка свободно лежит на приваренных к внутренней поверхности корпуса аппарата выступах. На слое керамических колец располагается слой минерального хемосорбента, выше

которого расположен еще один слой керамических колец для равномерного распределения газа по сечению аппарата.

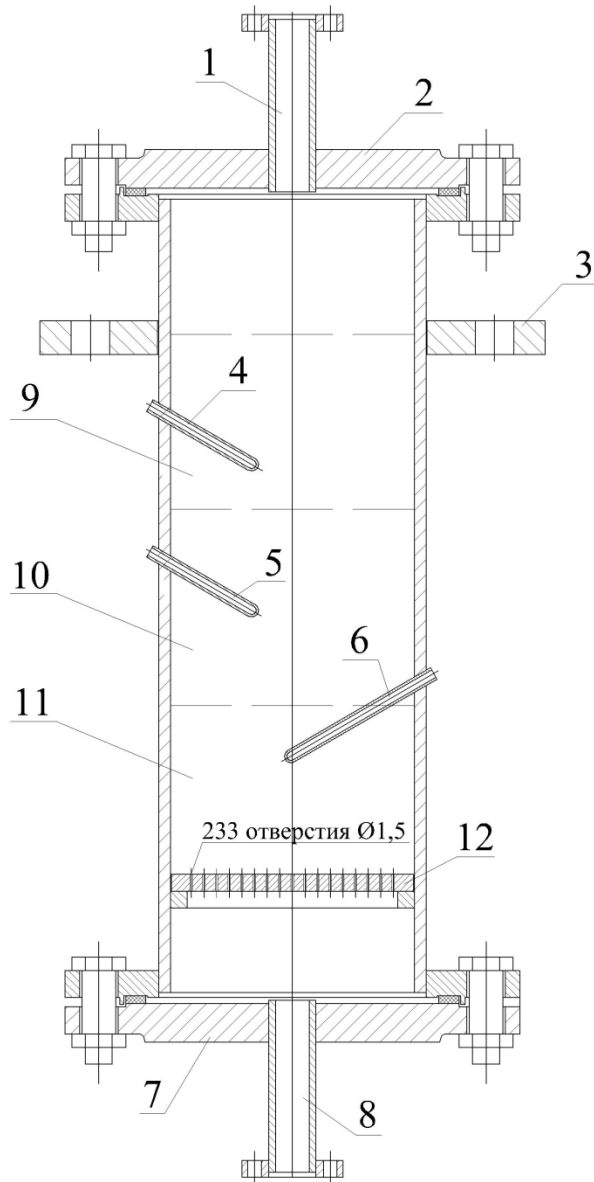


Рисунок 6 – Реактор сероочистки генераторного газа

1 – входной патрубок; 2 – крышка; 3 – опора; 4, 5, 6 – термопарные карманы; 7 – днище; 8 – выходной патрубок; 9 – сектор для верхнего слоя засыпки керамических колец; 10 – сектор для неподвижного слоя минерального хемосорбента; 11 – сектор для нижнего слоя засыпки керамических колец.

На стенде сероочистки генераторного газа было предусмотрено измерение следующих параметров:

- температуры исходного генераторного газа непосредственно после металлканевого фильтра;
- температуры в реакторе (три точки);
- температуры генераторного газа перед реактором и после него (по одной точке);
- давления генераторного газа до и после реактора;
- расходов генераторного газа, воздуха и азота до и после реактора;
- концентрации горючих компонентов (CH_4 , H_2 , CO) в исходном генераторном газе;
- концентрации CO_2 в исходном генераторном газе;
- концентрации H_2S в генераторном газе до и после реактора.

Измерение температур в системе осуществлялось термопарами типа ХА, точность измерения температуры составляла 5°C .

Измерение давления осуществлялось с помощью образцовых манометров на 0,6 МПа с ценой деления 0,0024 МПа.

Измерение расхода воздуха и азота проводилось калиброванными ротаметрами.

Измерение расхода генераторного газа проводилось с помощью диафрагмы и корректировалось с помощью калиброванного ротаметра.

Измерение содержания горючих компонентов в исходном генераторном газе (CH_4 , H_2 , CO) определялось с помощью хроматографа «Газохром», который калибровался перед опытом по тарировочным смесям.

Измерение содержания диоксида углерода осуществлялось прибором ОРСА.

Измерение концентрации сероводорода на входе в реактор и на выходе из него определялось с помощью прибора «ГАНК-4» и химическим йодометрическим методом обратного титрования [74].

Следует отметить, что при проведении экспериментов по сероочистке генераторного газа на стендовой установке газификация нефтяного кокса проводилась в периодическом режиме, так как отсутствовала система

непрерывной подачи топлива в газификатор, поэтому время проведения экспериментов ограничивалось временем, за которое газифицировалось количество топлива, занимающее рабочий объем газификатора. При этом время стабильного режима газификации составляло не более 1 часа. А для определения динамической ёмкости хемосорбента по H_2S необходимо добиться такого частичного насыщения хемосорбента серой, при котором степень очистки генераторного газа от H_2S снижается, и концентрация H_2S на выходе из реактора достигает заданной нормативной величины. Время, в течение которого наблюдался стабильный режим газификации, было недостаточно для насыщения хемосорбента, и степень очистки генераторного газа оставалась стабильной. По этой причине не удалось определить динамические ёмкости исследуемых минеральных хемосорбентов сероводорода, а основным параметром, определяемым в экспериментах, была степень очистки генераторного газа от H_2S исследуемыми железомарганцевыми хемосорбентами.

Обработка экспериментальных данных

- Плотность генераторного газа в рабочих условиях, $кг/м^3$:

$$\rho_r = \rho \cdot \frac{273 \cdot P}{(t+273) \cdot 0,1}, \quad (27)$$

где ρ – плотность генераторного газа при нормальных условиях (давление: 101,3 кПа; температура: $0^\circ C$), $кг/м^3$;

P – абсолютное давление генераторного газа, МПа;

t – температура генераторного газа, $^\circ C$.

- Объем тарировочного воздуха по ротаметру, $м^3/ч$:

$$V_{\text{тар}} = 0,06 + 0,0247 \cdot N, \quad (28)$$

где N – число делений ротаметра.

- Расход генераторного газа в рабочих условиях, $м^3/ч$:

$$V = V_{\text{тар}} \cdot \sqrt{\frac{1,29 \cdot 0,1 \cdot (t+273)}{\rho \cdot P \cdot (t_{\text{град}}+273)}}, \quad (29)$$

где $1,29$ – плотность воздуха при нормальных условиях, кг/м^3 ;
 $0,1$ – нормальное атмосферное давление, МПа;
 t – температура генераторного газа, $^{\circ}\text{C}$;
 $t_{\text{град}}$ – температура воздуха при градуировке, $^{\circ}\text{C}$.

- Расход генераторного газа при нормальных условиях, $\text{м}^3/\text{ч}$:

$$V_0 = V \cdot \frac{273 \cdot P}{(t+273) \cdot 0,1}, \quad (30)$$

- Объемная скорость генераторного газа при нормальных условиях, ч^{-1} :

$$\omega_V = \frac{4 \cdot V_0}{h_{\text{xc}} \cdot \pi \cdot D_p^2}, \quad (31)$$

где h_{xc} – высота слоя хемосорбента в реакторе, м;
 D_p – внутренний диаметр реактора, м.

- Степень очистки генераторного газа от сероводорода, %:

$$\eta = \left(1 - \frac{C_{\text{вых}}}{C_0}\right) \cdot 100\%, \quad (32)$$

где $C_{\text{вых}}$ – концентрация сероводорода в генераторном газе на выходе из реактора сероочистки (при н.у.), г/м^3 ;
 C_0 – исходная концентрация сероводорода в генераторном газе перед реактором сероочистки (при н.у.), г/м^3 .

- Масса сероводорода, уловленного за время между i и $(i+1)$ отборами проб газа на анализ, г:

$$\Delta m_i = C_0 \cdot \eta_{i+1} \cdot \frac{V_0}{60} \cdot \Delta \tau, \quad (33)$$

где η_{i+1} – степень очистки генераторного газа от сероводорода по результатам анализа $(i+1)$ пробы газа, %;
 $\Delta \tau$ – интервал времени между i и $(i+1)$ отборами проб газа, мин.

- Общая масса уловленного сероводорода, г:

$$m = \sum_{i=1}^n \Delta m_i, \quad (34)$$

где n – число опытов.

2.4 Методика проведения лабораторных исследований по изучению химической устойчивости минеральных хемосорбентов в восстановительной среде генераторного газа

Для исследования возможных побочных реакций были проведены лабораторные исследования устойчивости минеральных хемосорбентов в среде генераторного газа, смоделированного по основным топливным компонентам. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 7.

Модельный генераторный газ, из баллона (1) через редуктор (2) подавался в кварцевый реактор (4) с внутренним диаметром 18 мм, заполненный исследуемым материалом и помещенный для поддержания заданной температуры в электропечь (5). Перед подачей газа материал нагревался до заданной температуры, регулировка которой осуществлялась с помощью лабораторного автотрансформатора (ЛАТРа) (10). Выходящий из реактора газ проходил через фильтр (6) и направлялся на хроматографический анализ, осуществляемый с помощью прибора «Цвет-800», для определения концентраций H_2 , CH_4 , CO . При проведении опыта давление регистрировалось с помощью манометра (11). Расход газа перед реактором определялся с помощью калиброванного ротаметра (3), а расход газа на выходе после измерения состава – газовыми часами ГСБ-400 (7). Отходящий газ сбрасывался в вытяжную систему. Температура в электропечи измерялась хромель-алюмелевой (ХА) термопарой (12) и регистрировалась вторичным прибором (на схеме не показан).

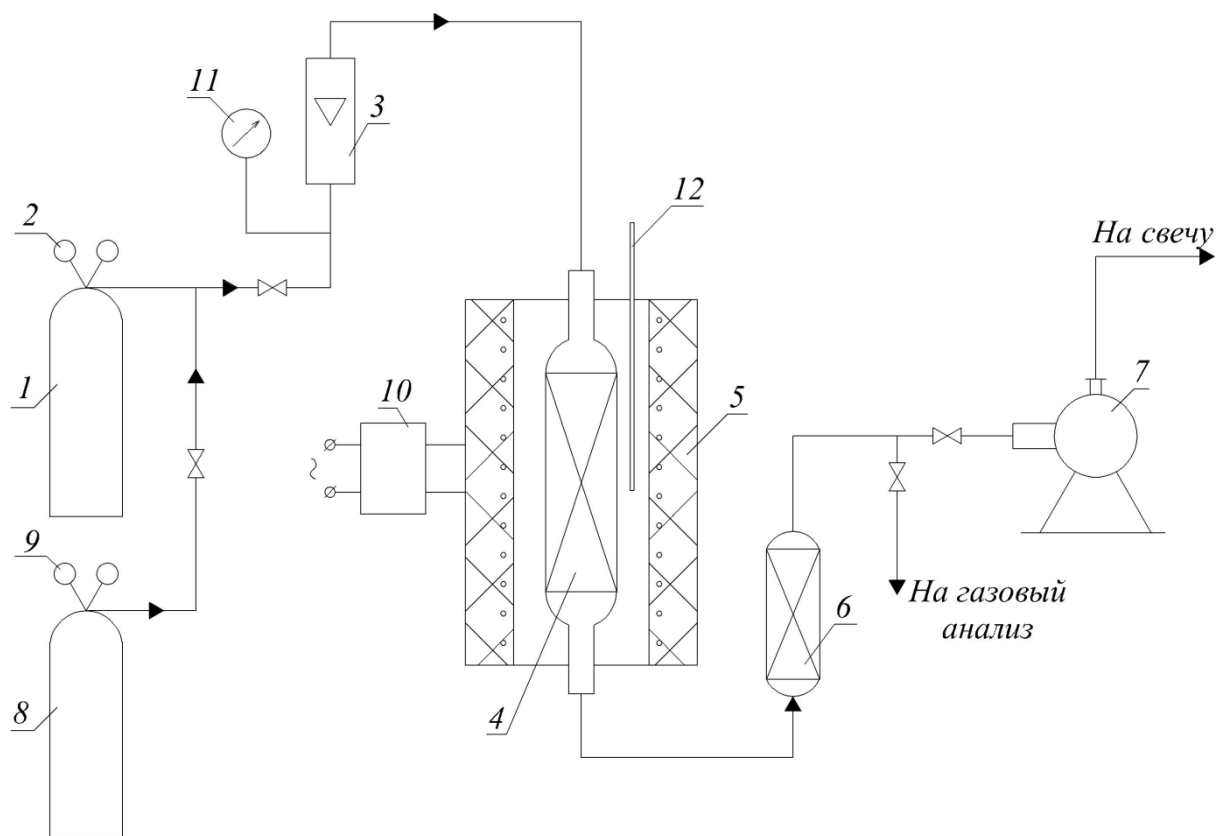


Рисунок 7 – Схема экспериментальной установки для изучения возможных побочных реакций

1 – баллон с исходным модельным генераторным газом; 2, 9 – редукторы; 3 – ротаметр; 4 – реактор; 5 – электропечь; 6 – фильтр; 7 – газовые часы; 8 – баллон с азотом; 10 – ЛАТР, 11 – манометр, 12 – термопара.

Для исследования параметров, влияющих на процесс возможного взаимодействия водорода, монооксида углерода и метана с природными высокотемпературными хемосорбентами H_2S были выбраны следующие условия:

- исходные концентрации компонентов в газовых смесях (% об.):
 - баллон № 1: CO (27,97); H_2 (11,99); CH_4 (3,01); N_2 (57,03);
 - баллон № 2: CO (25,75); H_2 (15,83); CH_4 (31,55); N_2 (26,87);
- интервал исследуемых температур процесса взаимодействия газа и минеральных хемосорбентов: 500-800°C;
- объёмная скорость модельного генераторного газа: 700-2100 ч⁻¹.

Состав модельного газа в баллоне № 1 по топливным компонентам (CO , CH_4 , H_2) соответствует составу генераторного газа, получаемого при «горновой» газификации кузнецкого угля. Состав модельного газа в баллоне № 2 по H_2 и CO практически соответствовал составу модельного газа № 1, а увеличение содержания CH_4 преследовало цель изучить влияние этого компонента.

Выбор нижней границы температурного режима обусловлен тем, что при температурах ниже 500°C химическая активность рассматриваемых хемосорбентов к H_2S по данным проведённых ранее работ [32] низка, а при температурах выше 800°C проводить поглощение H_2S нецелесообразно из-за проблем с коррозией металла. Диапазон объёмной скорости газов соответствовал условиям работы в аппаратах газоочистки с плотным слоем хемосорбента при давлении 0,1-2,0 МПа.

Перед началом каждого опыта на аналитических весах с точностью до четвертого знака взвешивали исследуемый материал и мелко дроблёный кварц. Затем для организации подложки на распределительную решётку реактора засыпали примерно третью часть дроблёного кварца, после чего засыпали исследуемый материал и оставшийся кварц; реактор помещали в печь и подсоединяли к газовым коммуникациям.

Для нагрева реактора на электропечь подавали напряжение, регулируемое ЛАТРом, контролируя температуру с помощью термопары ХА. Воздух из системы вытесняли путём подачи азота из баллона (8) в течение 15 минут в количестве 20 объёмов реактора, после чего начинали подачу исходного газа из баллона. Эксперимент прекращали при стабилизации состава газовой смеси на выходе из реактора.

При проведении эксперимента измеряли следующие параметры:

- температуру газа в реакторе (t), $^\circ\text{C}$;
- температуру окружающего воздуха на стенде ($t_{\text{ст}}$), $^\circ\text{C}$;
- расход исходной газовой смеси ($V_{\text{вх}}$), $\text{дм}^3/\text{мин}$;
- расход конечной газовой смеси ($V_{\text{вых}}$), $\text{дм}^3/\text{мин}$;

— концентрации монооксида углерода, водорода и метана в выходящем из реактора газе (y_{12}, y_{22}, y_{32})*, мольные доли.

* Первая цифра после значения концентрации или мольного количества указывает компонент («1» - монооксид углерода; «2»- водород; «3» - метан; «4» - азот), а вторая цифра – местонахождение потока газа («1» - вход в реактор; «2»- выход из реактора).

В качестве основных выходных характеристик определяли степени превращения CO, H₂ и CH₄ (η_{CO}, η_{H_2} и η_{CH_4}), которые рассчитывали как отношение изменившегося мольного количества определяемого компонента на выходе (за счёт каких-либо побочных реакций) к его исходному мольному количеству.

Плотность исходного модельного генераторного газа определялась по правилу аддитивности:

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i \cdot y_{i1} , \quad (35)$$

где: ρ_i – плотность i -того компонента газа, кг/м³ (при нормальных условиях: температура 0°C, давление 101,3 кПа);

y_{i1} – мольная доля каждого компонента газа до реактора;

n – число компонентов.

Обработка экспериментальных данных

- Расход газа на входе (баллон № 1) при нормальных условиях, дм³/мин:

$$V_{\text{вх}} = (0,0111 \cdot U - 0,0626) \cdot \left(\frac{273}{273 + t_{\text{возд}}} \right), \quad (36)$$

где: U – число делений ротаметра;

0,0111 и 0,0626 – калибровочные коэффициенты, предварительно определенные экспериментальным путем;

$T_{\text{возд}}$ – температура окружающего воздуха на стенде, °C.

- Расход газа на входе (баллон № 2) при нормальных условиях, дм³/мин:

$$V_{\text{вх}} = (0,0111 \cdot U - 0,0626) \cdot \left(\frac{273}{273 + t_{\text{возд}}} \right) \cdot \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}, \quad (37)$$

где: ρ_1 и ρ_2 – плотности (при н.у.) исходных модельных газов №1 и №2 соответственно, кг/м³.

- Расход газа на выходе при нормальных условиях, дм³/мин:

$$V_{\text{вых}} = \left(\frac{273 \cdot V_{\tau}}{273 + t_{\text{возд}}} \right) \cdot \frac{1}{\tau}, \quad (38)$$

где: V_{τ} – объем газа, пропущенный за время τ при температуре окружающего воздуха $t_{\text{возд}}$, м³.

- Площадь сечения реактора, м²:

$$S = \frac{\pi \cdot (D \cdot 10^{-3})^2}{4}, \quad (39)$$

где: D – внутренний диаметр реактора, мм.

- Реальный расход газа в реакторе, м³/с:

$$V_p = \frac{V_{\text{вх}} \cdot 10^{-3} \cdot (273 + t)}{273 \cdot 60}, \quad (40)$$

где: t – температура в реакторе, °С.

- Линейная скорость газа в свободном сечении реактора, м/с:

$$w = \frac{V_p}{S}. \quad (41)$$

- Объёмная скорость газа, ч⁻¹:

$$W_{\text{об}} = \frac{V_{\text{вх}} \cdot \rho_{\text{нас}} \cdot 60}{m}, \quad (42)$$

где: m – масса хемосорбента, г;

$\rho_{\text{нас}}$ – насыпная плотность хемосорбента, кг/м³.

- Мольное количество компонентов (CO, H₂, CH₄, N₂) в исходном газе, моль/час:

$$v_{i1} = y_{i1} \cdot V_{\text{вх}} \cdot \frac{60}{22,4}, \quad (43)$$

где y_{i1} – мольная доля каждого компонента (CO, H₂, CH₄, N₂) газовой смеси до реактора;

$i=1..4$ – индексы газовых компонентов: CO, H₂, CH₄, N₂ соответственно.

- Мольное количество компонентов в конечном газе, моль/час:

$$v_{i2} = y_{i2} \cdot V_{\text{вх}} \cdot \frac{60}{22,4}, \quad (44)$$

где y_{i2} – мольная доля каждого компонента (CO, H₂, CH₄, N₂) газовой смеси после реактора, измеренная на хроматографе.

- Общее мольное количество исходного газа, моль/час:

$$v_1 = V_{\text{вх}} \cdot \frac{60}{22,4}, \quad (45)$$

- Общее мольное количество конечного газа, моль/час:

$$v_2 = V_{\text{вых}} \cdot \frac{60}{22,4}, \quad (46)$$

- Степень превращения CO в реакторе, %:

$$\eta_{\text{CO}} = \left(\frac{v_{11} - v_{12}}{v_{11}} \right), \quad (47)$$

где: v_{11} – мольное количество CO в газовой смеси до реактора, моль/час;

v_{12} – мольное количество CO в газовой смеси после реактора, моль/час.

- Степень превращения водорода в реакторе, %:

$$\eta_{\text{H}_2} = \left(\frac{v_{21} - v_{22}}{v_{21}} \right), \quad (48)$$

где: v_{21} – мольное количество H_2 в газовой смеси до реактора, моль/час;
 v_{22} – мольное количество H_2 в газовой смеси после реактора, моль/час.

- Степень превращения метана в реакторе, %:

$$\eta_{CH_4} = \left(\frac{v_{31} - v_{32}}{v_{31}} \right), \quad (49)$$

где: v_{31} – мольное количество метана в газовой смеси до реактора, моль/час,
 v_{32} – мольное количество метана в газовой смеси после реактора, моль/час.

- Теплота сгорания исходной газовой смеси, МДж/м³:

$$Q_{вх} = Q_1 \cdot y_{11} + Q_2 \cdot y_{21} + Q_3 \cdot y_{31}, \quad (50)$$

где: $Q_1 = 12,64$ МДж/м³; $Q_2 = 10,79$ МДж/м³; $Q_3 = 35,88$ МДж/м³ – теплоты сгорания 1 м³ CO , H_2 и CH_4 соответственно (при нормальных условиях: температура 0°C, давление 101,3 кПа) [75].

- Теплота сгорания конечного газа, МДж/м³:

$$Q_{вых} = Q_1 \cdot y_{12} + Q_2 \cdot y_{22} + Q_3 \cdot y_{32}, \quad (51)$$

- Теплота сгорания исходного газа, переведённая в мощность (тепловой поток газа), Вт:

$$N_{вх} = \frac{Q_{вх} \cdot v_1 \cdot 22,4}{3,6}, \quad (52)$$

где: v_1 – мольное количество исходного газа, моль/час;
3,6 – коэффициент перевода единиц измерения.

- Теплота сгорания конечного газа, переведённая в мощность (тепловой поток газа), Вт:

$$N_{вых} = \frac{Q_{вых} \cdot v_2 \cdot 22,4}{3,6}, \quad (53)$$

где: v_2 – мольное количество выходящего газа, моль/час.

- Потеря химического тепла газа за счёт протекания побочных реакций, %:

$$\Delta N = \left(1 - \frac{N_{\text{был}}}{N_{\text{вх}}}\right) \cdot 100\%, \quad (54)$$

- Изменение массы материала за счёт протекания побочных реакций:

$$\Delta m = \left(1 - \frac{m_{\text{кон}}}{m_{\text{исх}}}\right) \cdot 100\%, \quad (55)$$

где $m_{\text{кон}}$ – масса руды после эксперимента, г;

$m_{\text{исх}}$ – масса исходной руды, прокаленной при 500°C.

2.5 Методика проведения стендовых испытаний по изучению процесса очистки модельного генераторного газа от сероводорода минеральным хемосорбентом в режиме кипящего слоя

Для изучения процесса сероочистки генераторного газа в кипящем слое минеральных хемосорбентов была спроектирована и смонтирована установка сероочистки, технологическая схема которой представлена на рисунке 8.

Основным узлом экспериментальной установки являлся реактор кипящего слоя (7), изготовленный из коррозионностойкой стали 12X18H10T, с внутренним диаметром 32 мм. Реактор состоял из двух частей – нижней (нагревательной) и верхней (реакционной) и был помещён в электрическую печь сопротивления (8) для создания в нём необходимой температуры. Источник модельного генераторного газа – баллон (2) с газовой смесью, имитирующей состав генераторного газа при воздушной газификации кузнецкого угля в «горновом» газификаторе (% об.): CO (29,0); H₂ (8,0); CO₂ (2,0); CH₄ (1,0); H₂S (0,05); N₂ (59,95).

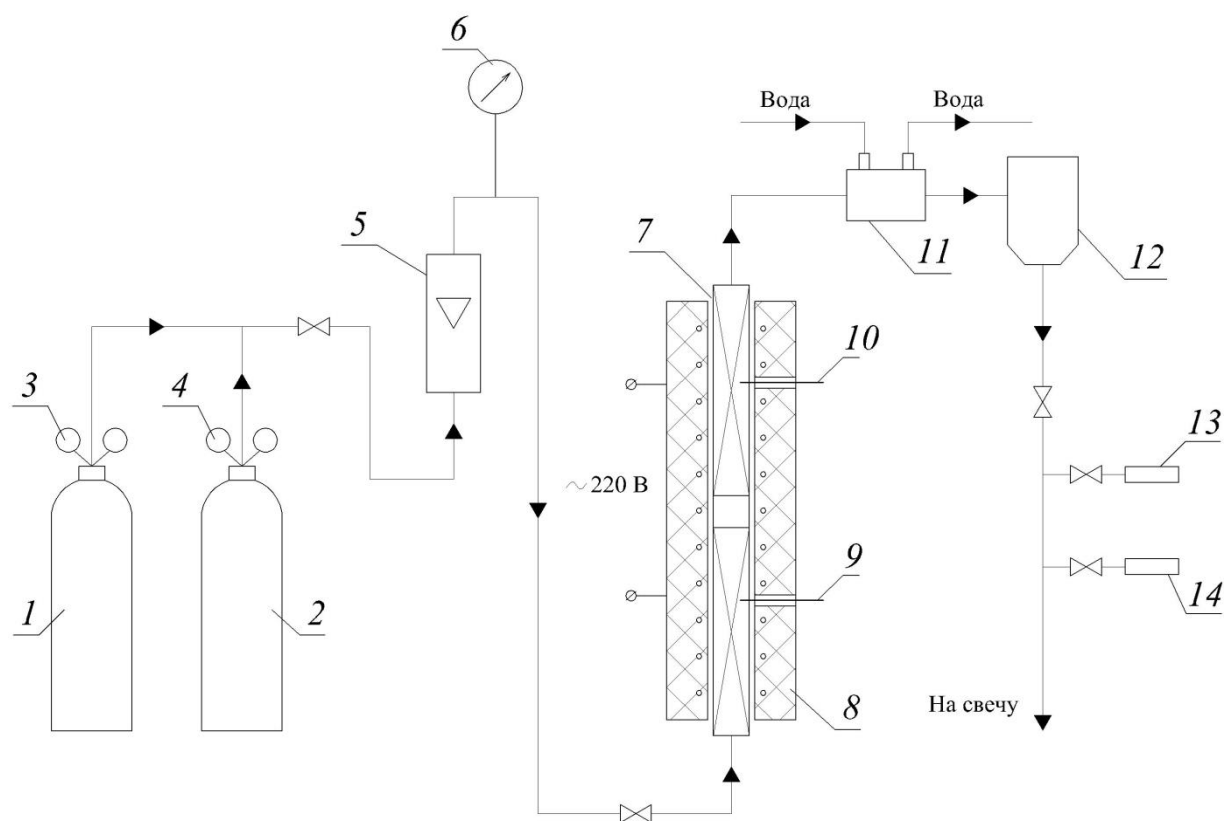


Рисунок 8 – Технологическая схема стендовой экспериментальной установки по высокотемпературной сероочистке модельного генераторного газа в режиме кипящего слоя

1 – баллон с азотом; 2 – баллон с модельным генераторным газом; 3, 4 – редукторы точной регулировки; 5 – ротаметр; 6 – манометр; 7 – реактор кипящего слоя; 8 – электрическая печь; 9, 10 – термопары; 11 – холодильник; 12 – фильтр; 13 – отбор газа на хроматографический анализ; 14 – отбор газа на химический анализ

Перед началом эксперимента система продувалась азотом из баллона (1) для вытеснения из неё воздуха. Модельный генераторный газ из баллона (2) направлялся реактор кипящего слоя, обогреваемый электрической печью, в котором происходило взаимодействие модельного генераторного газа с псевдооживленным слоем хемосорбента, в результате которого сероводород превращался в сульфиды металлов. Отходящий из реактора газ охлаждался в холодильнике (11) и очищается от сорбентной пыли на фильтре (12). После фильтра давление модельного генераторного газа редуцировалось вентилем до 0,1 МПа, после чего восстановительные компоненты модельного генераторного

газа сбрасывались на свечу.

Фотография реактора кипящего слоя вместе с печкой в раскрытом виде представлена на рисунке 9.



Рисунок 9 – Высокотемпературный реактор сероочистки модельного генераторного газа в кипящем слое хемосорбента

В процессе работы проводились измерения температуры, давления, расхода и состава газов, а также температуры в высокотемпературном реакторе сероочистки.

Измерение температур проводили непрерывно в течение опыта градуированными хромель-алюмелевыми (ХА) термопарами, подключенными к вторичному прибору ТРМ-1. Измерение давления осуществляли образцовым манометром с пределом 0,6 МПа и ценой деления 0,0024 МПа. Измерение расхода газа на входе измеряли ротаметром, на выходе – электронным расходомером РС-2 с диапазоном измерения $2 \div 25 \text{ дм}^3/\text{мин}$.

Измерение концентрации топливных компонентов генераторного газа (H_2 , CO , CH_4) на выходе из реактора проводили с помощью газового хроматографа

«Цвет-800», укомплектованного двумя детекторами: по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационным (ПИД). Низкая концентрация сероводорода на выходе из реактора не позволяла определять её на хроматографе, поэтому для этого применяли химический (йодометрический) метод.

Подготовка к проведению эксперимента включала:

- монтаж технологической схемы;
- размол и рассев природного железомарганцевого хемосорбента;
- взвешивание на аналитических весах необходимого количества хемосорбента, а также кварца для укладки в верхнюю зону реактора;
- засыпка в нижнюю нагревательную зону реактора керамических трубок, установка между фланцами нагревательной зоны отожжённых медных прокладок;
- засыпка на решетку реакционной части реактора точно отмеренного количества кварца, а затем хемосорбента; установка отожжённых медных прокладок;
- опрессовка системы газом, содержащим 0,94% (об.) метана, с использованием течеискателя, а затем азотом из баллона при закрытых вентилях.

Перед началом испытаний проводился размол и рассев исследуемого хемосорбента сероочистки на лабораторных ситах; полученные фракции взвешивались на аналитических весах с точностью до четвёртого знака после запятой.

Расчётным методом [76] по критериальным уравнениям (56-58) для идеализированных сферических частиц определялись скорости начала псевдооживления ($\omega_{пс}$) частиц минерального хемосорбента в интервале температур 400-800°C для каждой фракции:

$$\omega_{пс} = \frac{Re \cdot \mu}{d \cdot \rho}, \quad (56)$$

где: Re – критерий Рейнольдса;

μ – динамическая вязкость газа, Па·с;

d – средний диаметр частиц исследуемого хемосорбента, м;

ρ – реальная плотность газа кг/м³;

$$\text{Re} = \frac{\text{Ar}}{1400 + 5,22 \cdot \sqrt{\text{Ar}}}, \quad (57)$$

где: Ar – критерий Архимеда, который находится по формуле (58):

$$\text{Ar} = \frac{d^3 \cdot \rho^2 \cdot g}{\mu^2} \cdot \left(\frac{\rho_m - \rho}{\rho} \right), \quad (58)$$

где g – ускорение свободного падения, м/с²;

ρ_m – истинная плотность частиц исследуемого хемосорбента, кг/м³.

С целью определения истинной скорости начала псевдооживления предварительно в экспериментальном реакторе были проведены «холодные», а также «горячие» испытания на реальных частицах хемосорбента, отличающихся неправильностью формы. Эксперименты проводились при числе псевдооживления, равном 4, исходя из гранулометрического размера частиц и внутреннего диаметра реактора сероочистки.

Обработка экспериментальных данных

Степень очистки модельного генераторного газа от сероводорода (η) для каждого момента времени τ вычислялась по формуле (59):

$$\eta = 1 - \left(\frac{C}{C_0} \right), \quad (59)$$

где: C – текущая концентрация сероводорода на выходе из реактора, ppm (при н.у.);

C_0 – начальная концентрация сероводорода на входе в реактор, ppm (при н.у.).

Выходная концентрация сероводорода $C_{\text{вых}}$, мг/м³ (при н.у.) рассчитывалась по формуле (60):

$$C_{\text{вых}} = \frac{34 \cdot C}{22,4}, \quad (60)$$

При этом проверяется обеспечение нормативной концентрации H_2S в модельном генераторном газе на выходе из реактора ($C_{\text{вых}}$), составляющей 20 мг/м^3 (при н.у.) [77].

Далее обработка полученных экспериментальных данных проводилась аналогично пунктам 1÷19 методики проведения лабораторных исследований по изучению химической устойчивости минеральных хемосорбентов в восстановительной среде генераторного газа (раздел 2.4).

Если величина потери химического тепла генераторного газа (ΔN) близка к нулю, то ёмкость хемосорбента:

$$A = \left(\frac{34 \cdot 10^{-3}}{22,4 \cdot g_T} \right) \cdot \int_0^{\tau} (V_{\text{вх}} \cdot C_0 \cdot \eta) \cdot d\tau \quad (61)$$

где: g_T – масса исследуемого хемосорбента в реакторе, г;

$V_{\text{вх}}$ – исходный расход модельного генераторного газа (при н.у.), $\text{дм}^3/\text{мин}$;

C_0 – начальная концентрация сероводорода в модельном генераторном газе, ppm;

η – степень очистки модельного генераторного газа от сероводорода, %;

τ – время проведения эксперимента, мин.

Глава 3 – Лабораторные исследования по предварительному выбору минеральных руд

Изначально для исследования процесса высокотемпературной сероочистки генераторного газа были выбраны семь природных минеральных руд, содержащих в своем составе оксиды железа и марганца и имеющих значительные запасы месторождений. Это два вида океанических руд – железомарганцевые конкреции и кобальтоносные марганцевые корки, а также пять руд континентального происхождения – Аскизского, Порожинского, Николаевского, Ванданского месторождений и рудопроявления Полярное.

В таблице 11 показаны условные обозначения исследуемых минеральных руд (для дальнейшего удобства изложения), территориальная расположенность их месторождений и запасы этих месторождений.

Таблица 11 – Расположение и запасы месторождений руд

Руда	Условное обозначение	Территориальная расположенность	Прогнозные запасы, тонны
Аскизское месторождение	А	РФ, Республика Хакассия	$18,9 \cdot 10^6$
Порожинское месторождение	П	РФ, Красноярский край	$122 \cdot 10^6$
Николаевское месторождение	Н	РФ, Иркутская область	$2,1 \cdot 10^6$
Ванданское месторождение	В	РФ, Хабаровский край	$5 \cdot 10^4$
Рудопроявление Полярное	Пл	РФ, Полярный Урал	$20 \cdot 10^4$
Океанические железомарганцевые конкреции	ЖМК	Тихий океан, зона Кларион-Клиппертон	$22,9 \cdot 10^8$
Океанические кобальтоносные марганцевые корки	КМК	Тихий океан, зона Магеллановых гор	

Как уже говорилось ранее, литературные данные [32] свидетельствуют о возможности использования природных руд, содержащих железо и марганец, для очистки газов от соединений серы. Однако каждая минеральная руда, имея определенный минералогический состав, обладает своими особенностями, физико-механическими и химическими свойствами. И далеко не все из них обладают необходимыми качествами для использования в процессе сероочистки генераторного газа.

Поэтому на первом этапе экспериментальных работ был необходим предварительный отбор руд, подходящих для рассматриваемого процесса. Для этого нужно было определить физико-механические свойства руд, их элементный и минералогический состав, а также хемосорбционную активность к сероводороду.

3.1 Исследование состава и физико-механических характеристик минеральных руд

Важной характеристикой, которой должен обладать хемосорбент для сероочистки генераторного газа, является высокая механическая прочность, необходимая для работы в режиме кипящего слоя при высоких температурах. Для определения прочностных характеристик железомарганцевых руд были проведены лабораторные исследования по определению их микротвёрдости и способности к пылеуносу.

Ещё одним важным показателем хемосорбентов является величина удельной поверхности, что соответствует отношению общей поверхности пористого тела к его массе.

Результаты определения микротвёрдости, величины пылеуноса, удельной поверхности исследованных железомарганцевых руд представлены в таблице 12. В экспериментах использовали фракцию 1-3 мм.

Из таблицы 12 следует, что наименее прочными материалами, имеющими максимальную способность к образованию пылевидных частиц, являются

железомарганцевая руда Порожинского месторождения и океанические руды. Потеря массы этими рудами при обработке их в кипящем слое при температуре 500°C в течение часа составляет 11-13%. Наиболее устойчивыми к разрушению и потере массы при обработке в кипящем слое оказались руды Аскизского месторождения и рудопроявления Полярное, пылеунос которых не превышал 3,4 и 1,9% соответственно. Наибольшей микротвёрдостью обладают руды Николаевского и Аскизского месторождений – 774 и 813 кгс/мм² соответственно. Таблица 12 – Микротвёрдость, удельная поверхность и величины пылеуноса исходных железомарганцевых руд

Руда	Физико-механические свойства		
	Микротвёрдость, кгс/мм ²	Удельная поверхность, м ² /г	Пылеунос при 500°C, %
Континентальные руды			
А	813	0,53	3,4
Н	774	7,15	3,7
П	78	58,8	12,9
Пл	203	1,6	1,9
В	607	5,0	6,6
Океанические руды			
ЖМК	80	51,1	12,0
КМК	42	50,9	10,9

Максимальной удельной поверхностью, достигающей 50-59 м²/г, обладают руды Порожинского месторождения и океанические руды, а минимальной – континентальная руда Аскизского месторождения (0,4-0,5 м²/г). Таким образом, анализ полученных величин удельной поверхности и твёрдости руд показывает, что в большинстве случаев эти величины антибатны: высокие значения удельной поверхности соответствуют наименьшей твёрдости образца, и наоборот.

Результаты определения истинной и насыпной плотности для исследованных железомарганцевых руд различного гранулометрического состава представлены в таблице 13. Анализ данных таблицы 13 показывает, что наибольшей плотностью (истинной и насыпной) обладают континентальные руды Аскизского и Николаевского месторождений. При использовании руды в качестве

хемосорбента в неподвижном слое увеличение насыпной плотности является положительным моментом, так как при одинаковой массе сравниваемых материалов требуется меньший объем аппарата.

Таблица 13 – Результаты определения истинной и насыпной плотности исследованных железомарганцевых руд различного гранулометрического состава

Руда	Истинная плотность, г/см ³			Насыпная плотность г/см ³		
	0,25-0,5	0,5-1,0	1,0-3,0	0,25-0,5	0,5-1,0	1,0-3,0
гранулометрический состав, мм						
А	3,25	3,3	3,5	1,97	1,93	1,87
Н	3,04	3,1	3,19	1,74	1,70	1,64
П	2,4	2,42	2,45	1,04	0,99	0,95
Пл	2,71	2,75	2,81	1,34	1,31	1,24
В	3,11	3,15	3,25	1,88	1,84	1,77
ЖМК	2,05	2,1	2,15	1,10	1,06	1,00
КМК	2,15	2,2	2,25	1,15	1,12	1,07

Практически все руды марганца являются комплексными, так как кроме оксидов Mn, P, Si, Fe они нередко содержат в качестве примесей соединения Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Ge и другие элементы, способные оказывать влияние на протекание хемосорбционных и каталитических процессов [78].

Результаты элементного анализа исходных железомарганцевых руд (по основным элементам) представлены в таблице 14.

Наибольший интерес представляло содержание в исследуемых рудах марганца и железа, оксиды которых являются активными к сероводороду компонентами. Наибольшее содержание марганца (26,9-38,15% масс.) было обнаружено в пробах континентальных руд Аскизского (А) и Николаевского (Н) месторождений. Несколько меньше марганца (16,3-18,4% масс.) обнаружили в пробах океанических железомарганцевых конкреций (ЖМК), руды Порожинского месторождения (П) и в пробах рудопроявления Полярного (Пл). Кобальтоносные марганцевые корки (КМК) и руда Порожинского месторождения (П) выделяются по содержанию железа (11,69-14,91% масс.). Из прочих элементов можно

выделить значительное количество кремния в рудах Ванданского месторождения (В) и рудопроявления Полярное.

Таблица 14 – Элементный состав исходных железомарганцевых руд

Компонент руды	Содержание компонента в рудах, % масс.						
	А	Н	П	В	Пл	ЖМК	КМК
Mn	38,15	26,87	16,6	8,6	16,3	18,41	12,63
Fe	0,62	1,82	14,9	2,38	1,33	6,93	11,69
Al	0,91	1,06	4,67	2,8	1,8	4,26	3,01
Si	4,15	5,46	8,03	28,75	24,03	7,01	9,29
P	<0,01	0,15	0,36	0,06	0,03	0,13	4,31
Ca	6,64	0,12	0,39	0,14	0,50	1,13	10,7
Ti	0,09	0,09	0,29	0,19	0,06	1,06	1,06
K	0,12	1,66	0,58	0,99	0,41	1,49	0,71
Na	0,98	0,02	0,01	0,12	0,19	1,77	1,53
Mg	0,08	0,73	0,76	0,20	0,86	1,88	0,86
S	0,35	0,003	0,003	0,1	0,1	0,148	<0,02

Следует также отметить (в таблице 14 не показано), что в пробе руды КМК присутствуют (в % масс.) такие элементы как Co (0,25), Ni (0,2), Cu (0,10), а в пробе ЖМК данные элементы находятся в таком количестве (% масс.): Co (0,15), Ni (1,17), Cu (1,00).

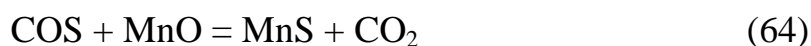
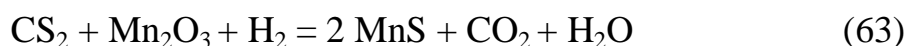
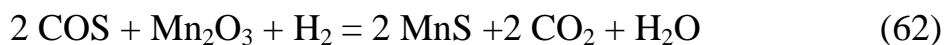
Содержание серы в пробах всех рассматриваемых месторождений незначительно. Величина содержания серы S наиболее высока в исходной пробе руды Аскизского месторождения и не превышает 0,35%. Находится сера в пробе либо в виде сульфидов, либо в виде сульфатов. Более точные данные по виду исходной серы в руде дадут результаты рентгенографического фазового анализа.

3.2 Исследование хемосорбционной активности минеральных руд к сероводороду

Основной характеристикой, определяющей хемосорбционную активность материала к H_2S , является его динамическая ёмкость – количество поглощенного материалом H_2S до начала превышения его предельно допустимой концентрации в газе за слоем материала. Динамическая ёмкость выражается в миллиграммах поглощенного H_2S на 1 грамм поглотителя (мг/г) или в массовых процентах (% масс.).

Помимо сероводорода в генераторном газе содержатся сероорганические соединения – сероокись углерода (COS), сероуглерод (CS_2), тиофен ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$), этилмеркаптан ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) и другие соединения. В генераторном газе, получаемом газификацией угля, практически вся сероорганика представлена сероокисью углерода COS .

Марганцевые соединения руд реагируют с сероорганическими веществами, например, по реакциям (62-65):



Для определения возможности взаимодействия оксидов марганца с сероорганическими соединениями был проведен расчет констант равновесия этих химических реакций при температуре 500°C по методу Темкина-Шварцмана. На основании расчета были определены равновесные концентрации H_2S и COS по закону действия масс (принято, что все серосодержащие вещества состоят из COS).

Константа равновесия химической реакции взаимодействия оксида марганца (III) с сероводородом



составляет $5,94 \cdot 10^{12}$, а равновесная концентрация сероводорода – 0,15 ppm, тогда как для реакции этого же оксида марганца с сероокисью углерода (реакция 62) константа равновесия равна $1,69 \cdot 10^{17}$, а равновесная концентрация сероводорода – $7,07 \cdot 10^{-5}$ ppm.

Константа равновесия химической реакции взаимодействия оксида марганца (II) с сероводородом



составляет 828,3, а равновесная концентрация сероводорода – 329,6 ppm, тогда как для реакции этого же оксида марганца с сероокисью углерода (реакция 64) константа равновесия равна $1,44 \cdot 10^5$, а равновесная концентрация сероводорода – 0,153 ppm.

Таким образом, расчетные данные показывают, что по законам термодинамики сероорганические соединения (в частности, COS) поглощаются лучше, чем H_2S . Поэтому в экспериментах исследовалась хемосорбционная активность железомарганцевых руд именно к сероводороду, как наиболее трудно поглощаемому компоненту генераторного газа. Эксперименты по определению хемосорбционной активности выбранных железомарганцевых руд к сероводороду проводились совместно с сотрудниками ФГУП «ВИМС» имени Н.М. Федоровского.

В проведенных предварительных лабораторных экспериментах по определению динамической ёмкости исследуемых руд использовались их образцы гранулометрического состава 0,5–1,0 мм; 1,0–3,0 мм; 3,0–5,0 мм; масса навески хемосорбента составляла 7–10 грамм, объемная скорость газа – 500–1100 ч⁻¹. Эксперименты проводились при температуре 500°C с различными начальными концентрациями H_2S в аргон-сероводородной смеси – от 0,05 до 4,5% об. Динамическая емкость каждой руды определялась в расчете на массу исходного хемосорбента, содержащего в том числе и компоненты, которые удаляются при прокаливании.

Обобщенные результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Результаты определения динамической ёмкости минеральных железомарганцевых хемосорбентов при 500°С

Исследуемая железомарганцевая руда	Динамическая ёмкость руды, мг H ₂ S / г хемосорбента
Континентальные руды	
П	292,3–546,5
Н	199,2–328,0
А	92,2–323,9
Пл	57,5–111,9
В	56,2–61,4
Океанические руды	
ЖМК	441,7–515,3
КМК	50,6–344,7

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наибольшей хемосорбционной активностью к H₂S обладают руды с высокой удельной поверхностью – океанические железомарганцевые конкреции (ЖМК), кобальтоносные корки (КМК) и руда Порожинского месторождения (П), а также руды Аскизского (А) и Николаевского (Н) месторождений, несмотря на свою малую удельную поверхность.

Испытания руд Ванданского месторождения (В) и рудопроявления Полярного (Пл) показали, что эти руды обладают низкой величиной динамической ёмкости по H₂S, недостаточной для применения их в качестве хемосорбентов сероочистки генераторного газа, поэтому они были исключены из дальнейших исследований. Пришлось также отказаться от дальнейшего использования континентальной руды Николаевского месторождения (Н) и океанических кобальтоносных корок (КМК), так как при проведении экспериментов было обнаружено, что эти руды подвергаются сильному спеканию.

Таким образом, для дальнейших исследований в качестве природных хемосорбентов для процесса высокотемпературной сероочистки генераторного газа были отобраны континентальные руды месторождений Порожинское (П) и

Аскизское (А), а также океанические железомарганцевые конкреции (ЖМК).

В ходе проведения экспериментов не было выявлено четкой зависимости по влиянию объемной скорости газа на динамическую емкость хемосорбентов; она либо увеличивалась, либо уменьшалась, что указывало на протекание реакции в кинетической или диффузионной области, соответственно. Следует также отметить, что динамическая ёмкость образцов руд Аскизского месторождения (хемосорбент «А») снижалась с повышением концентрации H_2S в газе от 0,05 до 4,5% об., тогда как для руды Порожинского месторождения (П) и железомарганцевых конкреций (ЖМК) наблюдалась обратная тенденция: наибольшая величина их динамической ёмкости (при прочих равных условиях) была получена в экспериментах с газом, содержащим 4,5% об. H_2S .

3.3 Исследование минерального и химического состава исходных и сульфидированных минеральных хемосорбентов «П», «А» и «ЖМК»

Результаты определения удельной поверхности образцов исходных и сульфидированных железомарганцевых руд представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Изменение величины удельной поверхности железомарганцевых руд в процессе поглощения сероводорода

Руда	Удельная поверхность руды, м ² /г	
	Исходной	Отработанной
«А»	0,53	0,23
«П»	50,6	1,6
«ЖМК»	51,1	0,50

После хемосорбции сероводорода минеральными железомарганцевыми рудами происходило значительное снижение величины их удельной поверхности. При этом это снижение было тем сильнее, чем больше было значение величины удельной поверхности исходной руды. Максимальное снижение удельной поверхности по сравнению с исходной (более чем в 100 раз) отмечается для океанических железомарганцевых конкреций (ЖМК), имеющих самую высокую исходную удельную поверхность. Удельная поверхность руды Аскизского

месторождения (А), изначально имеющая наименьшее значение, после хемосорбции сероводорода снижается примерно в два раза.

С использованием рентгенографического и электронномикроскопического методов были проведены исследования минерального и химического состава исходных и отработанных при 500°C проб минеральных руд, результаты которых представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Результаты химического анализа исходных и отработанных хемосорбентов сероводорода

Компонент	Содержание компонентов в пробах минеральных хемосорбентов сероводорода, % масс.					
	«А»		«П»		«ЖМК»	
	исх.	отраб.	исх.	отраб.	исх.	отраб.
MnO ₂	-	-	26,2	18,6	28,73	30,85
Mn ₂ O ₃	46,9	37,5	-	-	-	-
MnO	7,1	2,01	-	-	0,32	2,1
Fe ₂ O ₃	0,88	0,94	21,3	16,4	9,90	8,16
SiO ₂	8,9	17,30	17,2	21,7	15,02	18,41
Al ₂ O ₃	1,71	2,70	8,82	11,6	8,05	5,38
CaO	9,3	9,22	0,54	0,7	1,58	2,28
TiO ₂	0,15	0,17	0,48	0,39	1,76	1,81
P ₂ O ₅	<0,01	0,072	0,83	0,58	0,30	0,35
Na ₂ O	1,32	0,85	0,02	0,036	2,39	2,45
MgO	0,14	<0,10	1,26	0,21	3,13	4,05
K ₂ O	0,15	0,61	0,70	1,0	1,80	1,15
SrO	0,05	0,052	0,047	0,049	Н.о.*	Н.о.*
BaO	2,18	1,69	0,05	0,053	Н.о.*	Н.о.*
NiO	<0,01	<0,01	Н.о.*	Н.о.*	1,49	1,65
CuO	0,51	0,93	0,053	0,056	1,26	1,25
Cr ₂ O ₃	<0,01	<0,01	Н.о.*	Н.о.*	Н.о.*	Н.о.*
CoO	<0,01	<0,01	0,077	0,081	0,19	0,21
ZnO	<0,01	0,017	0,04	0,06	0,085	0,09
CO ₂	12,11	8,9	3,5	6,2	0,5	0,8
Собщ	0,35	16,5	0,003	21,0	0,148	18,63
П.п.п.**	7,1	-	18,5	-	22,8	-
Остальное	1,10	0,499	0,85	1,285	0,547	0,38

Н.о.* – не определялось; П.п.п.** – потери при прокаливании

Во всех пробах отработанных руд наблюдалось значительное увеличение содержания серы.

По данным всех методов исследования было обнаружено, что в процессе хемосорбции происходит взаимодействие H_2S с оксидами марганца с образованием минерала алабандина (MnS), а также взаимодействие с оксидами железа с образованием минерала пирита (FeS_2). Сравнительный минералогический состав по основным компонентам исходных и отработанных проб минеральных хемосорбентов «А», «П» и «ЖМК» представлен в таблице 18.

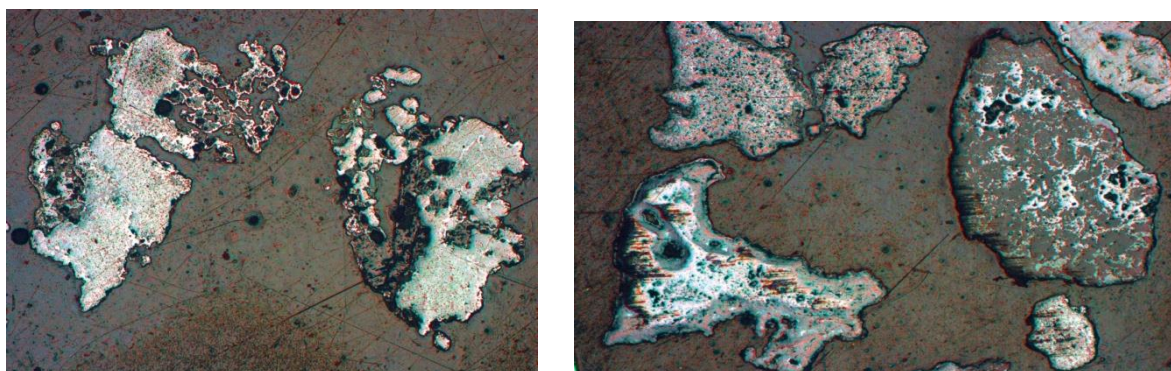
Таблица 18 – Основные минеральные компоненты исходных и отработанных руд по результатам рентгенографического анализа

Исходная руда	Отработанная руда
Аскизского месторождения	
Браунит ($Mn^{2+}Mn_6^{3+}O_8 \cdot SiO_4$) – преобладает; Плаггиоклаз $((Na,Ca)[Al(Si,Al)Si_2O_8])$ – присутствует; Кальцит ($CaCO_3$) – присутствует Кремнезем (SiO_2) – присутствует (8,9%) Сульфат бария ($BaSO_4$) – присутствует	Алабандин (MnS) – преобладает (38%); Браунит ($Mn^{2+}Mn_6^{3+}O_8 \cdot SiO_4$) – немного (13%); Плаггиоклаз $((Na,Ca)[Al(Si,Al)Si_2O_8])$ – немного (14%); Манганозит (MnO) – мало (2%)
Порожинского месторождения	
Пирролюзит (MnO_2) – присутствует; Гематит (Fe_2O_3) – преобладает; Гетит ($FeO(OH)$) – присутствует; Псиломелан $(Ba Mn^{2+}Mn_9^{4+}O_{20} \cdot 3H_2O)$ – присутствует Кварц (SiO_2) – присутствует Каолинит $(Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}])$ – присутствует	Пирит (FeS_2) – преобладает; Алабандин (MnS) – присутствует; Пирролюзит (MnO_2) – мало; Гематит (Fe_2O_3) – мало
Океанические железомарганцевые конкреции (ЖМК)	
Вернадит $(MnO_2 \cdot n H_2O)$ – преобладает (43,7%); Асболан $((Co, Ni)O \cdot MnO_2 \cdot nH_2O)$ – присутствует; Кремнезем (SiO_2) – присутствует (25%)	Алабандин (MnS) – преобладает (46%); Гаусманит (Mn_3O_4) – немного (5%); Гауерит (MnS_2) – мало (2%); Манганозит (MnO) – мало (< 2%)

Исходная проба хемосорбента «А» характеризуется значительным количеством оксида марганца, а оксид железа присутствует в незначительном

количестве. По данным рентгенографического анализа основным рудным минералом исходной пробы хемосорбента «А» является минерал марганца браунит. В значительном количестве присутствует плагиоклаз, кальцит и кремнезем (таблица 18). После проведения процесса поглощения сероводорода фазовый состав пробы существенно меняется и основной фазой становится алабандин. В отработанной пробе отмечается концентрирование всех вышеперечисленных компонентов, а содержание серы составляет 15,65% масс.

На рисунке 10 представлены электронные микрофотографии исходной и сульфидированной пробы руды Аскизского месторождения (хемосорбента «А»).



«а»

«б»

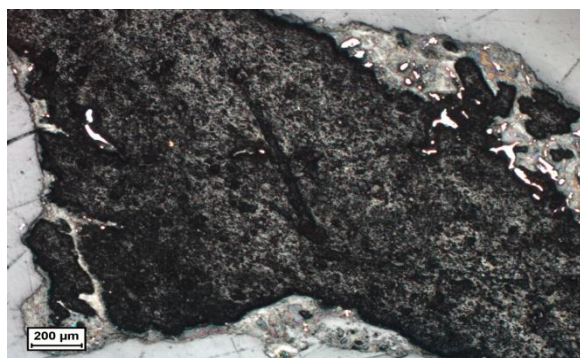
Рисунок 10 – Микрофотографии исследованной пробы руды Аскизского месторождения: «а» – исходная руда, «б» – отработанная руда

На микрофотографии «б» сульфидированной пробы руды можно видеть, что вторичной фазой, образующейся по брауниту, является алабандин (MnS) – главный минерал, формирующий пробу хемосорбента «А» после эксперимента по хемосорбции сероводорода. Алабандин «покрывает» исходные зерна неравномерно, чем обусловлена их пятнистость.

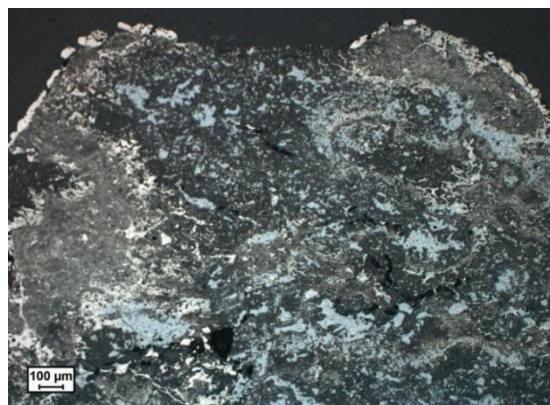
Исходная проба хемосорбента «П» отличается меньшим содержанием оксида марганца и большим содержанием оксида железа, по сравнению с двумя другими исследованными материалами (таблица 17). По данным рентгенографического анализа (таблица 18) основными рудными минералами исходной пробы являются минералы марганца – пиролюзит и псиломелан, а также минералы железа – гематит и гетит. Породообразующие фазы представлены кварцем (SiO_2) и плагиоклазом $(Na, Ca)[Al(Si,Al)Si_2O_8]$. В пробе

также присутствуют глинистые минералы, такие как каолинит ($Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$) и др. После насыщения пробы сероводородом в ней были обнаружены серосодержащие фазы железа (пирит) и марганца (алабандин). Общее массовое содержание серы составило 21%.

Электронные микрофотографии исходной и отработанной проб руды Порожнинского месторождения (хемосорбента «П») представлены на рисунке 11.



«а»



«б»

Рисунок 11 – Микрофотографии пробы руды Порожнинского месторождения: «а» – исходная руда, «б» – отработанная руда

Исходная руда «а» представляет собой полиминеральный агрегат, в состав которого также входят гидроксиды железа и породообразующие минералы. Голубым цветом на микрофотографии «б» (отработанная руда) видны образования сульфида марганца, а также светло-серые включения и кайма по краям – пирит.

В исходной пробе хемосорбента «ЖМК» основными компонентами являются оксиды марганца и железа, также присутствуют значительные количества оксида кремния (кремнезема) и алюминия (глинозема). Обращает на себя внимание существенное содержание цветных металлов, превышающее для Ni и Cu 1% масс (таблица 17). Можно также отметить, что исходная проба отличается значительной влажностью (22,8% масс.). После поглощения сероводорода из газовой смеси преобладающим минеральным компонентом, как и для двух других исследуемых материалов, становится алабандин, содержание серы возрастает до 18,6%. Отмечается также незначительное количество

дисульфида марганца – гауерита и оксидов марганца гаусманита и манганозита (таблица 18).

При исследовании сульфидированной пробы ЖМК методами электронной микроскопии были обнаружены выделения алабандина, как в виде кристаллов, так и хлопьевидных образований. В пробе также обнаружен вернадит и незначительные выделения пирита. Самородная сера в пробе зафиксирована как на выделениях алабандина, так и на вернадите.

Электронная микрофотография отработанной пробы ЖМК представлена на рисунке 12.

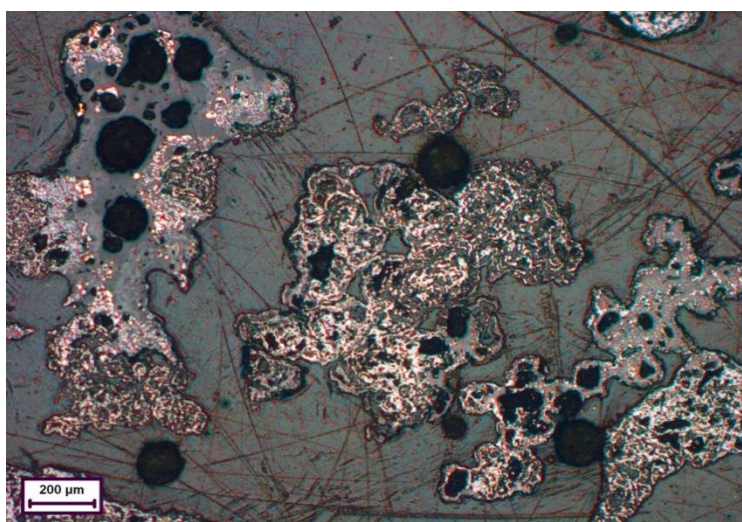


Рисунок 12 – Микрофотография отработанной пробы ЖМК

3.4 Анализ полученных результатов

По результатам экспериментальных работ из семи исследованных марганецсодержащих руд отобраны три хемосорбента, сравнительные данные о которых представлены в таблице 19.

По результатам лабораторного анализа содержание активных компонентов (оксидов железа и марганца) в исследованных рудах достигает 40-50%, поэтому они не требуют обогащения. По данным экспериментов рудные хемосорбенты «П» и «ЖМК» обладают очень высокой динамической ёмкостью по сероводороду. Динамическая ёмкость хемосорбента «А» ниже, однако также имеет высокое значение. А по механической прочности – важной характеристике

для работы в режиме кипящего слоя – хемосорбент «А» намного превосходит материалы «П» и «ЖМК».

Таблица 19 – Сравнительные показатели отобранных железомарганцевых руд-хемосорбентов

Показатель	Минеральный хемосорбент		
	«А»	«П»	«ЖМК»
Максимальная динамическая сероёмкость, %	32,4	54,7	51,5
Прочность	очень высокая	средняя	низкая
Удельная поверхность, м ² /г	0,5	50,6	51,1
Дополнительное обогащение	Не требуется		
Ресурсы	средние	средние	значительные

В отработанных образцах железомарганцевых конкреций было обнаружено некоторое количество элементарной серы. Подобный результат говорит о том, что в данном случае при присоединении атома серы к атому марганца происходит не только замещение атома кислорода кристаллической структуры породы, но и окисление сероводорода, или его разложение.

Восстановленная элементарная сера при 500°С и давлении 0,1 МПа может существовать только в виде паров (температура кипения элементарной серы при этом давлении равна 445°С [45]). Пар содержит молекулы S_n, где n=2-12. Часть элементарной серы в виде паров уносится в газовой фазе, другая часть не испарившейся серы остаётся в пористой структуре, третья часть вступает в реакцию с оксидом марганца и образует новую техногенную минеральную фазу – сульфид марганца (алабандин).

Для реального генераторного газа, находящегося под давлением 2 МПа, пропуск элементарной серы в газообразном виде из системы сероочистки практически исключен, поскольку:

- в присутствии водорода при температуре 500°С сера гидрируется до H₂S, который тут же вступает в реакцию с оксидами марганца и железа;

— температура кипения серы при давлении 1 МПа составляет 646°С [45], а при давлении 2 МПа еще больше;

В работе [32] расчетным и экспериментальным путями показано, что при улавливании сероводорода железо- и марганецсодержащими материалами образование элементарной серы тормозится даже при относительно малом содержании водорода в газе.

Глава 4 – Исследование процесса сероочистки реального генераторного газа в неподвижном слое природного железомарганцевого хемосорбента на стендовой установке

Основной задачей экспериментальной части диссертационной работы было нахождение природного железомарганцевого хемосорбента, обеспечивающего высокую эффективность при высокотемпературной сероочистке генераторного газа, получаемого методом газификации угля. Как было отмечено ранее в литературном обзоре, содержание в генераторном газе водяного пара и водорода оказывает существенное влияние на процесс хемосорбции сероводорода. Поэтому для обеспечения высокой достоверности данных по процессу сероочистки генераторного газа на минеральных железомарганцевых хемосорбентах недостаточно лабораторных экспериментов с модельным газом, содержащим H_2S , а необходимо исследовать процесс сероочистки реального генераторного газа.

В связи с этим необходимым этапом работы стала апробация минеральных хемосорбентов сероводорода, отобранных по результатам предварительных лабораторных экспериментов, на стендовой установке газификации твердого топлива, оснащенной узлом высокотемпературной сероочистки получаемого генераторного газа.

Необходимые эксперименты проводили на стендовой установке с газификатором «горнового» типа производительностью $180 \text{ м}^3/\text{ч}$ (при н. у.) генераторного газа, получаемого при газификации нефтяного кокса.

Усредненный состав генераторного газа, определенный расчетным путем, представлен в таблице 19. Результаты, полученные путем измерения состава газа, показали хорошую сходимость с расчетным составом при работе в области устойчивого режима газификации угля.

Результаты, полученные путем измерения состава исходного генераторного газа хроматографическим методом, показали хорошую сходимость с расчетным составом при работе в области стабильного режима газификации.

Таблица 19 – Расчетный состав генераторного газа, получаемого газификацией нефтяного кокса

Компонент генераторного газа	Объемное содержание компонента, %
CO	28,91
CO ₂	1,89
H ₂	10,62
H ₂ O	5,91
N ₂	51,58
CH ₄	0,63
H ₂ S	0,46

4.1 Исследование процесса сероочистки реального генераторного газа на океанических железомарганцевых конкрециях

Стендовые эксперименты по очистке реального генераторного газа от H₂S с помощью океанических железомарганцевых конкреций (хемосорбент «ЖМК») проводились при объёмных скоростях газа 1240 и 2600 ч⁻¹ и гранулометрическом составе этого минерального хемосорбента, равном 1,0-1,5 мм.

Исследования при объемной скорости генераторного газа 1240 ч⁻¹

Экспериментально определенный состав исходного генераторного газа представлен графически на рисунке 13.

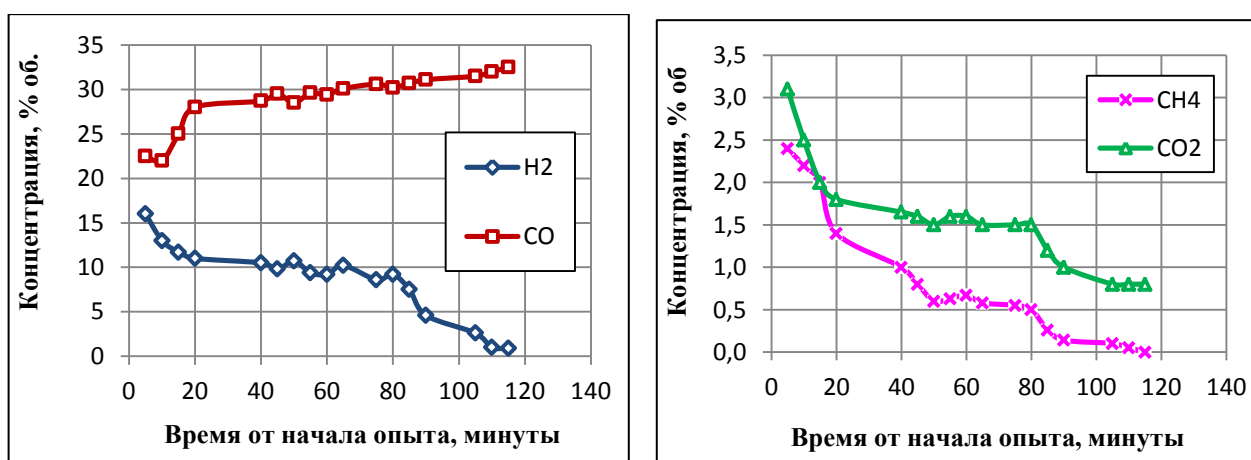


Рисунок 13 – Концентрации макрокомпонентов генераторного газа в ходе экспериментов ($\omega_V = 1240 \text{ ч}^{-1}$)

На графике (рисунок 13) можно видеть, что в ходе проведения эксперимента состав генераторного газа был нестабилен. Эта нестабильность, связанная с неравномерным выходом летучих в процессе газификации нефтяного кокса, была особенно ярко выражена в начале и в конце эксперимента. Условно можно сказать, что существовало три концентрационных режима:

- нестабильный по составу генераторного газа начальный режим;
- средний (условно стабильный) режим, при котором концентрации компонентов генераторного газа приблизительно постоянны;
- нестабильный режим в конце опыта, характеризующийся резким понижением начальных концентраций горючих компонентов и сероводорода, связанный с тем, что все летучие компоненты выделились ранее.

Следует отметить, что во всех стендовых экспериментах, проведенных со всеми исследуемыми минеральными хемосорбентами, режим газификации протекал подобным образом, что является особенностью установки газификации.

Экспериментальные и расчетные данные по процессу сероочистки генераторного газа с помощью минерального хемосорбента «ЖМК» при объемной скорости газа 1240 ч^{-1} представлены в таблице 21. Масса минерального хемосорбента «ЖМК» составляла 1,095 кг. В ходе эксперимента в реакторе сероочистки поддерживались следующие условия:

- температура: $510\text{-}540^\circ\text{C}$;
- давление: $0,38\text{-}0,42 \text{ МПа}$;
- расход генераторного газа (при н.у.): $1,53\text{-}1,72 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- линейная скорость генераторного газа: $0,018\text{-}0,022 \text{ м/с}$.

Таблица 21 – Результаты эксперимента по сероочистке реального генераторного газа хемосорбентом «ЖМК» при объемной скорости газа 1240 ч⁻¹ (при н. у.)

Время от начала опыта	концентрация H ₂ S (при н.у.)		Степень очистки	Текущая сероёмкость хемосорбента
	начальная	конечная		
минуты	г/м ³		%	мг
1	1,91	0,120	93,7	51
5	3,58	0,146	95,9	391
10	6,24	0,146	97,8	858
20	6,45	0,138	97,7	1607
40	7,23	0,314	95,6	3548
60	7,00	0,148	97,8	3563
70	7,05	0,274	96,1	1726
80	7,00	0,165	97,6	1743
95	4,67	0,071	98,5	1863
105	2,46	0,176	92,8	621
110	1,05	0,158	84,9	128
<i>Общее количество поглощенного H₂S, мг</i>				<i>16 110</i>

Данные таблицы 21 свидетельствуют о том, что при относительно стабильном режиме газификации в середине эксперимента (10-80 минут от его начала), когда концентрации горючих компонентов и сероводорода в генераторном газе практически неизменны, степень очистки высокосернистого генераторного газа от сероводорода достигает 95,6-98,5%. Начальные и конечные измерения в этом смысле не показательны, так как концентрация H₂S в генераторном газе была значительно ниже, чем при стабильном режиме газификации.

Сероёмкость ЖМК составила 1,47% от его массы, но при этом хемосорбент обладал достаточным ресурсом ёмкости для дальнейшего поглощения сероводорода без снижения степени очистки.

Исследования при объемной скорости генераторного газа 1240 ч⁻¹

Экспериментально определенный состав исходного генераторного газа представлен графически на рисунке 14.

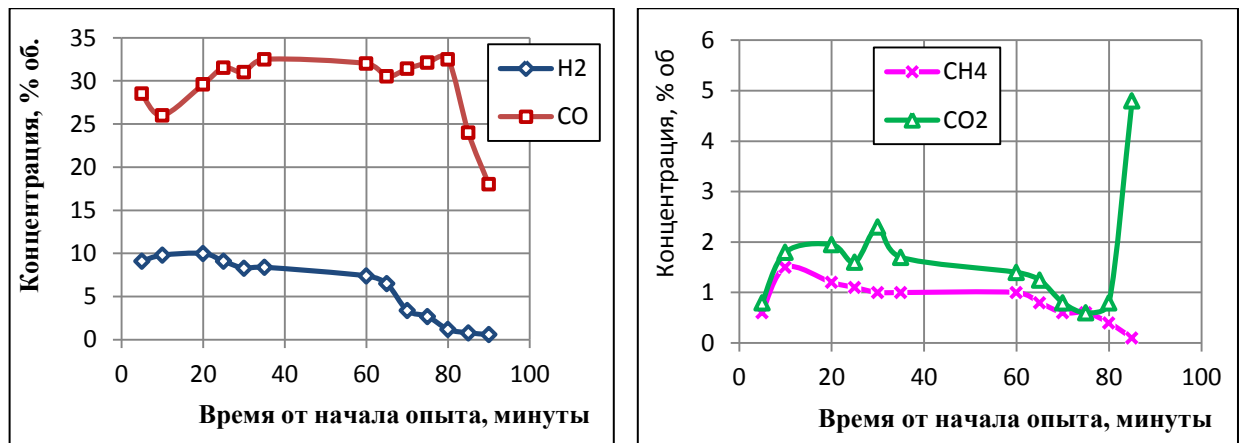


Рисунок 14 – Концентрации макрокомпонентов генераторного газа в ходе экспериментов ($\omega_V = 2600 \text{ ч}^{-1}$)

По графику на рисунке 14 видно, что, так же как и в предыдущем эксперименте, состав исходного генераторного газа был нестабилен, особенно в начале и в конце эксперимента.

Экспериментальные и расчетные данные процесса сероочистки генераторного газа с помощью минерального хемосорбента «ЖМК» при объемной скорости газа 2600 ч^{-1} представлены в таблице 22. Масса загруженного минерального хемосорбента «ЖМК» составляла 0,55 кг. В ходе эксперимента в реакторе сероочистки поддерживались следующие условия:

- температура: $500\text{-}530^\circ\text{C}$;
- давление: $0,42\text{-}0,43 \text{ МПа}$;
- расход генераторного газа (при н.у.): $1,53\text{-}1,64 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- линейная скорость генераторного газа: $0,017\text{-}0,019 \text{ м/с}$.

Данные таблицы 22 свидетельствуют о том, что при относительно стабильном режиме газификации в середине эксперимента степень очистки высокосернистого генераторного газа от сероводорода при высокой объемной скорости газа (2600 ч^{-1}) достигает $94,7\text{-}97,5\%$, что несколько ниже чем при меньшей объемной скорости газа, равной 1240 ч^{-1} .

Сероёмкость ЖМК составила $2,32\%$ по массе, при этом хемосорбент, также как и в предыдущем эксперименте, обладал достаточным ресурсом ёмкости для дальнейшего поглощения сероводорода без снижения степени очистки.

Таблица 22 – Результаты эксперимента по сероочистке реального генераторного газа хемосорбентом «ЖМК» при объемной скорости газа 2600 ч⁻¹ (при н.у.)

Время от начала опыта	концентрация H ₂ S (при н.у.)		Степень очистки	Текущая сероёмкость хемосорбента
	начальная	конечная		
минуты	г/м ³		%	мг
1	2,12	0,151	92,8	52
7	5,97	0,147	97,5	949
12	6,82	0,245	96,5	907
22	7,11	0,384	94,9	1651
35	7,00	0,301	95,7	2294
47	7,06	0,326	95,3	2047
52	7,03	0,370	94,7	884
65	7,11	0,322	95,5	2337
70	4,50	0,177	96,0	584
80	3,34	0,122	96,3	879
89	0,82	0,176	78,5	158
<i>Общее количество поглощенного H₂S, мг</i>				<i>12 740</i>

В таблице 23 представлены результаты определения гранулометрического состава отработанного хемосорбента «ЖМК» рассевом на ситах после эксперимента.

Таблица 23 – Гранулометрический состав отработанной океанической руды

Вид пробы	Фракция	Процентное содержание фракции, %
После эксперимента с объемной скоростью газа 1240 ч ⁻¹	> 1,00 мм	92,64
	> 0,56 мм	3,18
	> 0,40 мм	1,40
	> 0,25 мм	0,80
	> 0,16 мм	1,21
	> 0,09 мм	0,77
После эксперимента с объемной скоростью газа 2600 ч ⁻¹	> 1,00 мм	85,57
	> 0,56 мм	5,67
	> 0,40 мм	3,19
	> 0,25 мм	2,42
	> 0,16 мм	2,53
	> 0,09 мм	0,62

По данным таблицы 23 видно, что хемосорбент подвергается сильным механическим воздействиям и крошится, причем доля мелочи (фракции < 1 мм) возрастает при увеличении объемной скорости газа с 1240 до 2600 ч⁻¹ с 7,3% до 14,4%. То есть, прочность хемосорбента снижается с повышением объемной скорости генераторного газа.

4.2 Исследование процесса сероочистки реального генераторного газа на руде Порожинского месторождения

Стендовые эксперименты по очистке реального генераторного газа от H₂S с помощью хемосорбента «П» (руды Порожинского месторождения) проводились при объемных скоростях газа 900 и 1200 ч⁻¹, гранулометрический состав хемосорбента составлял 1-1,5 мм.

Основываясь на опыте предыдущих экспериментов с хемосорбентом «ЖМК», все необходимые измерения проводились после выхода установки газификации на стабильный режим с установившимися концентрациями топливных компонентов и сероводорода в генераторном газе. Средний состав исходного генераторного газа представлен в таблице 24.

Таблица 24 – Средний состав исходного генераторного газа в экспериментах с хемосорбентом «П»

Компонент генераторного газа	Доля компонента в газе, % об.
H ₂ O	6,05
CO	29,01
CO ₂	1,89
CH ₄	0,63
H ₂	11,15
H ₂ S	0,46
N ₂	50,81

Исследования при объемной скорости генераторного газа 900 ч⁻¹

Экспериментальные и расчетные данные по сероочистке генераторного газа с помощью этого хемосорбента при объемной скорости газа 900 ч⁻¹ представлены в таблице 25. Масса загруженного минерального хемосорбента составляла 1,114 кг. В ходе эксперимента в реакторе сероочистки поддерживались следующие условия:

- температура: 495-510°С;
- давление: 0,29-0,32 МПа;
- расход генераторного газа (при н.у.): 0,83-1,02 м³/ч;
- линейная скорость генераторного газа: 0,014-0,016 м/с.

Таблица 25 – Результаты эксперимента по сероочистке реального генераторного газа хемосорбентом «П» при объемной скорости газа 900 ч⁻¹ (при н.у.)

Время от начала опыта	Концентрация H ₂ S (при н.у.)		Степень очистки	Текущая сероёмкость хемосорбента
	начальная	конечная		
минуты	г/м ³		%	мг
5	5,25	0,025	99,5	440
12	7,03	0,03	99,6	833
20	7,10	0,063	99,1	901
27	6,86	0,082	98,8	735
34	7,08	0,06	99,2	721
40	7,21	0,097	98,7	590
47	7,03	0,127	98,2	733
54	6,97	0,064	99,1	717
62	6,85	0,037	99,5	763
75	6,58	0,062	99,1	1384
<i>Общее количество поглощенного H₂S, мг</i>				7 817

Исследования при объемной скорости генераторного газа 1200 ч⁻¹

Экспериментальные и расчетные данные по сероочистке генераторного газа с помощью этого хемосорбента «П» при объемной скорости газа 1200 ч⁻¹ представлены в таблице 26. Масса загруженного минерального хемосорбента в

реакторе составляла 1,03 кг. В ходе эксперимента в реакторе сероочистки поддерживались следующие условия:

- температура: 496-510°C;
- давление: 0,29-0,31 МПа;
- расход генераторного газа (при н.у.): 1,1-1,22 м³/ч;
- линейная скорость генераторного газа: 0,017-0,019 м/с.

Степень очистки генераторного газа от H₂S достигала 98-99,1% при объёмной скорости 1200 ч⁻¹ и 98,7-99,6% при объёмной скорости 900 ч⁻¹.

Так же, как и хемосорбент «ЖМК» в предыдущем эксперименте, хемосорбент «П» обладал достаточным ресурсом ёмкости для дальнейшего поглощения сероводорода без снижения степени очистки.

Таблица 26 – Результаты эксперимента по сероочистке реального генераторного газа хемосорбентом «П» при объёмной скорости газа 1200 ч⁻¹ (при н.у.)

Время от начала опыта	Концентрация H ₂ S (при н.у.)		Степень очистки	Текущая сероёмкость хемосорбента
	начальная	конечная		
минуты	г/м ³		%	мг
5	2,49	0,028	98,9	230
13	5,36	0,046	99,1	850
20	7,06	0,121	98,3	939
26	6,92	0,113	98,4	776
35	7,08	0,089	98,7	1279
40	7,12	0,143	98,0	657
48	7,03	0,106	98,5	1117
55	6,85	0,118	98,3	895
65	5,98	0,139	97,7	1071
78	5,68	0,109	98,1	1388
<i>Общее количество поглощенного H₂S, мг</i>				<i>10 283</i>

Хемосорбент «П» показал высокую степень очистки генераторного газа от H₂S, однако, как и хемосорбент «ЖМК», подвергался заметному разрушению в процессе сероочистки, что было отмечено визуально.

4.3 Исследование процесса сероочистки реального генераторного газа на руде Аскизского месторождения

Стендовые эксперименты по очистке реального генераторного газа от H_2S с помощью хемосорбента «А» (руды Аскизского месторождения) гранулометрического состава 1-1,5 мм проводились при объёмных скоростях газа 2570 и 1600 $ч^{-1}$.

Исследования при объёмной скорости генераторного газа 2570 $ч^{-1}$

Результаты измерения состава исходного генераторного газа, полученные в ходе эксперимента по сероочистке реального генераторного газа хемосорбентом «А» при объёмной скорости газа 2570 $ч^{-1}$, представлены на графике рисунка 15.

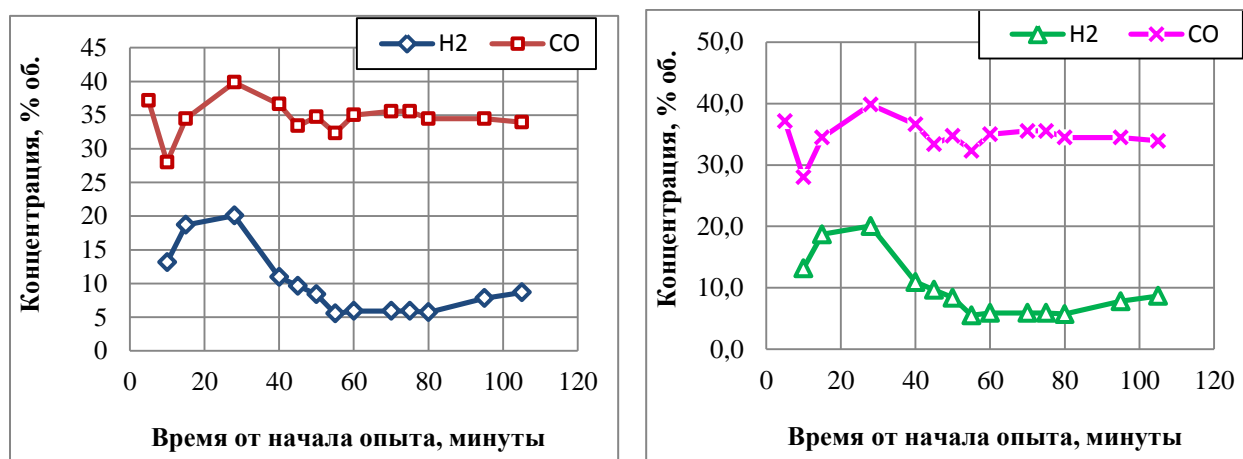


Рисунок 15 – Результаты измерения концентраций макрокомпонентов генераторного газа ($\omega_V = 2570 \text{ ч}^{-1}$)

Экспериментальные и расчетные данные по процессу сероочистки генераторного газа с помощью хемосорбента «А» при объёмной скорости газа 2570 $ч^{-1}$ представлены в таблице 27. Масса загруженного минерального хемосорбента в реакторе составляла 0,876 кг. В ходе эксперимента в реакторе сероочистки поддерживались следующие условия:

- температура: 490-510°C;
- давление: 0,28-0,32 МПа;
- расход генераторного газа (при н.у.): 0,82-1,02 $м^3/ч$;
- линейная скорость генераторного газа: 0,012-0,018 м/с.

Таблица 27 – Результаты эксперимента по сероочистке реального генераторного газа хемосорбентом «А» при объемной скорости газа 2570 ч⁻¹ (при н.у.)

Время от начала опыта	Концентрация H ₂ S (при н.у.)		Степень очистки	Текущая сероёмкость хемосорбента
	начальная	конечная		
минуты	г/м ³		%	мг
5	0,61	0,293	52,0	44
14	2,56	0,215	91,6	140
27	2,31	0,144	93,7	394
37	2,24	0,145	93,5	325
47	1,84	0,130	92,9	233
61	1,42	0,124	91,2	248
68	1,25	0,117	90,6	120
87	1,02	0,162	84,1	231
105	0,62	0,184	70,3	178
<i>Общее количество поглощенного H₂S, мг</i>				<i>1 913</i>

В ходе эксперимента состав генераторного газа был нестабилен (рисунок 15). Концентрация H₂S, резко повысившаяся в начале, затем плавно снижалась в течение всего эксперимента (таблица 29), при этом её уровень был значительно ниже, чем в экспериментах с хемосорбентами «П» и «ЖМК» из-за разбавления нефтяного кокса менее сернистым берёзовским углём ($S^f = 0,2\%$). Из таблицы 27 видно, что в середине эксперимента при условно стабильном режиме газификации степень очистки составляет 90,6-93,7%, а затем падает при снижении концентрации H₂S в генераторном газе.

Исследования при объемной скорости генераторного газа 1600 ч⁻¹

Экспериментально определенный состав исходного генераторного газа представлен графически на рисунке 16.

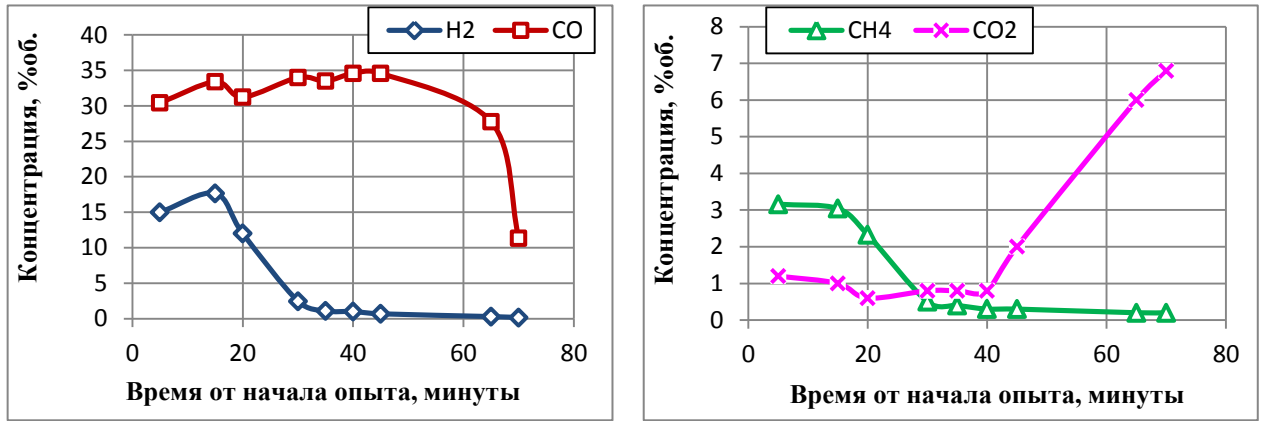


Рисунок 16 – Результаты измерения концентраций макрокомпонентов генераторного газа ($\omega_V = 1600 \text{ ч}^{-1}$)

В таблице 28 представлены экспериментальные и расчетные данные по процессу сероочистки генераторного газа с помощью хемосорбента «А» при объемной скорости газа 1600 ч^{-1} . Масса загруженного минерального хемосорбента в реакторе составляла 0,81 кг. В ходе эксперимента в реакторе сероочистки поддерживались следующие условия:

- температура: $490\text{-}510^\circ \text{ C}$;
- давление: $0,25\text{-}0,33 \text{ МПа}$;
- расход генераторного газа (при н.у.): $0,31\text{-}0,51 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- линейная скорость генераторного газа: $0,007\text{-}0,009 \text{ м/с}$.

Таблица 28 – Результаты эксперимента по сероочистке реального генераторного газа хемосорбентом «А» при объемной скорости газа 1600 ч^{-1} (при н.у.)

Время от начала опыта	Концентрация H_2S (при н.у.)		Степень очистки	Текущая сероёмкость хемосорбента
	начальная	конечная		
мин	г/м ³		%	мг
6	0,50	0,178	64,4	16
22	4,32	0,141	96,7	491
33	4,34	0,181	95,8	389
39	4,55	0,212	95,3	213
51	4,49	0,207	95,4	334
55	4,47	0,212	95,2	102
68	3,67	0,174	95,2	235
72	1,28	0,155	87,8	24
Общее количество поглощенного H_2S , мг				1 804

В середине эксперимента (22-68 минут), когда концентрация H_2S в генераторном газе была стабильной (3,67-4,55 г/м³ при н.у.), достигалась высокая степень очистки от H_2S (95,2-96,7%). Это несколько ниже, чем для хемосорбентов «ЖМК» и «П», что является подтверждением данных, полученных в предварительных исследованиях (глава 3).

Благодаря высокой механической прочности хемосорбента «А», он, в отличие от хемосорбентов «ЖМК» и «П», не подвергался разрушению и измельчению в процессе сероочистки реального генераторного газа, что было отмечено визуальным наблюдением.

4.4 Анализ полученных результатов

В таблице 29 представлены обобщенные результаты, полученные при проведении стендовых экспериментов по сероочистке газа газификации нефтяного кокса с помощью минеральных хемосорбентов «А», «П» и «ЖМК».

Таблица 29 – Обобщенные результаты проведенных экспериментов

Объёмная скорость газа	Время от начала опыта	Концентрация H_2S (при н.у.)		Степень очистки	Сероёмкость хемосорбента
		начальная	конечная		
ч ⁻¹	минуты	г/м ³		%	мг/г
«А»					
1600	0-72	4,32-4,87	0,141-0,207	95,2-96,7	2,20
2570	0-68	2,56-4,21	0,117-0,215	91,6-93,5	2,23
«ЖМК»					
1240	0-105	5,00-7,23	0,071-0,165	96,1-98,5	14,7
2600	0-80	5,97-7,11	0,122-0,285	94,9-97,5	23,2
«П»					
900	0-75	5,25-7,21	0,025-0,127	98,2-99,6	7,0
1200	0-78	5,36-7,12	0,046-0,143	97,7-99,1	10,0

На рисунке 17 представлены графики изменения степени очистки генераторного газа от H_2S для хемосорбентов «А», «П» и «ЖМК» при близких объёмных скоростях генераторного газа в реакторе.

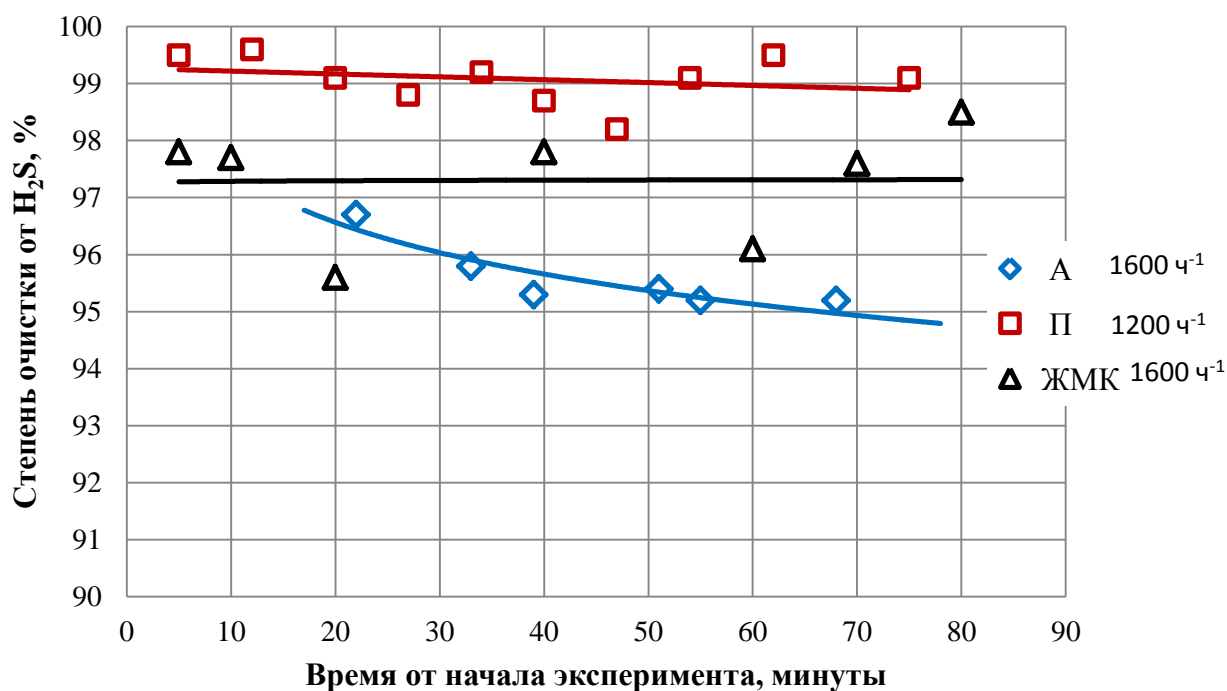


Рисунок 17 – Сравнительный график степени очистки генераторного газа от H_2S исследованными хемосорбентами

Полученная по результатам эксперимента степень очистки генераторного газа от сероводорода для хемосорбента «А» несколько ниже, чем для хемосорбентов «ЖМК» и «П», но также является хорошим результатом.

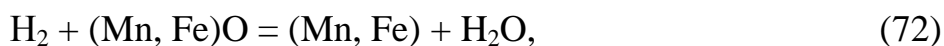
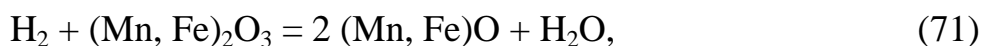
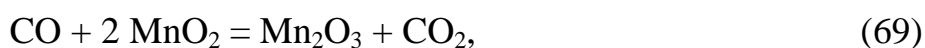
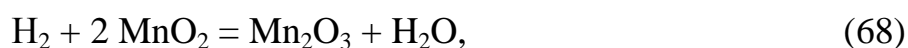
Согласно литературным данным, наличие в генераторном газе водорода и водяных паров по данным термодинамики должно сказываться отрицательно на очистке от сероводорода, так как водород гидрирует серу, получаемую как продукт хемосорбции до сероводорода, а вода является продуктом реакции хемосорбции и по принципу Ле-Шателье тормозит ее. Тем не менее, полученные данные доказывают, что минеральные хемосорбенты «ЖМК», «П» и «А» обладает высокой активностью к сероводороду, как в модельных, так и в реальных средах, содержащих H_2 и H_2O .

Таким образом, проведенные на стендовой установке исследования по изучению активности к сероводороду трёх природных железомарганцевых хемосорбентов различного происхождения доказали возможность их применения для улавливания H_2S из реального генераторного газа, получаемого газификацией высокосернистого топлива, с высокой степенью очистки – до 99% и выше.

В проведенных стендовых экспериментах не осуществлялось измерение концентраций топливных компонентов генераторного газа (H_2 , CO , CH_4) на выходе из реактора сероочистки. Однако эти компоненты при высоких температурах могут вступать во взаимодействие с оксидами железа и марганца. Поэтому необходимо было провести специальные исследования в этом направлении – изучить возможные побочные химические реакции, которые могут оказывать значительное влияние на изменение состава генераторного газа и, следовательно, на его калорийность.

Глава 5 – Исследование химической устойчивости минеральных хемосорбентов в среде генераторного газа

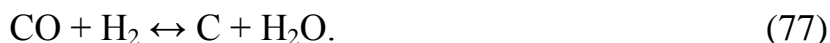
В предыдущих главах отмечалось, что компоненты генераторного газа (H_2 , CO , CH_4), определяющие его теплотворную способность, могут вступать во взаимодействие с оксидами металлов переменной валентности, к которым относятся оксиды железа и марганца, содержащиеся в рудах. При высоких температурах могут происходить побочные реакции восстановления оксидов металлов, например (68-72):



реакции разложения компонентов генераторного газа (73-74):



а также реакции взаимодействия компонентов генераторного газа между собой (75-77):



Все побочные реакции снижают калорийность генераторного газа, получаемого газификацией угля на ПГУ с ВЦГ, что влечет за собой снижение эффективности энергетической установки, и тогда применимость рассматриваемого метода сероочистки будет сомнительна или вообще сведена к нулю.

Для изучения таких побочных реакций были проведены лабораторные эксперименты по исследованию параметров, влияющих на процесс взаимодействия H_2 , CO и CH_4 с минеральными хемосорбентами сероводорода «А», «П» и «ЖМК», отобранными по результатам предварительных исследований и успешно прошедшим апробацию на реальном генераторном газе.

Идентификация протекающих побочных реакций проводилась как по изменению величины потери массы хемосорбентами при подаче восстановительной газовой смеси (модельного генераторного газа) в сравнении с величиной потери массы в атмосфере инертного газа (азота), так и по изменению концентраций макрокомпонентов в газовой смеси.

5.1 Определение величины изменения массы хемосорбентов в инертной и восстановительной средах

В таблице 30 приведены экспериментальные данные по потере массы минеральными хемосорбентами за счёт удаления из них воды и газовых компонентов при температуре $500^\circ C$ без подачи модельного генераторного газа (в атмосфере азота).

Таблица 30 – Результаты определения потери массы исследуемыми железомарганцевыми хемосорбентами при $500^\circ C$ в атмосфере азота

Хемосорбент	Величина потери массы, %
«А»	7,0
«П»	18,5
«ЖМК»	22,9

В экспериментах, проводимых при $500-800^\circ C$, при подаче модельного генераторного газа (газовой смеси №1), так же как и при подаче азота, во всём интервале исследуемых температур для всех трёх хемосорбентов наблюдалось уменьшение их массы. Эти данные графически представлены на рисунке 18.

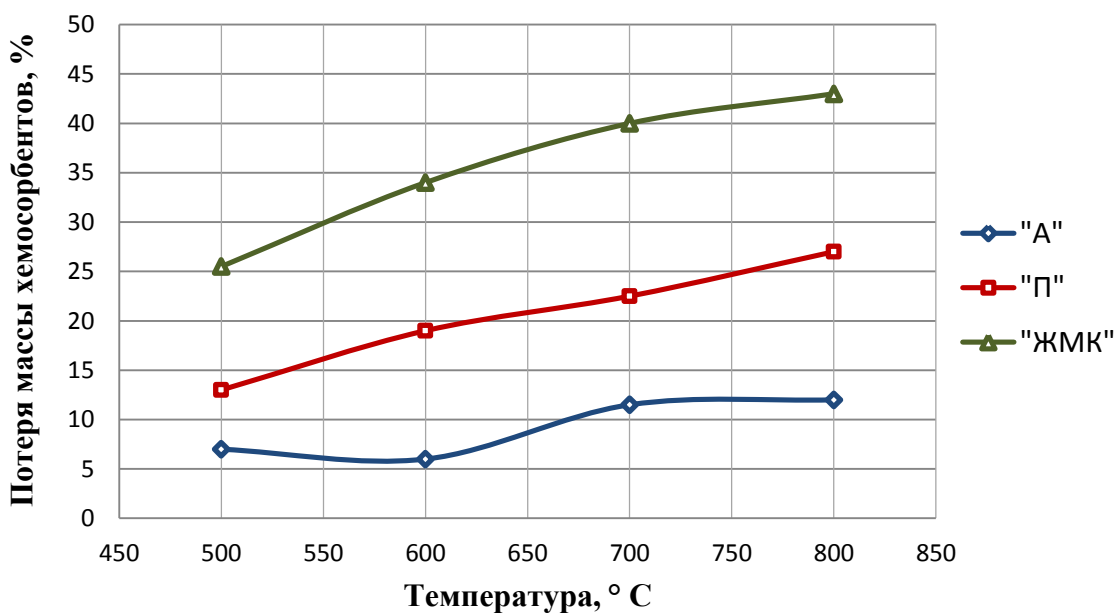


Рисунок 18 – Зависимость потери массы хемосорбентов от температуры при подаче модельного генераторного газа

На рисунке 18 видно, что для хемосорбента «А» подача модельного генераторного газа при 500°C не приводила к изменению величины потери массы по сравнению с величиной снижения массы, определенной в опыте с подачей инертного азота (это значение осталось на уровне 7%). Поэтому можно говорить о том, что никакие побочные реакции в этих условиях не протекали. Уменьшение величины потери массы при 600°C до 6% свидетельствовало о том, что в материале появлялся твёрдый продукт (по-видимому, углерод) за счёт протекания побочных реакций. Дальнейшее увеличение величины потери массы хемосорбента «А» с ростом температуры от 600 до 800°C характеризовало протекание реакций восстановления компонентов хемосорбента, уменьшающих его массу.

Для хемосорбента «П» уменьшение величины потери массы с 18,5% до 13,0% при подаче модельного генераторного газа при 500°C свидетельствовало о появлении в этих температурных условиях значительного количества твёрдого продукта в исходной массе хемосорбента. С повышением температуры величина потери массы хемосорбента «П» увеличивалась до 27% за счет протекания реакций восстановления его компонентов.

Для хемосорбента «ЖМК» при подаче модельного генераторного газа во всем интервале исследуемых температур величина потери массы хемосорбента превосходила данную величину, полученную в опыте с инертным азотом. При этом наблюдалось монотонное увеличение величины потери массы при повышении температуры, что свидетельствовало об усилении степени восстановления компонентов материала и отсутствии образования каких-либо отложений на нем.

5.2 Исследование химической устойчивости руды Аскизского месторождения

На рисунке 19 представлены результаты измерения концентраций топливных компонентов модельного генераторного газа на выходе из реактора в ходе экспериментов с хемосорбентом «А» (рудой Аскизского месторождения).

Условия проведения эксперимента:

- состав (% об.) исходной газовой смеси с теплотой сгорания 5,91 МДж/м³ (при н.у.): CO (27,97); H₂ (11,99); CH₄ (3,01); N₂ (57,03);
- объёмная скорость газа: 1200-1600 ч⁻¹ (при н.у.);
- средняя линейная скорость газа: 0,03 м/с (при н.у.);

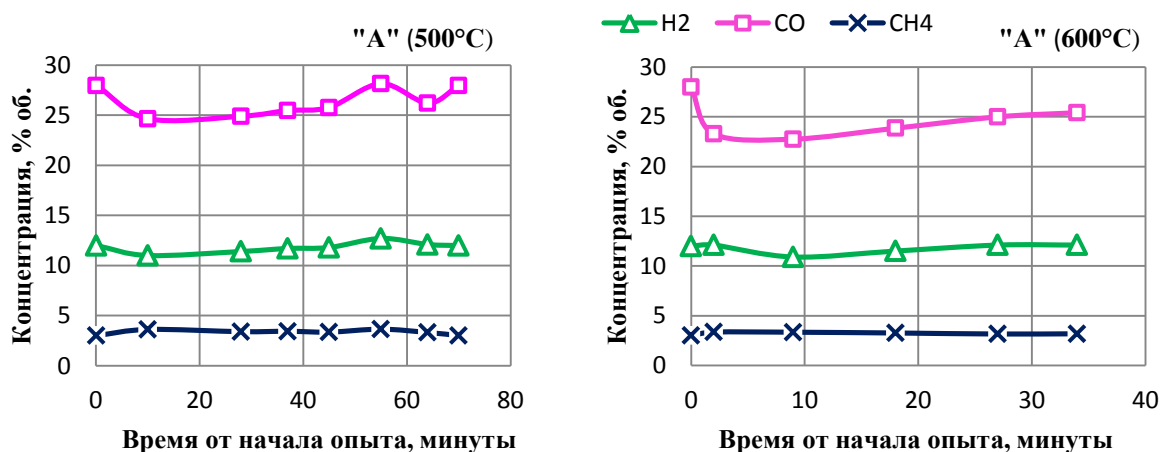


Рисунок 19 – Графики изменения концентраций топливных компонентов модельного генераторного газа (газовая смесь №1) за счет побочных реакций с хемосорбентом «А»

Эксперименты с газовой смесью №1 проводились при температуре 500-600°C. Более широкий температурный диапазон 500-800°C был выбран для экспериментов с газовой смесью №2, содержащей высокую концентрацию CH_4 , так как по литературным данным [79, 80] его разложение начинается при температуре 750-800°C. Результаты измерения концентраций топливных компонентов модельного генераторного газа с высоким содержанием метана на выходе из реактора представлены на рисунке 20.

Условия проведения эксперимента:

- состав (% об.) исходной газовой смеси с теплотой сгорания 16,27 МДж/м³ (при н.у.): CO (25,75); H₂ (15,83); CH₄ (31,55); N₂ (26,87);
- объёмная скорость газа: 1200-1600 ч⁻¹ (при н.у.);
- средняя линейная скорость газа: 0,03 м/с (при н.у.);

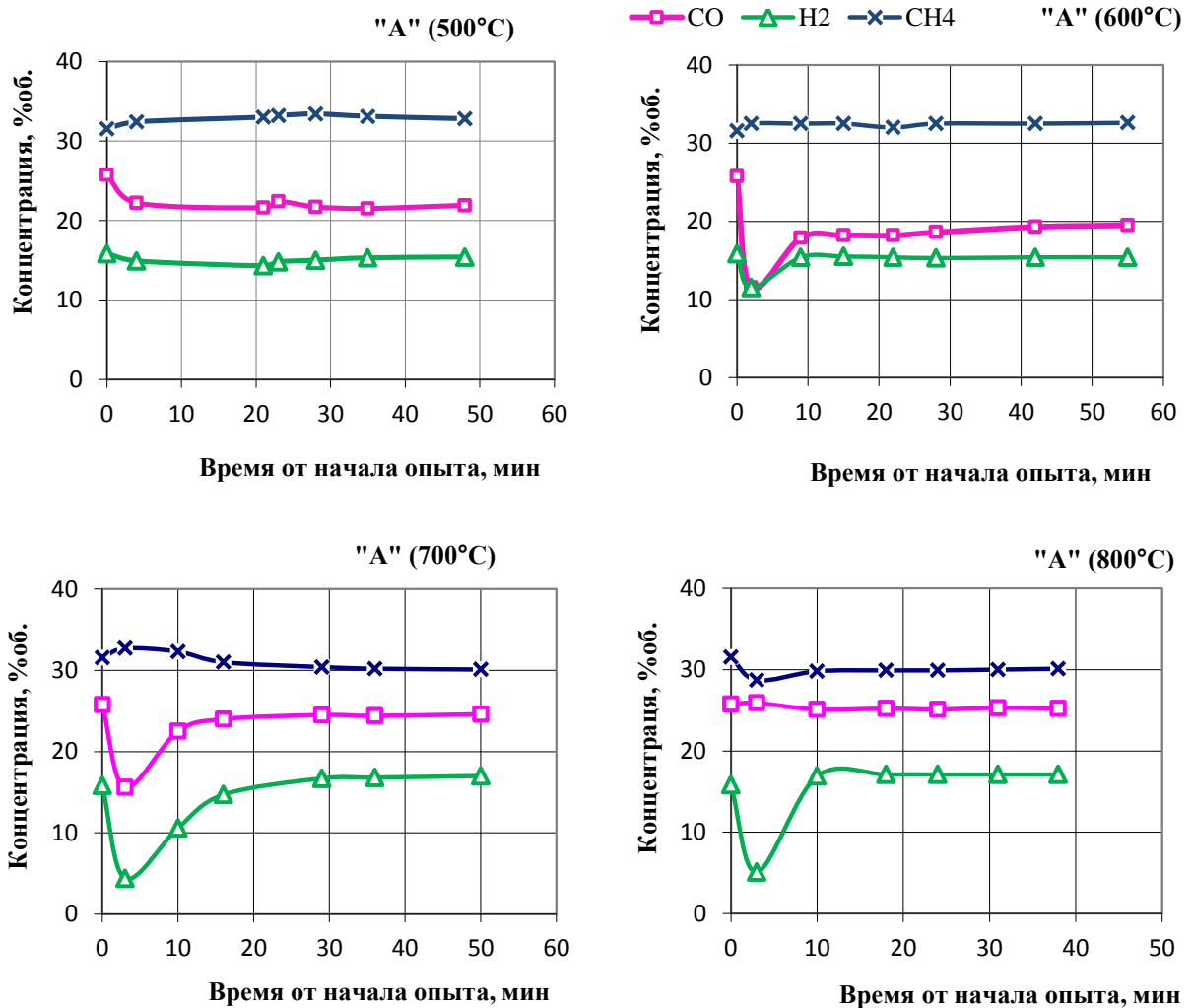


Рисунок 20 – Графики изменения концентраций топливных компонентов модельного генераторного газа за счет побочных реакций с хемосорбентом «А»

На графиках, представленных на рисунках 19 и 20, можно видеть, что для обеих исходных газовых смесей, используемых в работе, изменение концентраций топливных компонентов при одинаковой температуре происходило практически идентично. При температуре 500°C процесс восстановления компонентов хемосорбента «А» путём его взаимодействия с H_2 и CO практически не протекает, и концентрации этих топливных компонентов остаются практически неизменными. При 600-700°C в начале эксперимента наблюдается заметное снижение концентрации H_2 и CO за счет процесса восстановления хемосорбента по реакциям (68-72). Спустя 10-20 минут концентрация H_2 стабилизируется на исходном уровне, а концентрация CO спустя это же время возрастает, но не достигает исходного значения – происходит процесс разложения (диспропорционирования) CO по реакции (73). Причем при 600°C этот процесс протекает интенсивнее, а процесс восстановления хемосорбента – слабее, чем при 700°C, поэтому на графике рисунка 18 при 600°C наблюдается снижение потери массы за счет образования в объеме хемосорбента углерода (С). При 800°C в первые 10 минут эксперимента происходит восстановление хемосорбента только за счет H_2 , далее концентрация H_2 возвращается на исходный уровень, а концентрация CO на всем протяжении эксперимента остается на исходном уровне.

При температурах 500-700°C концентрация CH_4 остается практически неизменной, но при 800°C она несколько снижается из-за протекания процесса разложения CH_4 по реакции (74).

График степени превращения CO при взаимодействии газовой смеси №2 с хемосорбентом «А» при температурах 500-800°C представлен на рисунке 21. Из графика видно, что влияние различных побочных реакций превращения CO при 500°C невелико и достигает максимума в 10%.

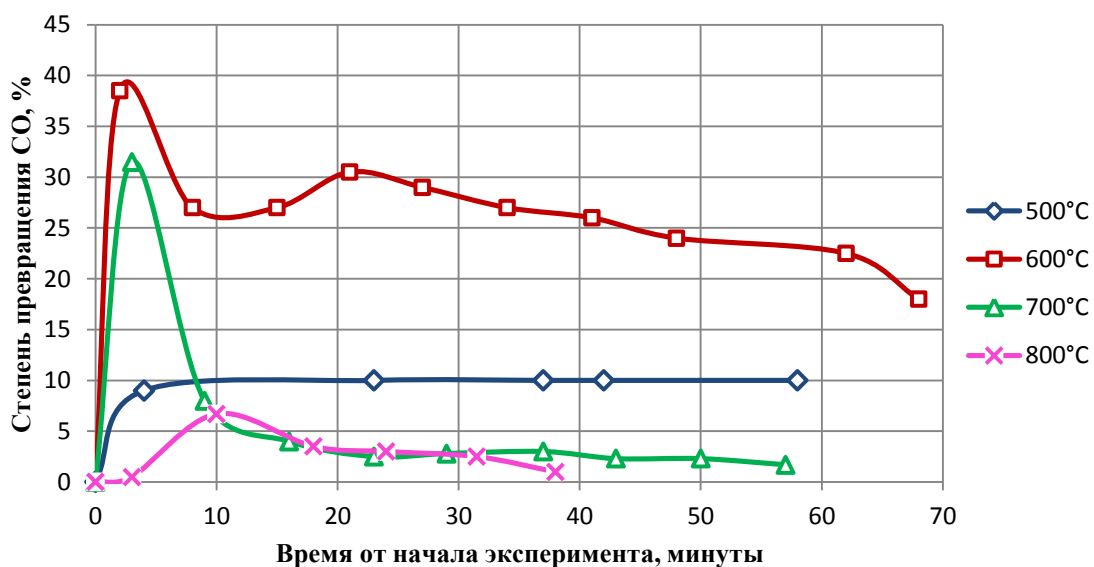


Рисунок 21 – Степень превращения СО при взаимодействии с хемосорбентом «А» при различных температурах

Остальные кривые, представленные на рисунке 21, имеют две ветви. Левая возрастающая ветвь в начальный момент времени указывает на восстановительный процесс, поскольку именно в это время уменьшается содержание не только СО, но и водорода, а правая ветвь – на процесс диспропорционирования СО.

При температуре 600°C степень диспропорционирования СО заметно усиливается и достигает значения 25-32%. При температуре 700°C она снижается до 2-3%, а при 800°C – практически отсутствует. Это согласуется с литературными данными [81, 82], которые говорят о том, что процесс диспропорционирования СО при 500-600°C наиболее интенсивен. Резкое снижение степени диспропорционирования СО при снижении температуры до 500°C свидетельствует о низкой скорости этой химической реакции при данной температуре на хемосорбенте «А».

Степень реакции диспропорционирования при 500°C сопоставима с точностью хроматографического определения компонентов. Следует также отметить, что в экспериментах при 500°C уменьшение мольного количества СО одновременно сопровождается соответствующим увеличением доли CH_4 при неизменной доле H_2 . Поскольку содержание H_2 стабильно, то процесс

метанирования по реакции (76) при 500°C не происходит, а наблюдаемый факт говорит, скорее всего, о погрешностях в измерении расхода и состава газа.

Также надо отметить, что эксперименты проводились с использованием поверочных газовых смесей. При взаимодействии реального генераторного газа, содержащего водяные пары, с хемосорбентом «А» негативным процессом разложения СО можно пренебречь, так как в этом случае образующийся углерод будет реагировать с H₂O по реакции:



График изменения величины потери химического тепла (ΔN) для газовой смеси №2, определённой как среднее значение для каждого эксперимента, представлен на рисунке 22.

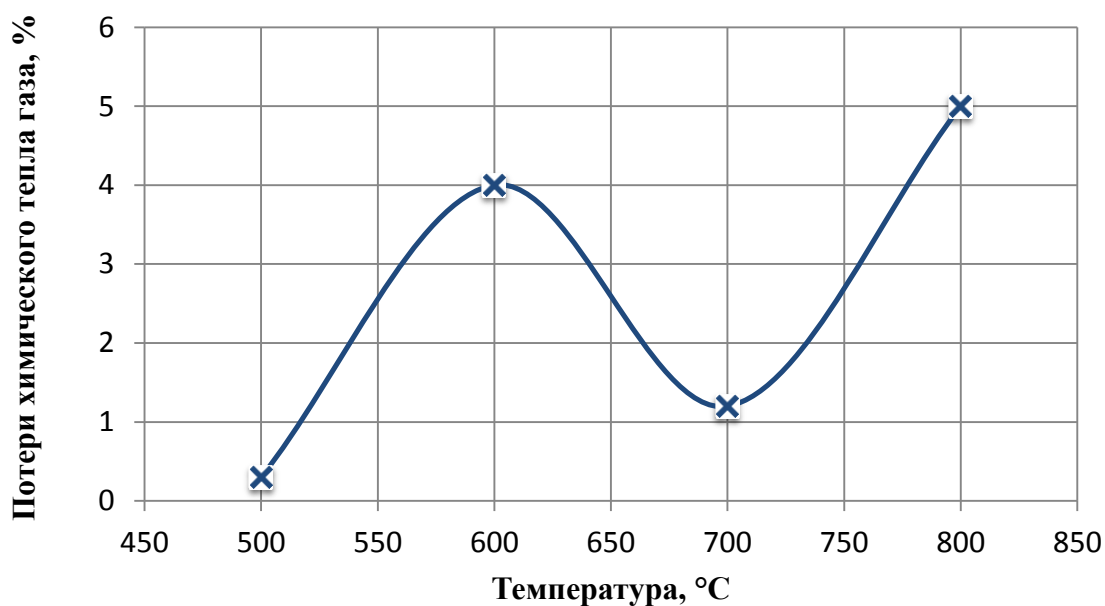


Рисунок 22 – Зависимость потери химического тепла модельного генераторного газа при взаимодействии с хемосорбентом «А» от температуры

Из графика следует, что при 500°C потеря химического тепла газа практически отсутствует, а наибольшая величина ΔN , равная 4-5% достигается при 600°C и 800°C. Таким образом, исследования показали, что использование хемосорбента «А» (руда Аскизского месторождения) для сероочистки генераторного газа не оказывает какого-либо значительного влияния на изменение состава газа и не снижает его калорийность.

5.3 Исследование химической устойчивости руды Порожинского месторождения

На рисунке 23 представлены результаты измерения концентраций топливных компонентов модельного генераторного газа (газовая смесь №2) на выходе из реактора в ходе экспериментов с хемосорбентом «П» (рудой Порожинского месторождения).

Условия проведения эксперимента:

- состав (% об.) исходной газовой смеси с теплотой сгорания 16,27 МДж/м³ (при н.у.): CO (25,75); H₂ (15,83); CH₄ (31,55); N₂ (26,87);
- объёмная скорость газа: 1200-1600 ч⁻¹ (при н.у.);
- средняя линейная скорость газа: 0,03 м/с (при н.у.).

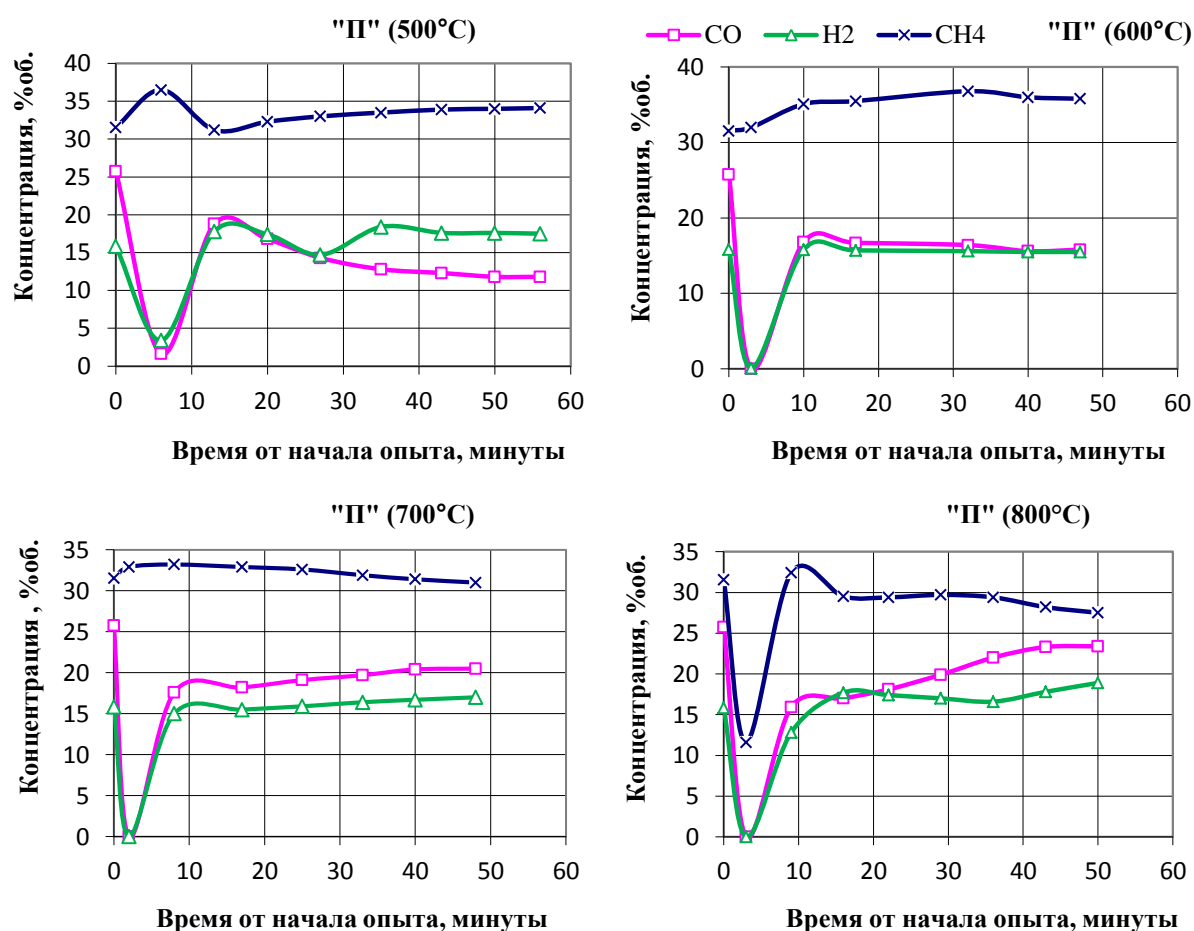


Рисунок 23 – Графики изменения концентраций топливных компонентов модельного генераторного газа за счет побочных реакций с хемосорбентом «П»

График степени превращения СО при взаимодействии газовой смеси №2 с хемосорбентом «П» при температурах 500-800°С представлен на рисунке 24.

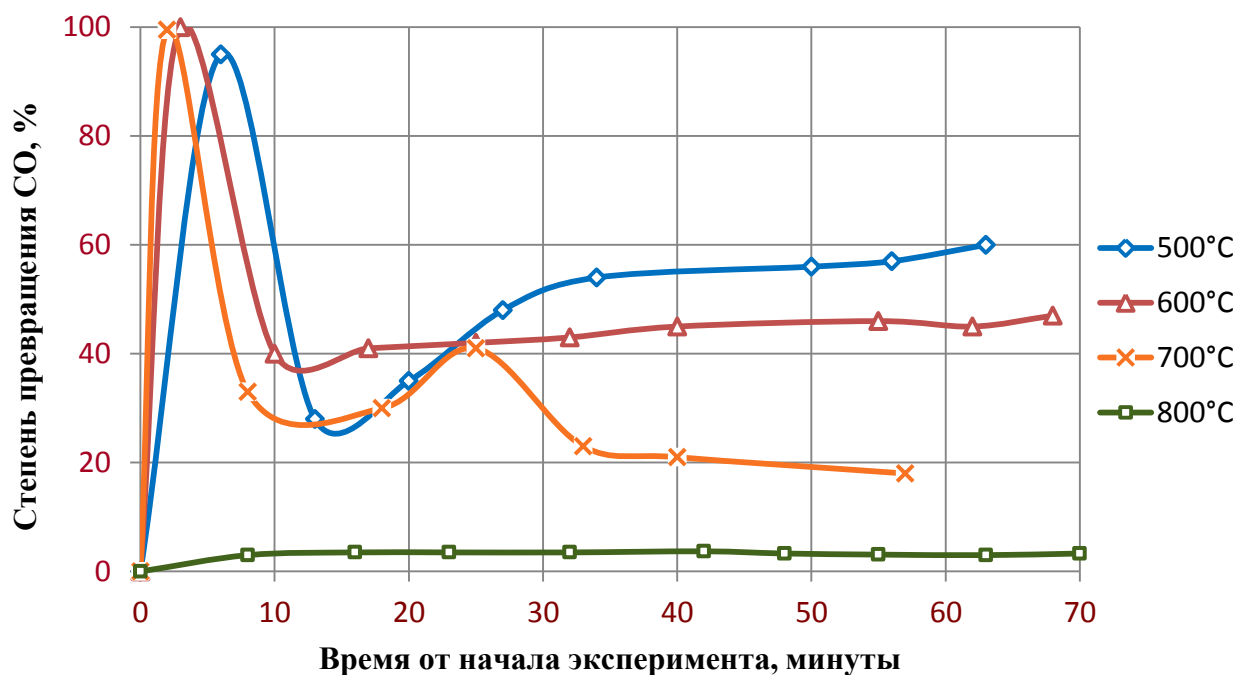


Рисунок 24 – Степень превращения СО при взаимодействии с хемосорбентом «П» при различных температурах

Из графика, представленного на рисунке 23, видно, что в начальный момент времени во всём интервале температур (500-800°С) хемосорбент «П» взаимодействует с H_2 и СО, снижая их содержание в газе практически до нуля. То есть, происходит восстановление хемосорбента и окисление H_2 и СО до H_2O и CO_2 (левая ветвь кривых на графике рисунка 24).

При температурах 500-700°С после завершения процесса восстановления, при котором степень превращения СО повышается от 0 почти до 100%, наблюдается заметный процесс диспропорционирования СО (правая ветвь кривых на графике рисунка 24), причём данный процесс более интенсивный, чем для хемосорбента «А». Степень разложения СО достигает 46-47% при 600°С и 61% при 500°С. При температуре 800°С процесс диспропорционирования СО не протекает. При 700-800°С наблюдается некоторое протекание процесса разложения метана (рисунок 23).

График потерь химического тепла модельного генераторного газа при различных температурах, представленный ниже на рисунке 25, показывает, что во

во всем интервале температур потери химического тепла газа существенны и превышают 8%, достигая максимальных значений (10-11%) при 500°C и 800°C.

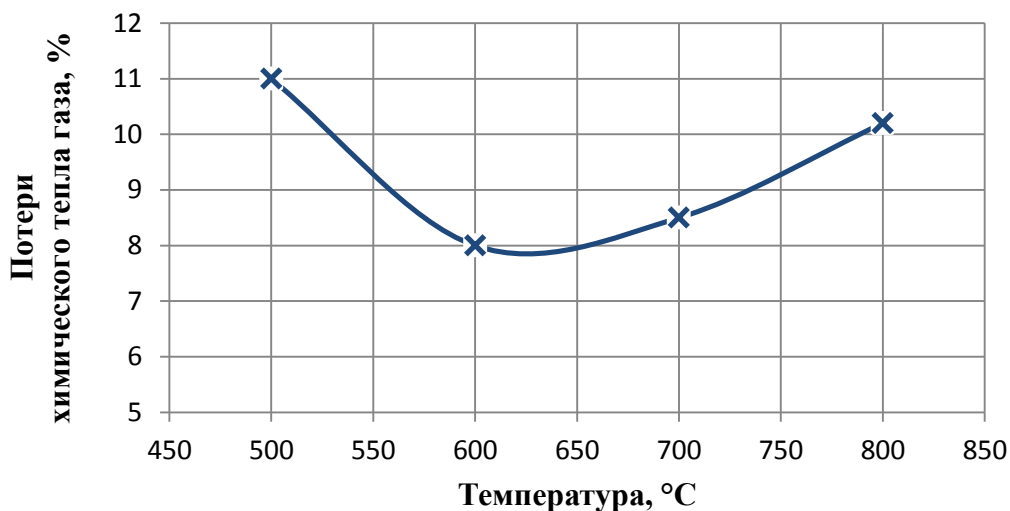


Рисунок 25 – Зависимость потерь химического тепла модельного генераторного газа при взаимодействии с хемосорбентом «П» от температуры

Таким образом, протекание на хемосорбенте «П» при 500-800°C различных побочных процессов, снижающих калорийность газа, не позволяет рассчитывать на его применение в установках высокотемпературной сероочистки генераторного газа, используемых в энергетических системах ПГУ с ВЦГ.

5.4 Исследование химической устойчивости океанических железомарганцевых конкреций

На рисунке 26 представлены результаты измерения концентраций топливных компонентов модельного генераторного газа (газовая смесь №2) после его взаимодействия в реакторе с хемосорбентом «ЖМК» (океаническими железомарганцевыми конкрециями). Эксперименты с этим материалом проводили при 500-600°C с использованием газовой смеси №1, а при более высокой температуре 700-800°C – с газовой смесью №2. Объемная скорость газа в опытах составляла 1600 ч⁻¹.

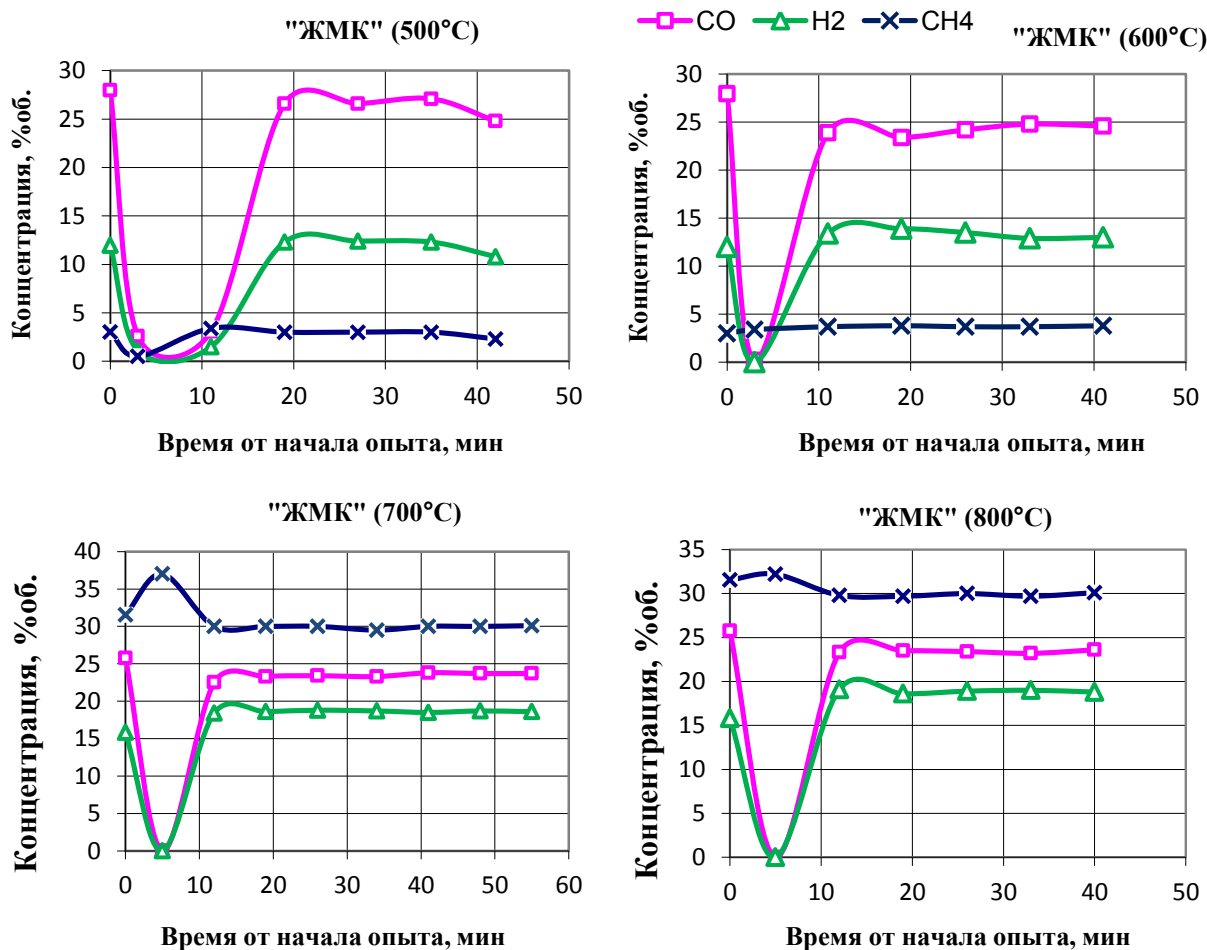


Рисунок 26 – Графики изменения концентраций топливных компонентов модельного генераторного газа за счет побочных реакций с хемосорбентом «ЖМК»

В проведенных экспериментах хемосорбент «ЖМК», так же как и хемосорбент «П», в первые минуты подвергался восстановлению водородом и монооксидом углерода, после чего при 500, 700 и 800°C состав газовой смеси на выходе из реактора был практически равен составу газа на входе, и лишь при 600°C происходил процесс разложения (диспропорционирования) CO на C и CO₂ примерно на 17%.

График потерь химического тепла модельного генераторного газа №2 при взаимодействии с хемосорбентом «ЖМК» при температуре 500-800°C представлен на рисунке 27.

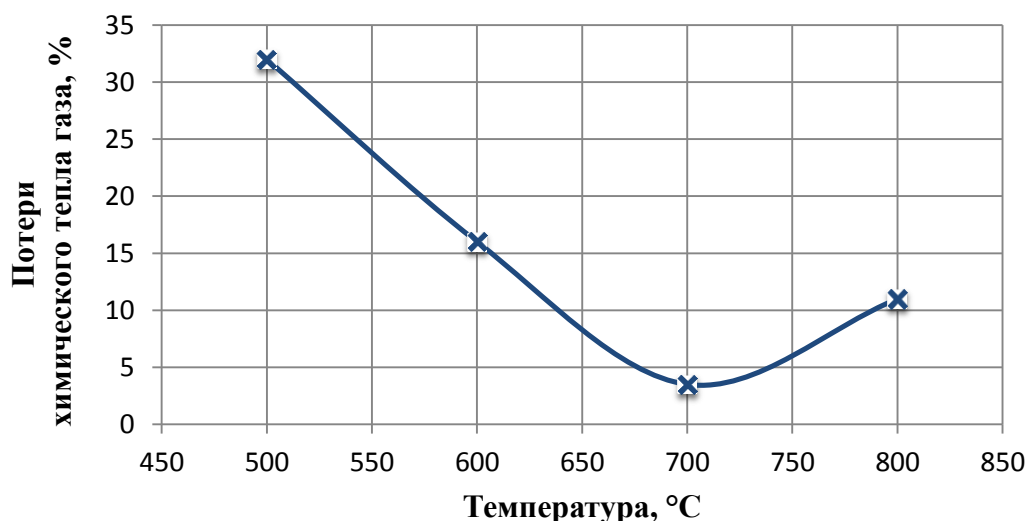


Рисунок 27 – Зависимость потерь химического тепла модельного генераторного газа при взаимодействии с хемосорбентом «ЖМК» при различных температурах

График, представленный на рисунке 27, показывает, что наибольшая потеря химического тепла модельного генераторного газа вследствие его взаимодействия с хемосорбентом «ЖМК» происходит при температуре 500°С и составляет 32%, а наименьшая – при 700°С и составляет 4%.

5.5 Анализ полученных результатов

На рисунке 28 показан сравнительный график зависимости потерь химического тепла модельного генераторного газа от температуры, построенный по результатам лабораторных экспериментов с хемосорбентами «А», «П» и «ЖМК» для модельного газа №2 при объёмной скорости газа 1600 ч⁻¹. По этому графику видно, что во всем исследованном интервале температур хемосорбент «А» наиболее устойчив к протеканию побочных химических реакций в восстановительной среде, содержащей H₂, СО и СН₄, и при температуре 500°С побочные реакции практически отсутствуют и не снижают теплотворной способности модельного генераторного газа. В то же время хемосорбенты «П» и «ЖМК» во всем интервале температур значительно снижают теплотворную способность газа, уменьшая содержание топливных компонентов в нём.

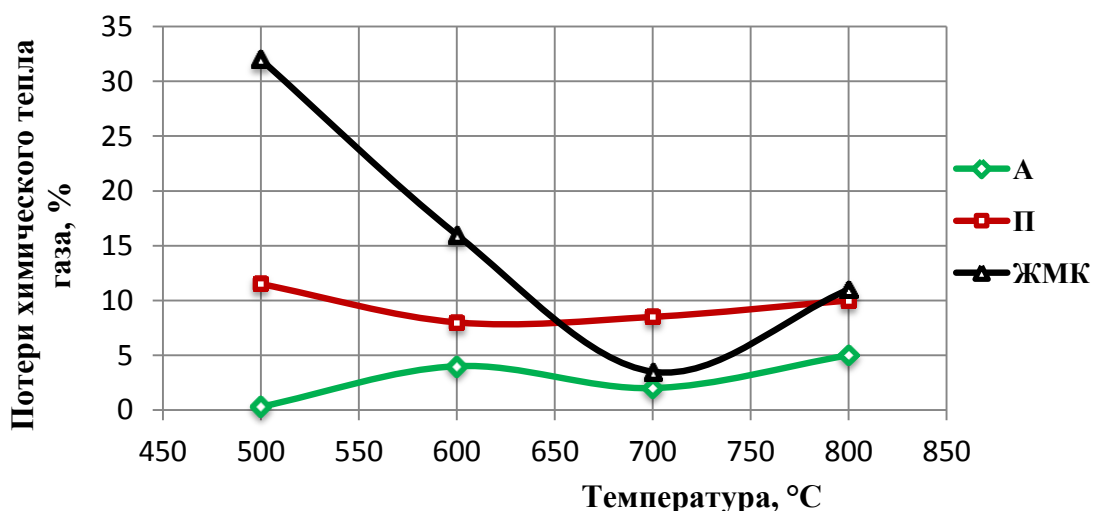


Рисунок 28 – Зависимость потерь химического тепла газа от температуры для исследуемых минеральных хемосорбентов сероводорода

На основе полученных экспериментальных и расчетных данных можно сделать следующие выводы.

- В плотном слое хемосорбента «А» (руды Аскизского месторождения) при температуре 500°C не происходит заметных побочных реакций с топливными компонентами (H_2 , CO , CH_4) модельного генераторного газа, а при 600°C протекает заметный процесс диспропорционирования CO , который снижает теплоценность генераторного газа. При увеличении температуры до 700°C и выше этот процесс затухает.
- Процесс восстановления оксидов железа и марганца хемосорбента «А», снижающий теплоценность газа, развивается при температуре 600°C и выше и протекает в начальный момент времени.
- Для хемосорбентов «П» (руда Порожинского месторождения) и «ЖМК» (океанические железомарганцевые конкреции) при температуре 500°C в начальный момент времени протекают заметные побочные реакции восстановления оксидов, а для хемосорбента «П» в течение всего эксперимента наблюдается процесс диспропорционирования CO на 40-60%, достигающий максимального значения при 600°C.
- Для хемосорбента «П» происходит затухание процесса диспропорционирования CO с ростом температуры, а при 800°C

начинается процесс разложения метана на углерод и водород, который также снижает теплоценность генераторного газа.

- Из-за протекания различных побочных процессов при 500-800°C применять хемосорбент «П» в целях сероочистки генераторного газа, используемого в энергетических установках, нецелесообразно, несмотря на его очень высокую активность к сероводороду.
- Процесс сероочистки генераторного газа, получаемого при газификации углей, можно осуществлять с помощью хемосорбента «А» при 500°C в реакторе с неподвижным слоем хемосорбента.
- Процесс сероочистки генераторного газа нежелательно осуществлять с помощью хемосорбента «ЖМК» при 500-800°C в реакторах с плотным слоем хемосорбента в периодическом режиме работы. Однако предварительное восстановление этого хемосорбента в отдельном реакторе возможно позволит использовать данную руду в целевом процессе.

Глава 6 – Стендовые исследования процесса очистки генераторного газа от сероводорода в кипящем слое минеральной руды Аскизского месторождения

Очистку от соединений серы больших объёмов генераторного газа на мощных ПГУ с газификацией угля необходимо проводить в высокоинтенсивных реакторах кипящего слоя или пневмотранспортного типа. Поэтому необходимым этапом диссертационной работы стали стендовые эксперименты по изучению процесса высокотемпературной очистки генераторного газа от сероводорода в кипящем слое железомарганцевого хемосорбента «А» (руды Аскизского месторождения), являющегося наиболее оптимальным по результатам ранее проведенных экспериментальных исследований.

На созданной стендовой установке соответствующие эксперименты по высокотемпературной сероочистке были проведены под давлением $0,35 \div 0,38$ МПа при температуре $400 \div 600^\circ\text{C}$. Использовался модельный генераторный газ состава (% об.): CO (29,0); H₂ (8,0); CO₂ (2,0); CH₄ (1,0); H₂S (0,05); N₂ (59,95). Теплота сгорания исходного газа: 4,89 МДж/м³ (при н.у.: 0°C; 101,3 кПа). Этот состав соответствует составу генераторного газа, получаемого при «горновой» газификации кузнецкого угля с использованием воздуха в качестве дутьевого агента.

Целью проведения стендовых экспериментов было определение динамической ёмкости хемосорбента «А» к сероводороду и изучение влияния побочных реакций на протекание основного процесса в условиях кипящего слоя.

6.1 Выбор гранулометрического состава хемосорбента для экспериментов

Для обеспечения устойчивого процесса псевдоожижения слоя хемосорбента «А» в реакторе сероочистки необходимо было выбрать подходящий гранулометрический состав.

В таблице 31 представлены результаты размола, отсева и взвешивания различных фракций хемосорбента «А».

Таблица 31 – Фракционный состав хемосорбента «А»

Фракция хемосорбента, мкм	Средний размер частиц фракции, мкм	Вес фракции, г	Доля фракции в общей массе частиц, %
< 40	-	32,5288	3,53
40-90	65	150,0009	16,28
90-160	125	121,3098	13,17
160-250	205	120,7476	13,10
250-355	303	41,1998	4,47
355-560	458	117,8118	12,79
560-1000	780	132,6041	14,39
1000-1800	1400	205,2247	22,27
Всего		921,4275	100,0

Предварительно был проведен расчет скорости начала псевдоожижения ($W_{пс}$) для идеальных сферических частиц хемосорбента на модельном генераторном газе в зависимости от их диаметра ($d_{ч}$). Расчет проводился по известным критериальным уравнениям [76] с учетом влияния давления и температуры газа на его физические свойства (плотность и вязкость). Результаты расчета показаны на рисунке 28.

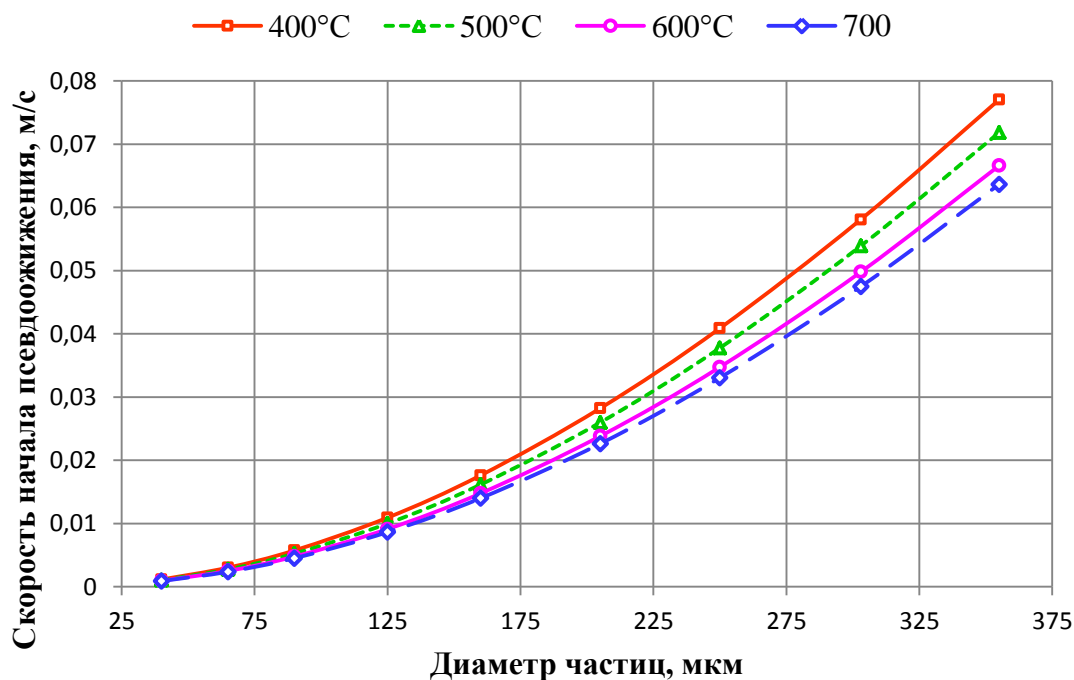


Рисунок 28 – Зависимость скорости начала псевдоожижения слоя идеализированных частиц хемосорбента «А» модельным генераторным газом от диаметра частиц при давлении 0,38 МПа

На рисунке 29 для таких же идеализированных частиц представлен график зависимости скорости начала псевдооживления в среде азота при комнатной температуре (20°C), атмосферном давлении (0,1 МПа) и температурах 400, 500 и 600°C.

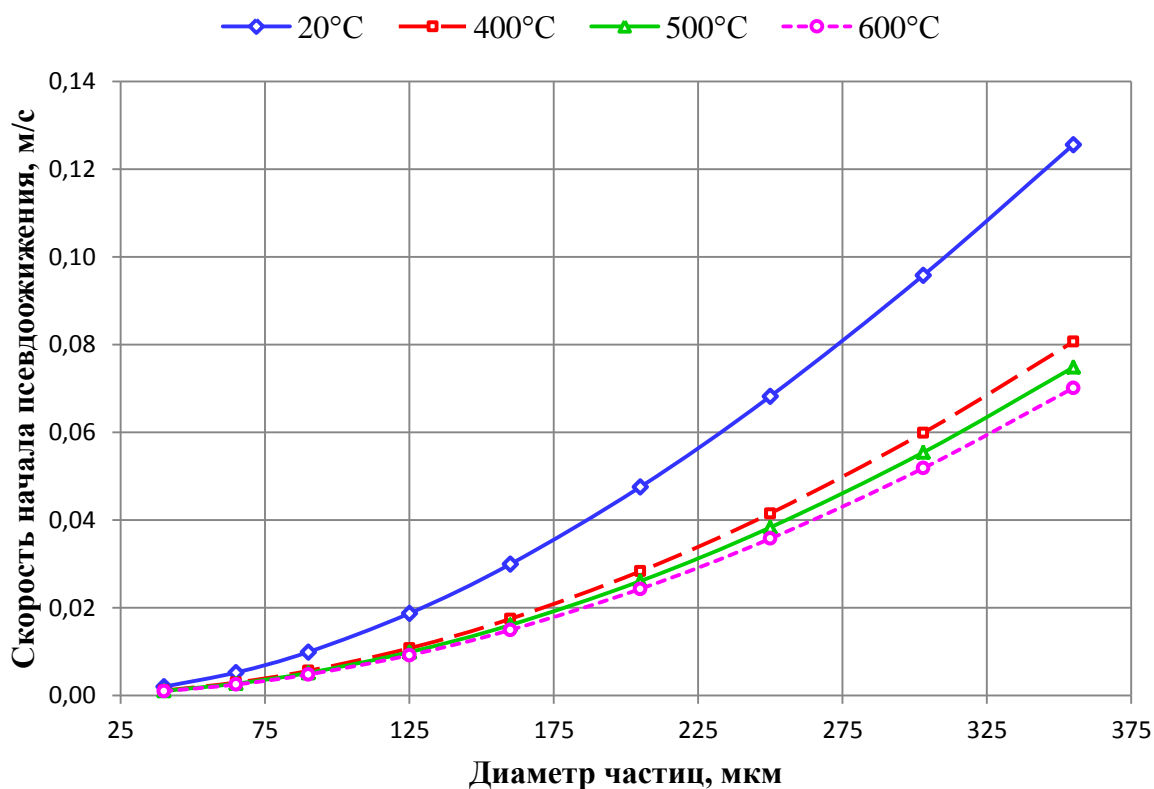


Рисунок 29 – Зависимость скорости начала псевдооживления слоя идеализированных частиц хемосорбента «А» азотом от диаметра частиц при 20°C и давлении 0,1 МПа

В экспериментальном реакторе были проведены «холодные» (при комнатной температуре) и «горячие» (при 500°C) эксперименты на азоте по определению истинной скорости начала псевдооживления слоя реальных частиц хемосорбента, отличающихся неправильностью формы. Полученные результаты представлены в таблице 32.

Для фракций 40-90 мкм и 90-160 мкм наблюдалось неоднородное пристеночное кипение, при определённых скоростях газа начиналось интенсивное кипение хемосорбента с уносом материала из реактора. Для фракций 160-250 и 250-355 мкм при определённых скоростях наблюдалось равномерное кипение.

Таблица 32 – Расчетные и экспериментальные скорости псевдоожижения частиц минерального хемосорбента на азоте

Фракция хемо-сорбента, мкм	Средний размер частиц, мкм	Скорость начала псевдоожижения частиц, м/с				Коэффициент несоответствия скоростей	
		«холодный» реактор		«горячий» реактор		«холодный» реактор	«горячий» реактор
		расчётн.	эксперим.	расчётн.	эксперим.		
40-90	65	0,005	н.о.*	0,003	н.о.	-	-
90-160	125	0,019	0,091	0,010	0,064	4,79	6,4
160-250	205	0,048	0,062	0,026	0,044	1,29	1,69
250-355	303	0,096	0,118	0,055	0,088	1,23	1,6

* Не определялось

Существенная разница в опытных и расчётных данных (более чем в 4 раза) при испытании фракции 90-160 мкм связана с тем, что частицы этой фракции (и более мелкие) хорошо агрегированы и связаны между собой силами сцепления, которые удаётся разрушить лишь при приближении скорости газа к скорости свободного витания частиц. Увеличение среднего размера фракции снижает агрегирование и даёт величину скорости начала псевдоожижения, значительно меньше отличающуюся от расчётной: в 1,2-1,3 раза для «холодного» реактора и в 1,6-1,7 раза для «горячего» реактора. Данный коэффициент несоответствия скоростей связан с отклонением формы частиц хемосорбента от идеальной и с реальным гранулометрическим распределением частиц материала внутри фракции.

По результатам «горячих» (при 500°C) экспериментов было определено, что при этой температуре псевдоожижение хемосорбента начинается при линейных скоростях газа на 25-30% ниже, чем в холодном состоянии. Подобное расхождение в экспериментальных данных «холодных» и «горячих» испытаний связано с изменившимися температурными условиями, влияющими на вязкость газа, а также наличием влаги в холодном хемосорбенте и возникающими при этом капиллярными связями между частицами материала.

Результаты расчетного определения скорости начала псевдооживления хемосорбента для модельного генераторного газа при температурах 400-600°C представлены в 33.

Таблица 33 – Результаты расчета скорости начала псевдооживления минерального хемосорбента «А» модельным генераторным газом

Фракция хемосорбента, мкм	Средний размер частиц, мкм	Скорость начала псевдооживления частиц хемосорбента на модельном генераторном газе, м/с								
		расчетная			Принятая с учетом коэффициента несоответствия			Выбранная с учетом числа псевдооживления 4		
		400°C	500°C	600°C	400°C	500°C	600°C	400°C	500°C	600°C
90-160	125	0,011	0,010	0,009	0,070	0,064	0,058	0,28	0,26	0,23
160-250	205	0,028	0,026	0,024	0,047	0,044	0,041	0,19	0,18	0,16
250-355	303	0,058	0,054	0,050	0,093	0,086	0,08	0,37	0,35	0,32

Для дальнейших экспериментальных исследований была выбрана фракция хемосорбента 160-250 мкм, для которой в экспериментах наблюдался устойчивый кипящий слой. Для организации однородного псевдооживления слоя хемосорбента линейная скорость модельного генераторного газа в реакторе поддерживалась вчетверо большей, чем экспериментально определенная скорость начала псевдооживления частиц, то есть число псевдооживления равнялось 4.

6.2 Эксперимент по очистке модельного генераторного газа от H_2S в режиме кипящего слоя при температуре 400°C

Результаты обработки полученных экспериментальных данных представлены на графике (рисунок 30). На этом графике видно, что превышение нормативной концентрации H_2S , равной 20 мг/м³ (при н.у.), за реактором сероочистки началось через 23 минуты после начала эксперимента. Динамическая ёмкость хемосорбента к сероводороду за это время составила 6,8% по массе, а степень очистки газа от H_2S – 97,4%. Через 62 минуты после начала эксперимента степень очистки снизилась до 30%.

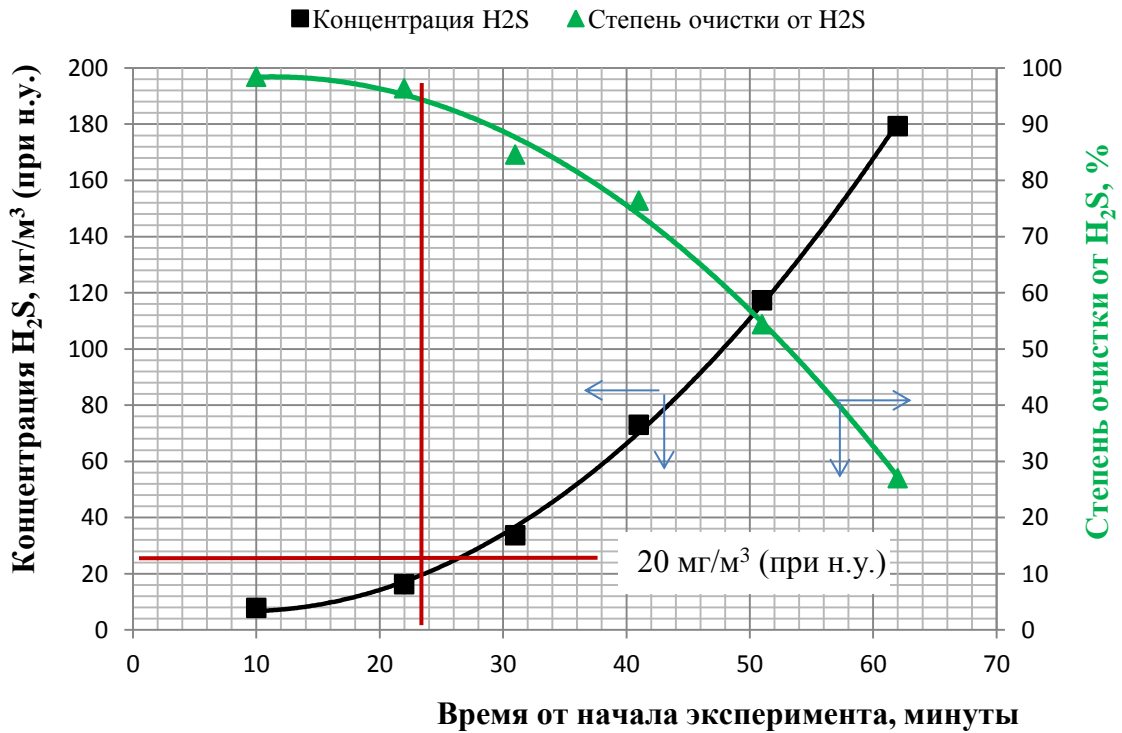


Рисунок 30 – Изменение выходной концентрации H_2S и степени очистки модельного генераторного газа от H_2S в течение эксперимента при $400^\circ C$

На рисунке 31 представлен график концентраций топливных компонентов (H_2 , CO , CH_4) модельного генераторного газа на выходе из реактора сероочистки, которые определялись хроматографическим методом.



Рисунок 31 – График изменения концентраций топливных компонентов модельного генераторного газа при $400^\circ C$

На представленном графике видно, что при проведении сероочистки модельного генераторного газа в кипящем слое хемосорбента «А» при температуре 400°C не происходило изменения концентраций топливных компонентов, то есть побочных реакций, влияющих на изменение состава газа, обнаружено не было.

6.3 Эксперимент по очистке модельного генераторного газа от H_2S в режиме кипящего слоя при температуре 500°C

Результаты обработки полученных экспериментальных данных представлены графически на рисунке 32.

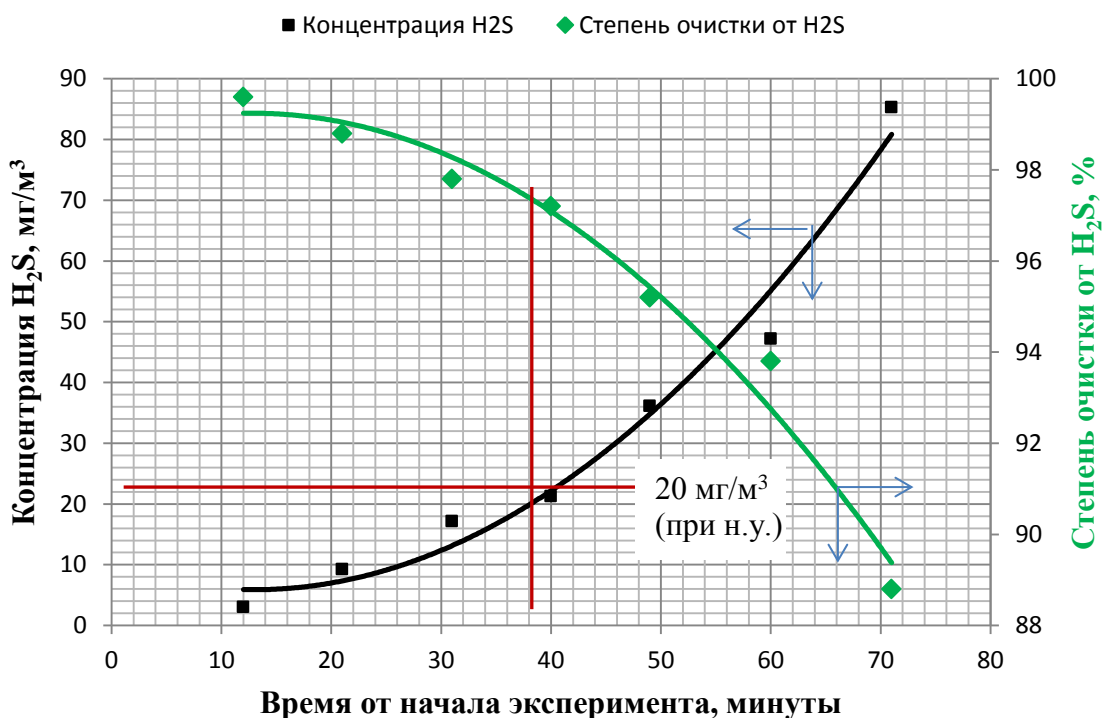


Рисунок 32 – Изменение выходной концентрации H_2S и степени очистки модельного генераторного газа от H_2S в течение эксперимента при 500°C

На графике, представленном на рисунке 32, видно, что превышение нормативной концентрации H_2S (20 мг/м³ при н.у.) за реактором сероочистки началось через 38 минут после начала эксперимента. Динамическая ёмкость хемосорбента к сероводороду за это время составила 17,03% по массе, а степень

очистки понизилась до 97,4%. По завершении эксперимента (через 70 минут после его начала) степень сероочистки снизилась до 89%.

На рисунке 33 представлен график концентраций топливных компонентов (H_2 , CO , CH_4) модельного генераторного газа на выходе из реактора сероочистки.

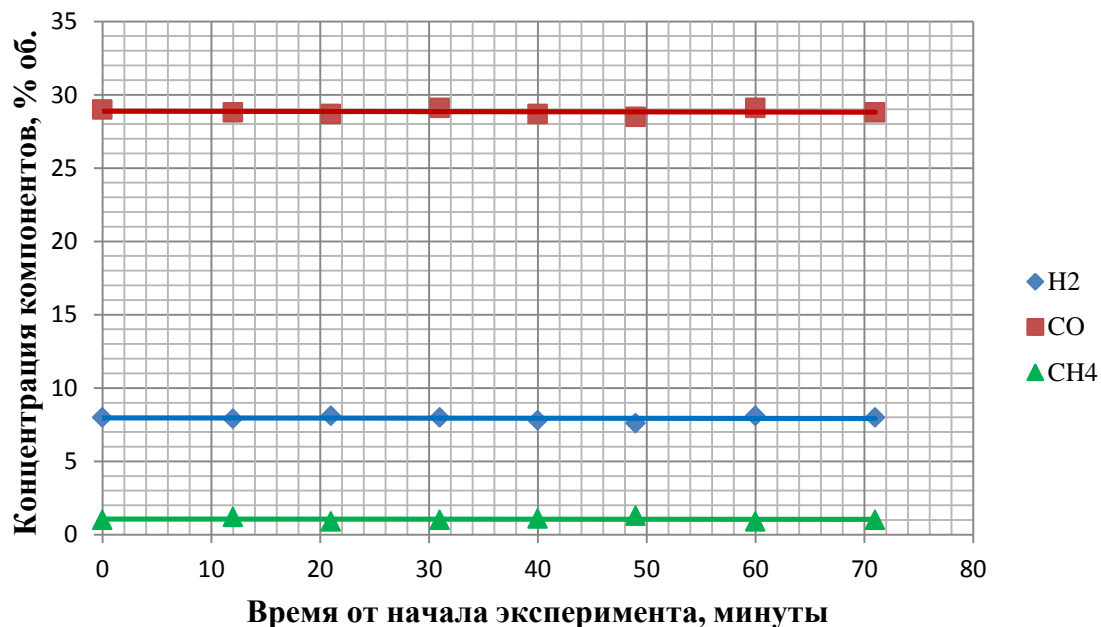


Рисунок 33 – График изменения концентраций топливных компонентов модельного генераторного газа при 500°C

Как видно на графике, представленном на рисунке 33, при проведении сероочистки модельного генераторного газа в кипящем слое хемосорбента «А» при температуре 500°C, так же как и при 400°C, не происходило каких-либо изменений концентраций топливных компонентов, то есть побочные реакции в системе отсутствовали.

6.4 Эксперимент по очистке модельного генераторного газа от H_2S в режиме кипящего слоя при температуре 600°C

Результаты обработки данных, полученных в ходе эксперимента, представлены графически на рисунке 34.

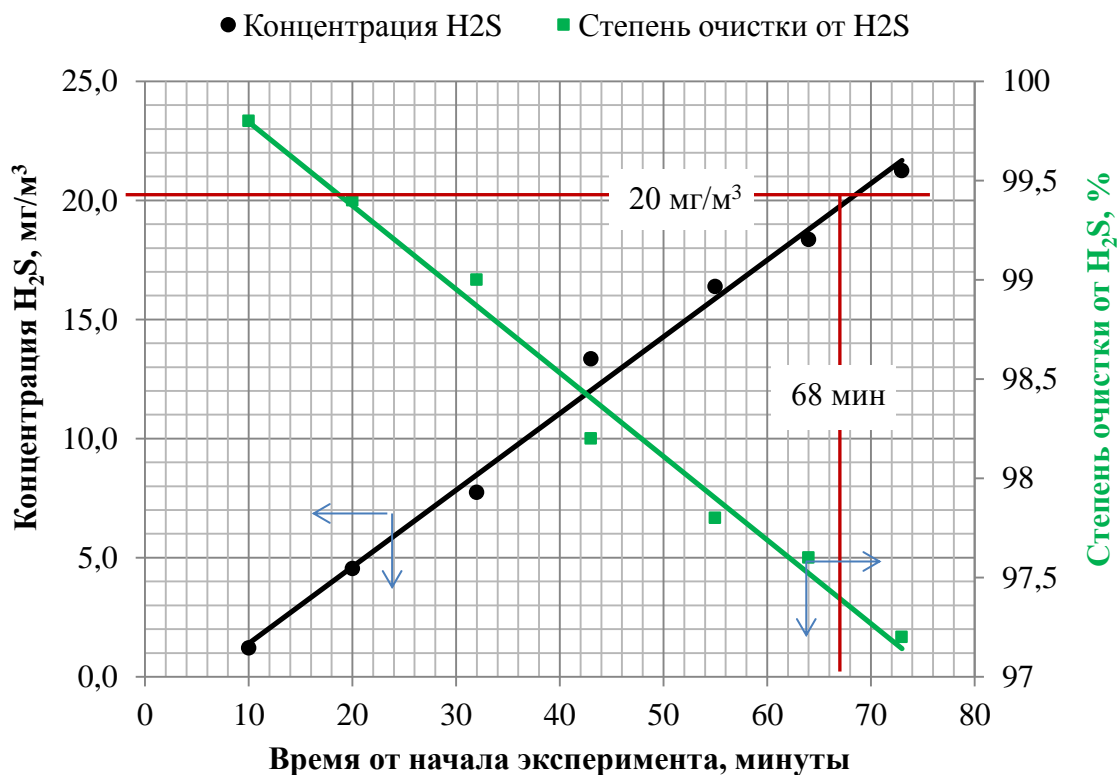


Рисунок 34 – Изменение выходной концентрации H₂S и степени очистки модельного генераторного газа от H₂S в течение эксперимента при 600°C

На графике, представленном на рисунке 34, видно, что концентрация H₂S в модельном генераторном газе за реактором сероочистки превысила нормативное значение спустя 68 минут после начала эксперимента. Динамическая ёмкость хемосорбента по H₂S за это время составила 26,56% по массе, а степень очистки понизилась до 97,4%. По завершении эксперимента (через 73 минуты) степень очистки газа от H₂S снизилась до 97,2%.

На рисунке 35 представлен график изменения концентраций топливных компонентов модельного генераторного газа в ходе эксперимента. На представленном графике можно видеть, что при проведении процесса сероочистки модельного генераторного газа в кипящем слое хемосорбента «А» при температуре 600°C, так же как при температурах 400 и 500°C, не происходило значительных изменений концентраций H₂, CO и CH₄.

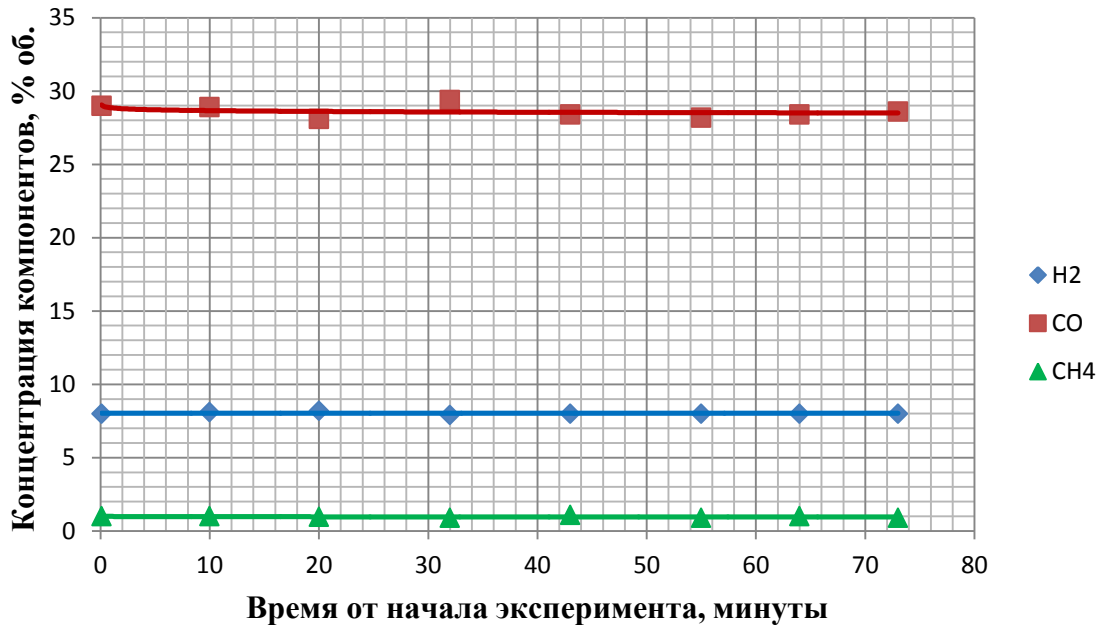


Рисунок 35 – График изменения концентраций топливных компонентов модельного генераторного газа при 600°C

6.5 Анализ полученных результатов

На рисунке 36 приведён сравнительный график изменения во времени степени очистки модельного генераторного газа от H₂S для температур 400-600°C.

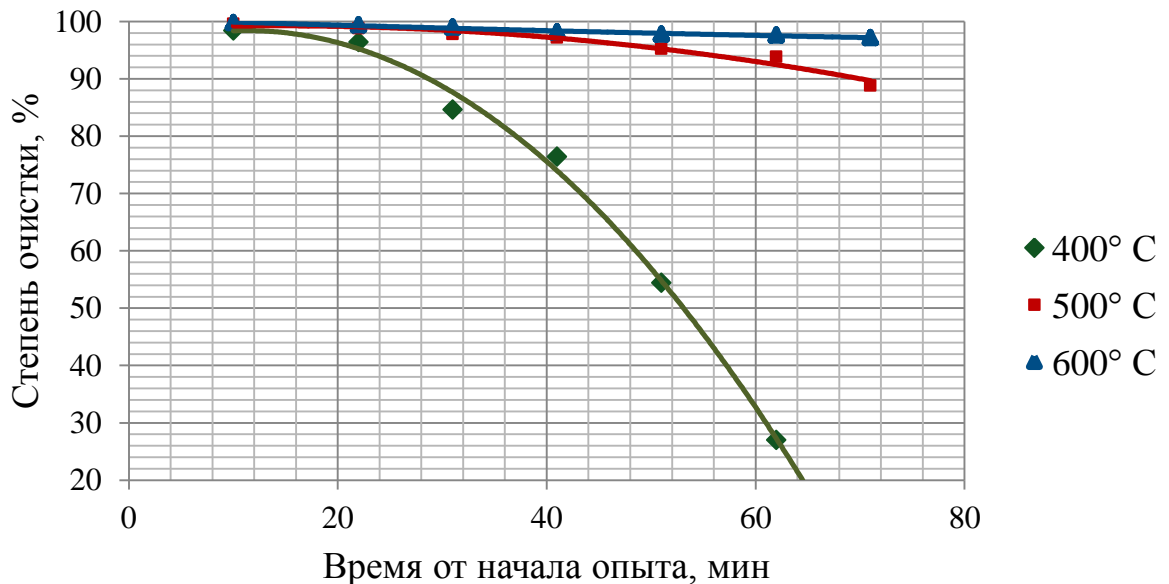


Рисунок 36 – Сравнительный график изменения степени очистки модельного генераторного газа от H₂S при 400-600°C

На графике (рисунок 36) видно, что степень очистки модельного генераторного газа от H_2S при 400°C начинает резко снижаться уже через 22 минуты после начала эксперимента. С увеличением температуры до 500°C степень очистки превышает 90% в течение всего эксперимента, а при 600°C – не опускается ниже 97%.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что с повышением температуры динамическая ёмкость минерального хемосорбента «А» возрастает. Это указывает на то, что исследованный процесс поглощения H_2S является типичной химической реакцией, скорость которой возрастает с ростом температуры. Зависимость динамической ёмкости хемосорбента «А» (руды Аскизского месторождения) от температуры представлена на рисунке 37.

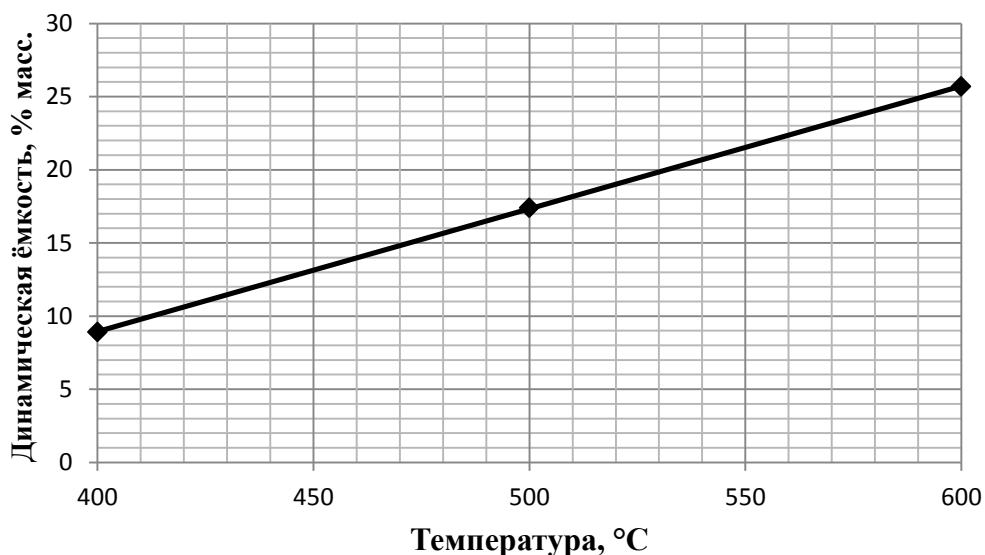


Рисунок 37 – Зависимость динамической ёмкости хемосорбента «А» от температуры при проведении сероочистки в режиме кипящего слоя

При проведении процесса сероочистки генераторного газа в режиме кипящего слоя с помощью минерального хемосорбента «А» (руды Аскизского месторождения) при $400\text{-}600^\circ\text{C}$ практически отсутствуют побочные реакции топливных компонентов генераторного газа с компонентами хемосорбента, поэтому снижение тепловой мощности газа не превышает 2,2% относительных (рисунок 38), т.е. незначительно и сопоставимо с погрешностью хроматографического анализа.

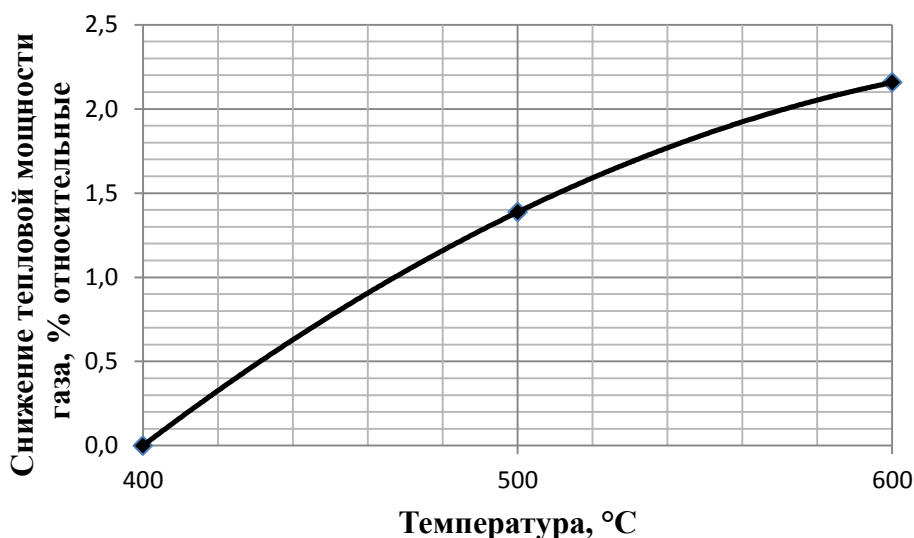


Рисунок 38 – Относительное снижение тепловой мощности генераторного газа при его сероочистке в режиме кипящего слоя хемосорбентом «А»

Данные экспериментов по сероочистке модельного генераторного газа в кипящем слое минерального хемосорбента отличаются от экспериментальных данных, полученных в условиях фильтрующего слоя, где происходят заметные побочные реакции при температурах выше 500°С. Это объясняется, по-видимому, тем обстоятельством, что перевод процесса из режима вытеснения (плотный слой) в режим смешения (кипящий слой) не позволяет образовываться активным центрам зарождения углерода, благодаря чему не происходит реакции диспропорционирования СО – основной реакции, влияющей на снижение калорийности генераторного газа, так как СО является его основным топливным компонентом.

Помимо реакции диспропорционирования СО в системе возможны реакции восстановления водородом и монооксидом углерода высших оксидов железа и марганца, однако характер изменения концентраций этих компонентов (рисунки 31, 33 и 35) говорит о том, что эти реакции не протекают вообще. Этот факт подтверждается данными таблицы 34, в которой представлены экспериментальные данные по выходной концентрации СО₂ в модельном генераторном газе при различных температурах, полученные хроматографическим методом.

Таблица 34 – Выходная концентрация CO_2 в газе при различных температурах

Время от начала эксперимента, мин.	Концентрация CO_2 на выходе из реактора сероочистки		
	400°C	500°C	600°C
0 (исходная концентрация)	2,0	2,0	2,0
11	2,0	2,2	2,1
21	2,0	2,1	2,1
31	2,0	1,9	2,1
42	2,1	2,5	2,0
52	2,0	2,2	2,2
62	2,0	1,8	2,1
72	-	1,9	2,2

По данным таблицы 34 можно судить о том, что побочных реакций окисления CO до CO_2 , то есть реакций восстановления монооксидом углерода оксидов железа и марганца, содержащихся в руде, при температурах 400-500°C не происходило, а при температуре 600°C они были незначительны.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс сероочистки генераторного газа с помощью минерального хемосорбента «А» (руды Аскизского месторождения) в режиме кипящего слоя можно проводить даже при температуре 600°C, при которой динамическая ёмкость хемосорбента максимальна (для кипящего слоя в интервале температур 400-600°C) и составляет 26,5% масс., и при этом практически отсутствуют побочные реакции.

Глава 7 – Разработка рекомендаций по использованию результатов проведенных исследований в энергетике и других отраслях промышленности и оценка технико-экономического эффекта применения природных хемосорбентов

7.1 Применение железомарганцевой руды Аскизского месторождения в энергетике

Основное применение минеральный хемосорбент сероводорода «А» (руда Аскизского месторождения), найденный в настоящей работе экспериментальным путем, может найти в установках высокотемпературной сероочистки генераторного газа на ПГУ с ВЦГ [83].

Необходимо учесть, что в России на сегодняшний день ПГУ с газификацией угля отсутствуют. Поэтому первой такой ПГУ с высокотемпературной сероочисткой генераторного газа в нашей стране будет установка небольшой мощности, а реакторы сероочистки будут представлять собой аппараты фильтрующего (неподвижного) слоя. В этом случае целесообразно устанавливать три реактора, два из которых находятся в работе (последовательно), а третий – на перезагрузке. Температура процесса сероочистки должна составлять 500°C , линейная скорость газа в аппарате – $0,04-0,1$ м/с. Для удобства обслуживания реакторов необходимый для сероочистки объем хемосорбента желательно разделять на две части, организуя в каждом аппарате два отдельных последовательных слоя. Для обеспечения надежности процесса сероочистки необходим аналитический контроль химического состава руды по активным к H_2S компонентам – оксидам Mn, Fe, Ca. Регенерация отработанного хемосорбента для установок невысокой производительности желательна, но может и отсутствовать. В этом случае отработанный хемосорбент с высоким содержанием серы можно отправлять на переработку с извлечением марганца на металлургические предприятия.

Пример технологической схемы установки высокотемпературной сероочистки с использованием минерального хемосорбента «А» для установок ПГУ с ВЦГ небольшой мощности представлен на рисунке 38. На этой схеме установка сероочистки оснащена узлом окислительной регенерации отработанного хемосорбента в кипящем слое с получением гипса в качестве побочного продукта.

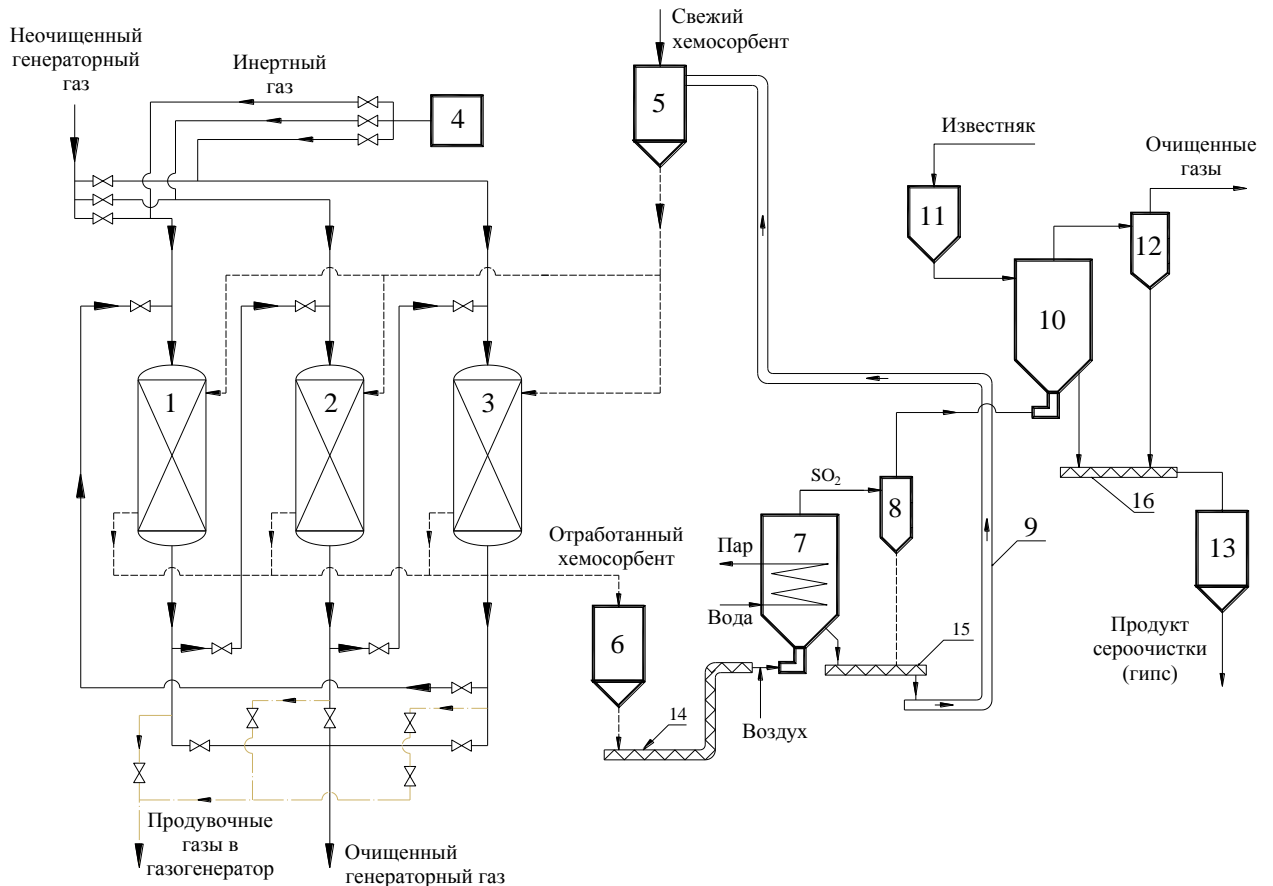
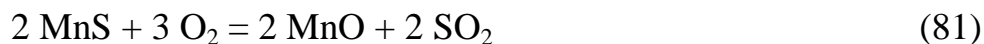
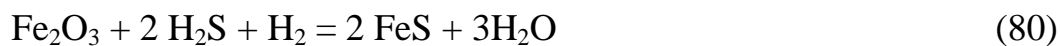


Рисунок 38 – Принципиальная схема установки высокотемпературной сероочистки сгенераторного газа для ПГУ с ВЦГ небольшой мощности

1, 2, 3 – реакторы сероочистки с неподвижным слоем минерального хемосорбента; 4 – источник инертного газа; 5 – бункер свежего хемосорбента; 6 – бункер сульфидов (отработанного хемосорбента); 7 – печь обжига сульфидов; 8, 12 – циклоны; 9 – подъемный механизм; 10 – сульфатор кипящего слоя; 11 – бункер известняка; 13 – бункер продукта сероочистки; 14, 15, 16 – транспортёры.

При поглощении H_2S браунитовой рудой протекают реакции (79, 80), а регенерация осуществляется кислородом воздуха по реакциям (81-83) с превращением сульфидов железа и марганца в соответствующие оксиды.



Неочищенный генераторный газ с температурой 500°C подают в систему реакторов с фильтрующим слоем хемосорбента, которые работают по принципу “Lead-lag”. При такой схеме газ проходит последовательно два реактора сероочистки, а третий находится на перезагрузке. Реакторы работают в такой последовательности: 1-2, 2-3, 3-1. Такая схема позволяет полностью вырабатывать ресурс хемосорбента и избегать на выходе проскока сернистых соединений. Очищенный до конечной концентрации $\text{H}_2\text{S}=20 \text{ мг/м}^3$ (при н.у.) генераторный газ направляют в камеру сжигания газовой турбины. После останова одного из реакторов, его продувают инертным газом от источника (4) для удаления восстановительной среды со сбросом продувочных газов в газогенератор. После продувки хемосорбент охлаждают и выгружают в бункер сульфидов (6). Охлажденный отработанный хемосорбент транспортером (14) доставляют в печь кипящего слоя (7) для обжига сульфидов, где установлены теплообменные элементы для рекуперации излишнего тепла реакции обжига. Необходимый для сжигания воздух или обогащенный кислородом воздух подается в печь обжига вентилятором или компрессором. Температура в печи составляет 750°C . Регенерированный хемосорбент из печи подъемным механизмом (9) направляется в бункер (5), куда добавляется свежий хемосорбент для восполнения снижения активности к H_2S регенерированного хемосорбента и его потерь в печи обжига кипящего слоя. Горячие обжиговые газы проходят очистку от пыли в циклонах (8, 12), после чего поступают в сульфатор кипящего слоя, в котором происходит

процесс взаимодействия SO_2 с известняком с образованием продукта сероочистки – гипса.

Помимо гипса в качестве побочного продукта можно получать также сжиженный SO_2 , пиросульфит натрия и другие химические вещества.

На рисунке 38 показана схема сероочистки с окислительной регенерацией хемосорбента в аппарате кипящего слоя с встроенным теплообменником для отвода тепла экзотермической реакции окисления сульфидов. Окислительную регенерацию можно также осуществлять в аппаратах неподвижного слоя, однако для этого необходимо использовать дутьевой окислительный агент с пониженным содержанием кислорода, постепенно повышая его концентрацию во избежание перегрева и спекания материала. При этом получаемый обжиговый газ не имеет постоянной концентрации SO_2 , что осложняет его переработку.

Для энергетических ПГУ с ВЦГ небольшой мощности возможно также применять бактериологическую регенерацию хемосорбента или работать без регенерации с отгрузкой отработанного хемосорбента на переработку металлургическим предприятиям.

Для мощных ПГУ с ВЦГ установку высокотемпературной сероочистки необходимо оборудовать высокоинтенсивным реактором кипящего слоя или пневмотранспортного типа, при этом для работы в непрерывном режиме достаточно одного аппарата. Температура процесса сероочистки может составлять $500-600^\circ\text{C}$, однако из-за повышения скорости сероводородной коррозии с повышением температуры целесообразно проводить сероочистку в нижних границах указанного температурного диапазона. Вследствие больших объемов генераторного газа и, соответственно, больших расходов хемосорбента, установку сероочистки необходимо оборудовать узлом регенерации отработанного хемосорбента. Регенерация должна быть окислительной с использованием воздуха или паровоздушной смеси.

При осуществлении воздушной регенерации отходящие газы от печей обжига имеют температуру $800-900^\circ\text{C}$, запылённость газов может составлять $60-360 \text{ г/м}^3$ (при н.у.), а содержание SO_2 – $9-15\%$ [45]. После печи обжига необходима

установка туннельного котла-утилизатора, системы циклонов, вентилятора и, в ряде случаев, сухого электрофилтра.

При переработке диоксида серы с использованием различных реагентов можно получать серную кислоту, гипс, сульфат аммония, жидкий SO_2 , или пиросульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Регенерированный хемосорбент, не содержащий серы, после отработки последнего цикла хемосорбции-регенерации может быть направлен на металлургическое производство.

Пример принципиальной технологической схемы установки высокотемпературной сероочистки с использованием минерального хемосорбента «А» для ПГУ с ВЦГ большой мощности представлен на рисунке 39. В качестве побочного продукта в представленной схеме получается пиросульфит натрия.

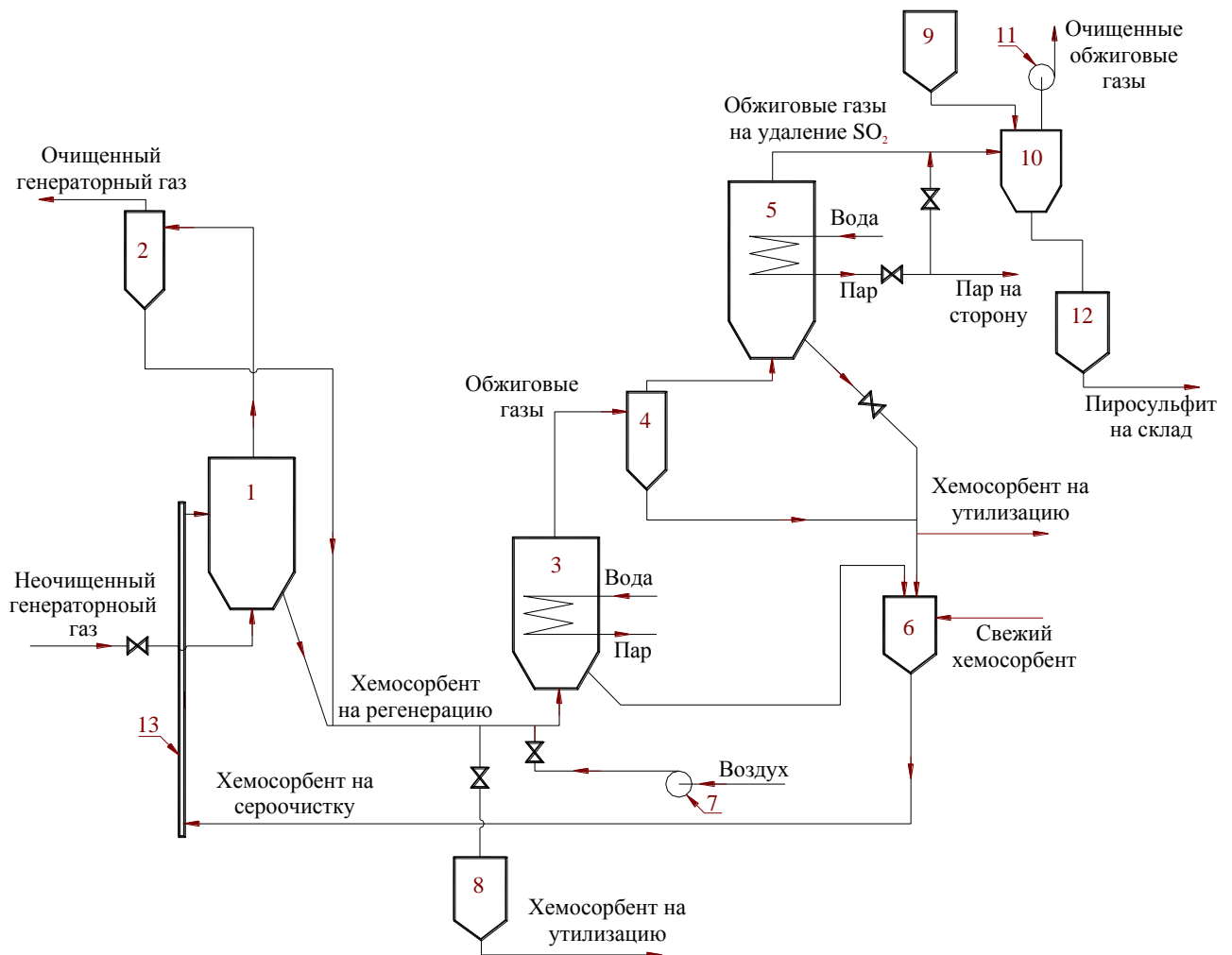


Рисунок 39 – Принципиальная схема высокотемпературной сероочистки генераторного газа минеральным хемосорбентом «А» для ПГУ с ВЦГ большой мощности

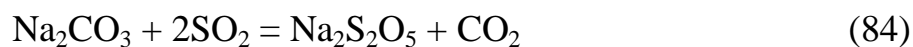
1 – реактор сероочистки кипящего слоя; 2 – система пылеочистки очищенного газа; 3 – печь обжига сульфидов; 4 – система пылеочистки обжигового газа; 5 – котёл-утилизатор; 6 – силос свежего хемосорбента; 7 – вентилятор; 8 – силос отработанного хемосорбента; 9 – силос соды; 10 – реактор получения пиросульфита натрия; 11 – дымосос; 12 – силос пиросульфита натрия; 13 – подъёмный механизм.

Исходный хемосорбент из силоса (6) с помощью подъёмного механизма (13) непрерывно подают в реактор кипящего слоя (1), где он взаимодействует с генераторным газом, и происходит удаление соединений серы из газа. Очищенный от соединений серы генераторный газ после прохождения системы пылеочистки (2) направляют в камеру сгорания газовой турбины.

Отработанный хемосорбент самотёком поступает на регенерацию в печь обжига сульфидов (3), где непрерывно взаимодействует с окислителем (воздухом), который подают вентилятором (5). За счет экзотермичности реакции окисления сульфидов выделяется значительное количество теплоты, которой достаточно для нагрева воздуха и хемосорбента для протекания процесса регенерации. Избыток теплоты отводится встроенным в регенератор теплообменником, в межтрубном пространстве которого течет вода. При этом образуется пар, часть которого направляется на увлажнение обжигового газа для последующего получения пиросульфита натрия. Обожжённый хемосорбент смешивают с дополнительным количеством свежего хемосорбента из бункера (6) и возвращают на сероочистку генераторного газа.

Обжиговые газы из печи обжига проходят систему пылеочистки обжигового газа (4) и охлаждаются в котле-утилизаторе (5), после чего направляются на очистку от SO_2 . Учитывая большую мощность системы ПГУ с ВЦГ и, соответственно, большие объёмы циркулирующего сорбента сероочистки, регенерация железомарганцевого поглотителя может быть только окислительная (воздухом или парокислородной смесью) с получением диоксида серы.

На представленной на рисунке 39 технологической схеме очистка от диоксида серы осуществляется путём взаимодействия SO_2 с содой с получением пиросульфита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ по реакции:



Сода, предварительно увлажнённая до 14-16% (до получения моногидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), оставаясь сыпучим и легкоподвижным материалом, из силоса (9) поступает в реактор получения пиросульфита кипящего слоя (10), где при 60°C происходит улавливание SO_2 из обжигового газа, увлажнённого до содержания воды в нём 6-8% (об.). Очищенные и охлажденные обжиговые газы с содержанием не более $200 \text{ мг/м}^3 \text{ SO}_2$ (при н.у.) после реактора синтеза пиросульфита очищают от пыли в циклоне (на схеме не показан) и дымососом (11) выбрасывают в дымовую трубу. Пиросульфит поступает в силос (12).

Сернистый газ должен быть также увлажнен, поскольку сухой газ подсушивает соду быстрее, чем образуется пиросульфит. Чем меньше содержится в газе SO_2 , тем большей должна быть его влажность.

Влажный пиросульфит, содержащий 90-94% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ и несколько процентов влаги, сушат в барабанной сушилке и отправляют на склад.

Рассмотренный метод улавливания SO_2 -содержащих газов с получением пиросульфита натрия содовым методом широко применяется в промышленности, не требует сложного технологического оборудования и позволяет вырабатывать пиросульфит натрия, стоимость которого составляет 30 рублей за 1 кг. Из 1 кг соды при поглощении 1,2 кг ангидрида производится 1,8 кг пиросульфита. Стоимость карбонатной соды составляет 13 рублей за 1 кг.

Еще одним вариантом применения хемосорбента «А» в энергетике (малой) являются топливные элементы (ТЭ), преобразующие химическую энергию используемого топлива непосредственно в электрическую энергию. ТЭ являются перспективной технологией, так как имеют высокий КПД и позволяют выводить CO_2 из цикла без применения реагентов. В настоящее время в основном создают ТЭ, работающие на продуктах конверсии природного газа, содержание H_2S в которых

невелико. Однако установки ТЭ также могут работать на генераторном газе, получаемом газификацией угля.

Как показали исследования в данной области, наиболее эффективными установками из всех видов ТЭ для малой энергетики являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), которые могут служить основой для создания гибридной установки, утилизирующей, наряду с энергией электрохимической реакции, тепловую энергию уходящих газов. В проведенных за рубежом исследованиях при работе таких гибридных энергоустановок на природном газе были получены КПД до 75%.

Для объектов малой энергетики, к которым относят и ТОТЭ мощностью до 1 МВт, расход необходимого генераторного газа и, соответственно, общее количество H_2S в нём существенно меньше, чем для экономически оправданной производительности установок Клауса, стоящих на хвосте жидкостных сероочисток и вырабатывающих серу. Поэтому для сероочистки генераторного газа, используемого в ТОТЭ указанных мощностей, применимы только высокотемпературные хемосорбционные методы.

Преобразование химической энергии в электрическую в ТОТЭ осуществляется на твёрдом электролите, представляющем собой матрицу из оксидов металлов, которые под воздействием соединений серы превращаются в сульфиды. Таким образом, соединения серы являются для ТОТЭ каталитическими ядами. Поэтому требования к очистке газа от соединений серы для ТОТЭ гораздо более жёсткие, чем для газовых турбин: содержание соединений серы в используемом газе не должно превышать 1-2 ppm.

Такие жесткие требования по концентрации соединений серы могут обеспечить современные отечественные цинкооксидные поглотители НИАП-02-05, рассмотренные ранее в литературном обзоре. Эти синтетические хемосорбенты имеют сероёмкость 28% по массе при 390°C и обеспечивают выходную концентрацию соединений серы не более 1 ppm. Однако работают эти хемосорбенты при начальной концентрации H_2S в газе не выше 200 ppm. К тому

же стоимость хемосорбента НИАП-02-05 высока (200 руб./кг), и он не подлежит регенерации.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что использование минерального хемосорбента «А» (руды Аскизского месторождения) позволяет очищать газ от H_2S до концентрации 20-120 мг/м³ (при нормальных условиях: 0°C и 101,3 кПа) при начальной концентрации H_2S в газе 750-7000 мг/м³ (при н.у.). При этом динамическая ёмкость хемосорбента при 500°C достигает 17% масс.

Исходя из этого, для очистки генераторного газа, используемого в ТОТЭ, от соединений серы целесообразно применить двухступенчатую систему высокотемпературной сероочистки в системе реакторов с фильтрующим слоем хемосорбента. Такая система предполагает использовать на первой ступени сероочистки дешевый минеральный железомарганцевый хемосорбент «А», при этом содержание соединений серы снижается до 100 ppm. На второй ступени проводится доочистка до требуемой концентрации (1-2 ppm) генераторного газа на синтетическом цинкооксидном хемосорбенте НИАП-02-05.

Принципиальная технологическая схема установки высокотемпературной сероочистки генераторного газа с помощью минерального хемосорбента «А» для установок ТОТЭ представлена на рисунке 40. В этой схеме три реактора сероочистки первой ступени (1, 2, 3) работают по принципу “Lead-lag”, так же как в схеме для ПГУ с ВЦГ малой мощности. После прохождения первой ступени сероочистки при температуре 500°C генераторный газ охлаждается в теплообменнике (7) до температуры 350-390°C, при которой затем происходит доочистка газа во второй ступени сероочистки в реакторах (8, 9) с фильтрующим слоем синтетического хемосорбента НИАП-02-05. Для перезагрузки хемосорбента без остановки всей системы, а также для полной выработки поглотительной ёмкости дорогостоящего синтетического хемосорбента реакторов сероочистки второй ступени должно быть два. При этом они работают в таком порядке: 8-9; 9; 9-8; 8. В те моменты времени, когда работает один реактор, второй находится на перезагрузке.

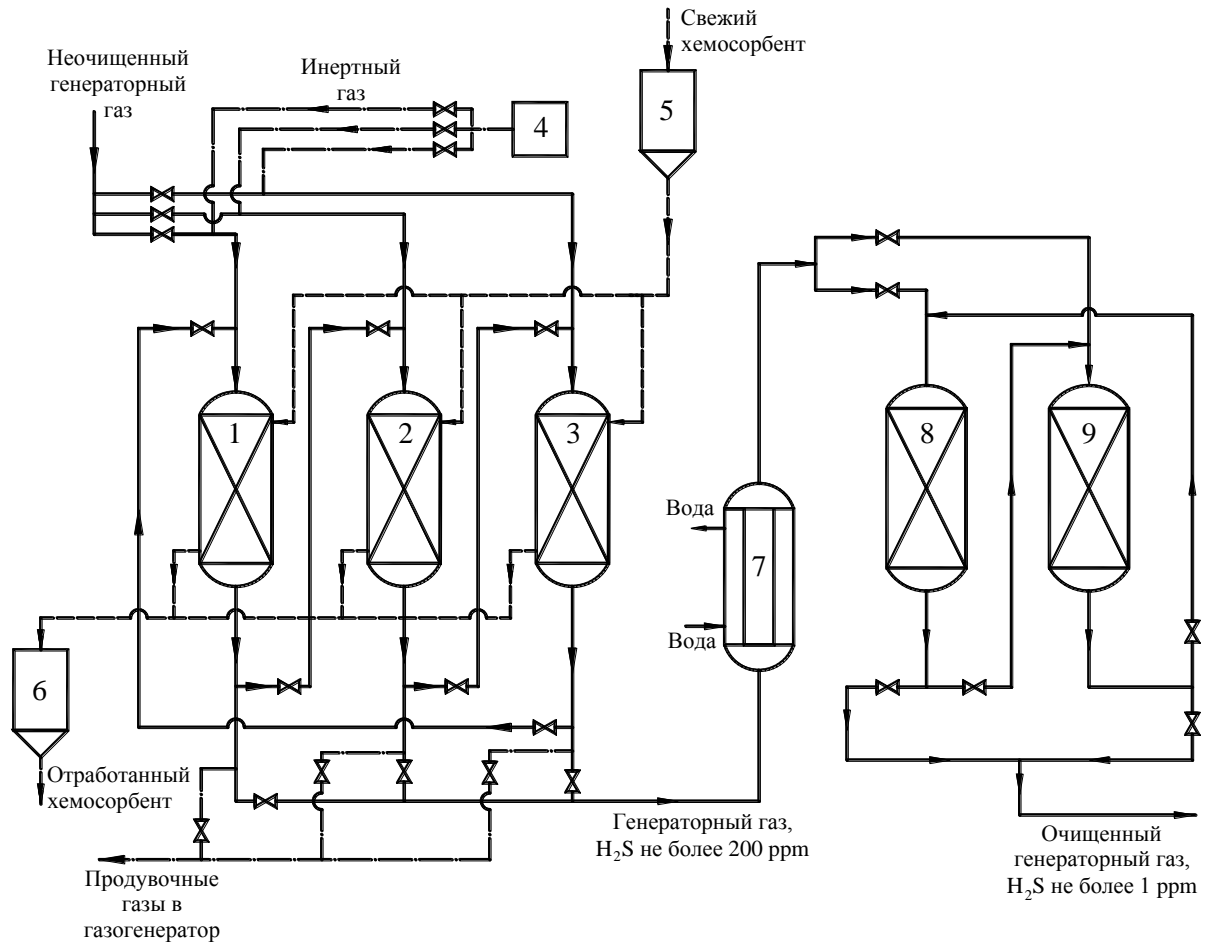


Рисунок 40 – Технологическая схема высокотемпературной сероочистки генераторного газа для установок ТОТЭ

1, 2, 3 – реакторы сероочистки первой ступени; 4 – источник инертного газа; 5 – бункер свежего хемосорбента; 6 – бункер отработанного хемосорбента; 7 – теплообменник; 8, 9 – реакторы сероочистки второй ступени.

Такая двухстадийная схема высокотемпературной сероочистки генераторного газа позволит бесперебойно работать батареям ТОТЭ длительное время, не опасаясь отравления твёрдого электролита каталитическими ядами.

7.2 Применение железомарганцевой руды Аскизского месторождения в других отраслях промышленности

Генераторные газы, получаемые газификацией угля, можно применять не только для выработки тепловой и электрической энергии. На их основе можно

получать химические продукты (спирты, эфиры, жидкие синтетические углеводороды), стоимость которых во много раз превышает стоимость сырья. Эти продукты более привлекательны с точки зрения транспортировки и продажи, при этом решаются проблемы, связанные с повышением маневренности угольных предприятий, запасанием и транспортированием полученной из углей энергии. Предприятия, сочетающие выработку электроэнергии с производством химических веществ из углей, могли бы в зависимости от сезонного спроса на энергоносители переходить от выработки электроэнергии к производству химической продукции и наоборот.

Упомянутые химические продукты получают на основе H_2 , CO , CH_4 , которые содержатся в генераторном газе, получаемом газификацией угля. Большинство химических продуктов получают из CO и H_2 . Некоторые варианты синтеза из CO и H_2 с указанием необходимых катализаторов и условий синтеза представлены в таблице 34.

Таблица 34 – Процессы синтеза на основе CO и H_2

Процесс	Катализатор	Продукт
Синтез высших углеводородов	Co, Ni	Смесь парафинов и олефинов $C_1 - C_{100}$
Синтез высших углеводородов и кислородсодержащих соединений	Fe	Преимущественно парафины и олефины в смеси с кислородсодержащими соединениями
Синтез парафинов	Ru	Высокомолекулярные парафины
Изосинтез	ThO_2, ZrO_2, Al_2O_3	Парафины и олефины преимущественно изостроения
	ThO_2	Изопарафины и ароматические углеводороды
Синтез метанола	ZnO, Cr_2O_3, CuO	Метанол
Синтез высших спиртов	Fe, Fe-Cr, Zn-Cr	Метанол и высшие спирты

Наиболее широко известен процесс получения жидких моторных топлив (ЖМТ) методом Фишера-Тропша, который в настоящее время промышленно используется фирмой «Sasol» (ЮАР).

Еще одним востребованным продуктом, получаемым из CO и H₂, является метанол. Мировая потребность в метаноле, используемого как химическое сырье и как добавка к бензину составляет десятки миллионов тонн. Одним из широко распространенных процессов является процесс получения метанола методом "Лурги" при давлении 5 МПа при 250-260°C, причем на 1 кг метанола получают 1,4 кг водяного пара высокого давления. Основное количество метанола получают из природного газа (16 млн. тонн), из угля гораздо меньше (0,8 млн. тонн).

Получение ЖМТ, метанола и других химических продуктов осуществляется с помощью катализаторов, для которых соединения серы (так же как для электролитов ТОГЭ), являются каталитическими ядами. Поэтому газ предварительно необходимо глубоко очищать до содержания в нем соединений серы не более 1 ppm. В схеме «Sasol» от пыли и смол газ очищают дезинтеграторами и в электрофильтрах, а затем проводят очистку метанолом под давлением и отрицательной температуре -70°C от всех примесей, отравляющих катализатор.

Для синтеза ЖМТ и метанола необходимо обеспечение объёмного отношения H₂/CO = 2. Получить газ с таким соотношением при газификации практически не удаётся, поэтому состав генераторного газа корректируется в сторону увеличения доли H₂ в нём путём паровой конверсии CO. Этот процесс протекает на низкотемпературных (180-270°C) или среднетемпературных (330-520°C) катализаторах в условиях значительного избытка водяного пара для смещения равновесия реакции вправо и протекания только целевой реакции. В условиях низкотемпературной сероочистки водяные пары из генераторного газа конденсируются, вследствие чего необходимо повышать расход пара на конверсию со стороны.

Требуемая чистота газа по соединениям серы (не более 1 ppm) может быть достигнута при организации высокотемпературной сероочистки генераторного газа с помощью минерального хемосорбента «А» и синтетического хемосорбента

НИАП-02-05 в две стадии (так же как для ТОТЭ). При этом температурный интервал работы среднетемпературных катализаторов конверсии СО (330-520°C) такой же, как и интервал работы второй ступени сероочистки (с поглотителем НИАП-02-05), поэтому не потребуются дополнительных теплообменников, а в генераторном газе сохраняются водяные пары, что уменьшит дополнительный расход пара на конверсию со стороны.

Для химических производств большой производительности по конечному продукту необходимы два непрерывно действующих реактора кипящего слоя: первый – для предварительной очистки от соединений серы с помощью минерального хемосорбента «А», второй – для доочистки с использованием синтетического поглотителя НИАП-02-05.

Таким образом, применение высокотемпературной сероочистки в две ступени положительно скажется на технико-экономических показателях установки получения ЖМТ/метанола или других химических продуктов из генераторного газа, получаемого газификацией угля.

7.3 Возможные способы утилизации отработанного хемосорбента

В задачи диссертационной работы не входило исследование процесса регенерации и переработки отработанного железомарганцевого хемосорбента, однако необходимо оценить возможные варианты его утилизации после применения в установке высокотемпературной сероочистки.

Регенерация хемосорбента, исчерпавшего свою ёмкость по H_2S в процессе сероочистки генераторного газа, и последующее повторное использование в установке высокотемпературной сероочистки позволит сократить эксплуатационные затраты на закупку и доставку минерального хемосорбента на ПГУ с ВЦГ, а также более рационально использовать запасы месторождения руды.

Во Всероссийском институте минерального сырья были проведены исследования окислительной регенерации отработанной в токе модельного

сероводородсодержащего газа ($\text{Ar-H}_2\text{S}$) при 500°C руды Аскизского месторождения и её повторного использования в качестве хемосорбента сероводорода. Регенерацию осуществляли в режиме кипящего слоя воздухом при температуре 750°C , после чего проводили повторный процесс поглощения сероводорода, аналогичный первому. В ходе экспериментов по регенерации хемосорбент не подвергался спеканию. Кислород воздуха окислял сульфиды металлов до SO_2 , сероводород в десорбате отсутствовал.

Остаточная сероёмкость (в % от исходной) хемосорбента после проведения регенерации составляла:

- 85% после первого цикла хемосорбции-регенерации;
- 72% после второго цикла хемосорбции-регенерации;

Данные, полученные сотрудниками ВИМСа в экспериментах по окислительной регенерации отработанной руды Аскизского месторождения (хемосорбента «А»), свидетельствуют о возможности его использования в трёх циклах сероочистки генераторного газа от H_2S с небольшим снижением динамической ёмкости (до 72% от исходной).

7.4 Технико-экономическая оценка применения высокотемпературной сероочистки генераторного газа минеральным железомарганцевым хемосорбентом

Для того чтобы оценить преимущества применения на ПГУ с ВЦГ высокотемпературной сероочистки с помощью минерального хемосорбента «А» перед традиционной жидкостной сероочисткой с использованием аминов, была проведена ориентировочная сравнительная технико-экономическая оценка (ТЭО) таких установок сероочистки с определением величин капитальных и эксплуатационных затрат и КПД ПГУ в целом.

Применяемый уголь и метод газификации, а следовательно и исходный состав генераторного газа и его расход для обеих установок принимались одинаковыми. В качестве угля был выбран кузнецкий уголь марки «А»

следующего состава (% масс.): С (68,8); Н₂ (1,5); О₂ (2,3); N₂ (0,8); S (0,4); Н₂О (10,0); зола (16,2). Для расчетов был выбран газификатор с парокислородным дутьем, работающий при давлении 3 МПа. Мощность всей ПГУ принималась равной 470 МВт. Ранее для указанных условий при выполнении работы в рамках государственного контракта с Минобрнауки, был рассчитан состав исходного генераторного газа (% об.): СО (76,55); СО₂ (1,00); Н₂ (18,22); СН₄ (2,06); Н₂О (1,00); N₂ (1,00); Н₂S (0,17).

В качестве хемосорбента для высокотемпературной сероочистки была выбрана руда Аскизского месторождения (хемосорбент «А») с динамической ёмкостью 17% масс., в качестве абсорбента для мокрой сероочистки – моноэтаноламин (МЭА). Побочный продукт высокотемпературной сероочистки с помощью минерального хемосорбента – пиросульфит натрия, получаемый при регенерации хемосорбента и удалении SO₂. Побочный продукт мокрой сероочистки – сера, получаемая стандартным методом Клауса.

Затраты на стандартное оборудование оценивались по усредненным ценам различных поставщиков на оборудование требуемого уровня производительности. Затраты на нестандартное оборудование рассчитывались по металлоемкости на основе стоимости конструкционного материала, умноженной на коэффициент, учитывающий стоимость изготовления, равный двум.

Расчетный расход генераторного газа при исходных условиях составил 77,8 м³/с (при н.у.), при этом диаметр реактора сероочистки кипящего слоя – 3 м; высота – 7,5 м; расход минерального хемосорбента – 1,2 кг/с.

Расчетные удельные капитальные вложения для установок сероочистки по расчету составили:

- 56 \$/кВт – для мокрой сероочистки с применением МЭА;
- 13,5 \$/кВт – для высокотемпературной сероочистки с применением минерального хемосорбента «А».

Расчетный КПД ПГУ при использовании высокотемпературной сероочистки составил 47,67%. Аналогичный показатель с использованием мокрой сероочистки по расчету составил 45,55%. Снижение КПД ПГУ за счёт

применения низкотемпературной сероочистки было ориентировочно определено с учётом потери CO_2 и водяных паров, потерь тепла за счет охлаждения генераторного газа и при регенерации абсорбента за счет десорбции H_2S и CO_2 .

Эксплуатационные расходы на высокотемпературную сероочистку рассчитывались, принимая цену на железомарганцевую руду Аскизского месторождения равной цене поставляемого на российский рынок импортного марганцевого концентрата, умноженной на коэффициент запаса (1,5), то есть 180 \$/т, или 6400 руб./т. При расчёте количества минерального хемосорбента было принято, что хемосорбент регенерируется один раз, то есть осуществляется двухцикловая работа хемосорбента «А», хотя, как было отмечено выше, количество циклов его работы может быть больше. Расчетный расход хемосорбента составил 1,2 кг/с, или 35000 т/год при непрерывной работе установки в течение 8000 часов.

Цена кальцинированной соды и получаемого пиросульфита натрия была принята на основании усредненных данных фирм-поставщиков: 13000 руб./т и 30000 руб./т соответственно.

Капитальные вложения по оценочному расчету составили 192 млн. рублей с учетом затрат на строительство, монтаж, КИПиА, проектные и пуско-наладочные работы, которые были приняты 50% от общей стоимости установки. Ориентировочный срок окупаемости этих капитальных вложений за счёт реализации пиросульфита натрия составил по расчету четыре года с учётом двухлетнего строительства.

Аналогично была проведена ТЭО установки высокотемпературной сероочистки с реакторами неподвижного слоя минерального хемосорбента без его регенерации для ПГУ с ВЦГ малой мощности (16 МВт) с газификатором «горнового» типа на паровоздушном дутье. Расчетные удельные капитальные затраты на такую установку сероочистки составили 106 \$/кВт, что почти в 8 раз больше удельных капитальных затрат на установку сероочистки для ПГУ с ВЦГ большой мощности. Это явилось следствием ряда обстоятельств, таких как

неизбежное увеличение стоимости оборудования при уменьшении мощности, а также наличием не одного дорогого реактора сероочистки, а трёх.

Однако целевым назначением первой в нашей стране установки ПГУ с ВЦГ малой мощности является отработка технологических режимов установки с масштабированием на большую мощность. А единственным вариантом работы энергетической ПГУ с ВЦГ малой мощности является выработка электроэнергии для мест, отдалённых от источников электроснабжения и от трубопроводов природного газа.

Увеличение доли угольной составляющей в электроэнергетике нашей страны согласно [84] должно составить к 2030 году 26,9 ГВт по базовому варианту и 51,1 ГВт по максимальному варианту. При принятой ориентировочной доле технологии ПГУ с ВЦГ в общем объёме всех угольных технологий, равной 10-20%, ее мощность составит 2,7-5,4 ГВт по базовому варианту и 5,4-10,8 ГВт по максимальному. В качестве угольного топлива для ПГУ с ВЦГ большой мощности планируются к использованию кузнецкий и канско-ачинский угли, имеющие невысокое содержание серы.

Согласно проведённым расчётам [85] для установки ПГУ с ВЦГ на кузнецком угле мощностью 470 МВт и объемным содержанием H_2S в газе, равным 0,17%, потребуется 1,2 кг/с хемосорбента при его активности 17% (масс.). Общая ориентировочная потребность в высокотемпературном железомарганцевом хемосорбенте сероочистки «А» для предполагаемых к введению установок ПГУ с ВЦГ в 2015-2030 годах приведена в таблице 35. При расчётах учтено, что оборудование работает в году 8000 часов, динамическая сероёмкость исходного хемосорбента составляет 17% по массе, а число циклов его работы равно трём (2 стадии регенерации). При этом учитывалось снижение динамической ёмкости хемосорбента в процессе регенерации.

При добыче руды Аскизского месторождения способом скважинной гидродобычи (СГД) с помощью одного агрегата можно добывать 168 тыс. тонн/год руды [85]. При такой производительности прогнозных запасов руды (18,9 млн. тонн) хватит более чем на 100 лет.

Таблица 35 – Потребность в железомарганцевом хемосорбенте «А» для предполагаемых к введению в 2015-2030 гг. ПГУ с ВЦГ

Общая мощность вводимых ПГУ с ВЦГ	Базовый вариант		Максимальный вариант	
	2,7 ГВт	5,4 ГВт	5,4 ГВт	10,8 ГВт
Требуемый по технологии расход хемосорбента с учетом его трёхцикловой работы (2 стадии регенерации)				
кг/с	2,65	5,31	5,31	10,62
тыс. тонн/год	75,73	151,46	151,46	302,93
млн. тонн/за 15 лет	1,14	2,27	2,27	4,54
Имеющееся количество хемосорбента – 168,0 тыс. тонн в год				

Расчёты показывают, что имеющегося количества природного хемосорбента Аскизского месторождения хватит для обеспечения установок высокотемпературной сероочистки на ПГУ с ВЦГ при максимальном варианте увеличения доли угля в энергетике страны на 60 лет. Но в действительности из-за консерватизма производства, проблем с доставкой и утилизацией хемосорбента и проч. установками подобной высокотемпературной сероочистки может быть оснащена лишь часть вновь вводимых ПГУ с ВЦГ.

Выводы по главе 7

1. Разработаны технические решения для установок высокотемпературной сероочистки генераторного газа с применением оптимального минерального железомарганцевого хемосорбента «А» (руды Аскизского месторождения). Такие установки сероочистки могут входить в состав энергетических ПГУ с ВЦГ малой и большой мощности, энергоустановок с ТОТЭ, работающих на газе газификации угля, а также в технологические схемы по химическому синтезу химических веществ (ЖМТ, метанол и др.) из продуктов газификации угля.

2. Установка высокотемпературной сероочистки для ПГУ с ВЦГ малой мощности должна быть оборудована тремя реакторами с фильтрующим слоем

хемосорбента, работающими при линейной скорости газа в аппарате 0,04-0,1 м/с и температура 500°C.

3. Установка высокотемпературной сероочистки для ПГУ с ВЦГ большой мощности (сотни МВт) оборудуется одним реактором сероочистки кипящего слоя и регенератором отработанного хемосорбента, работающими в непрерывном режиме. Температура в реакторе сероочистки кипящего слоя должна составлять 500-600°C, в регенераторе 750-800°C; линейная скорость газа выбирается в зависимости от гранулометрического состава хемосорбента.

4. Система высокотемпературной сероочистки для энергетических установок с ТОТЭ, так же как для предприятий синтеза химических веществ, должна состоять из двух ступеней: предварительной высокотемпературной сероочистки с помощью минерального хемосорбента «А» и доочистки синтетическим хемосорбентом НИАП-02-05 до величин, обуславливающих бесперебойную работу катализаторов синтеза и оксидных матриц ТОТЭ без каталитических ядов.

5. Произведена технико-экономическая оценка эффективности предлагаемого метода высокотемпературной сероочистки генераторного газа с использованием минерального хемосорбента в сравнении с традиционной абсорбционной низкотемпературной сероочисткой на примере мощной ПГУ с ВЦГ. По расчетам удельные капитальные вложения сокращаются более чем в 4 раза (с 56 \$/кВт до 13,5 \$/кВт), а КПД ПГУ возрастает на 2,12%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Анализ отечественной и зарубежной научной литературы показал, что одной из основных проблем ПГУ с ВЦГ на данный момент является отсутствие одновременно эффективного и экономически оправданного способа сероочистки генераторного газа. Наряду с этим существует возможность применения минеральных руд, содержащих железо и марганец, для высокотемпературного метода сероочистки генераторного газа, позволяющего снизить капитальные затраты и повысить КПД энергетических ПГУ с ВЦГ по сравнению с традиционными абсорбционными методами сероочистки.

2. Анализ химического состава выбранных для исследований железомарганцевых руд различных месторождений показал, что наибольшим содержанием марганца обладают континентальные руды Аскизского (38,15% масс.) и Николаевского (26,87% масс.) месторождений, железа – континентальная руда Порожинского месторождения (14,9% масс.) и океанические кобальтоносные марганцевые корки (11,69% масс.).

3. Результаты определения физико-механических характеристик руд показали, что механическая прочность и удельная поверхность руд являются антибатными характеристиками: океанические руды (КМК и ЖМК) и Порожинская руда обладают наибольшей удельной поверхностью (50,9-58,8 м²/г), но малой механической прочностью (микротвердость 42-80 кгс/мм², пылеунос при 500°С – 10,9-12,9%), тогда как удельная поверхность Аскизской руды мала (0,5 м²/г), но при этом она обладает очень высокой механической прочностью (микротвёрдость 813 кгс/мм², пылеунос при 500°С – 3,4%).

4. Результаты определения активности руд к H₂S в режиме фильтрации показали, что высокой динамической сероёмкостью при 500°С обладают железомарганцевые конкреции (44-52% масс.), Порожинская руда (29-55% масс.) и Аскизская руда (9-32% масс.). По результатам предварительных исследований

остальные руды были исключены из дальнейших экспериментов из-за малой сероёмкости, а также из-за спекания при высоких температурах.

5. Анализ минерального состава исходных и отработанных в токе H_2S руд показал, что в отработанных пробах Аскизской руды и океанических железомарганцевых конкреций преобладает алабандин (MnS), а в пробах руды Порожинского месторождения – алабандин и пирит (FeS_2).

6. Отобранные по результатам предварительных исследований руды были испытаны в стендовых экспериментах по высокотемпературной сероочистке на реальном генераторном газе, полученном газификацией высокосернистого нефтяного кокса, в режиме фильтрации при $500^\circ C$. Все три руды показали высокие степени очистки от H_2S , достигающие 96-99,6%.

7. Лабораторные эксперименты по изучению побочных реакций исследуемых руд с топливными компонентами генераторного газа (H_2 , CO , CH_4) при $500-800^\circ C$ в режиме фильтрации показали, что руда Аскизского месторождения при $500^\circ C$ не вступает во взаимодействие с топливными компонентами генераторного газа и не происходит побочных реакций, снижающих теплотворную способность газа. Во всех остальных случаях происходит потеря H_2 и CO в той или иной степени за счет протекания побочных реакций.

8. Стендовые эксперименты по сероочистке модельного генераторного газа с использованием руды Аскизского месторождения в режиме кипящего слоя при $400-600^\circ C$ показали, что её динамическая ёмкость возрастает с повышением температуры и достигает 15,6% масс. при $500^\circ C$ и 26,5% масс. при $600^\circ C$. При этом из-за интенсивного перемешивания материала в кипящем слое не происходит побочных реакций руды с топливными компонентами, что наблюдалось при $600^\circ C$ в режиме фильтрационного слоя.

9. На основании полученных результатов разработаны технические решения для установок высокотемпературной сероочистки генераторного газа с использованием найденного минерального хемосорбента в составе ПГУ с ВЦГ малой и большой мощности, а также для установок сероочистки газов

газификации, используемых в ТОТЭ и для синтеза химических веществ, таких как метанол и ЖМТ.

10. Произведена технико-экономическая оценка эффективности предлагаемого метода высокотемпературной сероочистки генераторного газа с использованием минерального хемосорбента в сравнении с традиционной абсорбционной низкотемпературной сероочисткой на примере мощной ПГУ с ВЦГ. По расчетам удельные капитальные вложения сокращаются более чем в 4 раза (с 56 \$/кВт до 13,5 \$/кВт), а КПД ПГУ возрастает на 2,12%.

Таким образом, экспериментальным путем **был** найден минеральный железомарганцевый хемосорбент для высокотемпературной сероочистки генераторного газа, сероёмкость которого сопоставима с сероёмкостью современных синтетических поглотителей сероводорода, а ориентировочная стоимость на два порядка ниже их стоимости вследствие его природного происхождения и доступности месторождения. При этом найденный хемосорбент обладает высокой механической прочностью, химической стойкостью в восстановительной среде генераторного газа и соответствует всем требованиям, предъявляемым к высокотемпературным хемосорбентам сероводорода.

Продолжение исследований по высокотемпературной сероочистке генераторных и им подобных газов следует вести в направлении более подробного изучения процесса регенерации отработанного хемосорбента с последующим повторным использованием его для сероочистки.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСИЦ – аналитический сертификационный испытательный центр
АЗКиОС – Ангарский завод катализаторов и органического синтеза
ВТИ – Всероссийский теплотехнический институт
ВИМС – Всероссийский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского
ГИАП – Государственный институт азотной промышленности
ГСБ – счетчик газа барабанного типа
ДТП – детектор теплопроводности
ЖМТ – жидкое моторное топливо
КИПиА – контрольно-измерительные приборы и автоматика
КМА – Курская магнитная аномалия
КПД – коэффициент полезного действия
ЛАТР – лабораторный автотрансформатор
МЭА – моноэтаноламин
НИАП – Новомосковский институт азотной промышленности
ПГУ с ВЦГ – парогазовые установки с внутрицикловой газификацией угля
ПДВ – предельно допустимые выбросы
ПИД – пламенно-ионизационный детектор
ПМТ – полуавтоматический твердомер
РГС – расходомер-счетчик газа
СГД – скважинная гидродобыча
ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент
ТРМ – терморегулятор микропроцессорный
ТЭ – топливный элемент
ТЭО – технико-экономическая оценка
ФГУП – Федеральное государственное унитарное предприятие
ХА – хромель-алюмель
KRW – Kellogg-Rust-Westinghouse

Условные обозначения железомарганцевых руд

А – руда Аскизского месторождения
П – руда Порожинского месторождения
В – руда Ванданского месторождения
Н – руда Николаевского месторождения
Пл – руда Полярного рудопроявления
КМК – кобальтоносные марганцевые корки
ЖМК – железомарганцевые конкреции

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1]. Лазарев, В.И. Хемосорбционные методы очистки газов от сероводорода и сероорганических соединений / В.И. Лазарев. – М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1986. – (Промышленная и санитарная очистка газов : обзорная информация). – 44 с.
- [2]. Аксельрод, Ю.В. Очистка технологических газов / Ю.В. Аксельрод, И.Л. Лейтес, М.И. Маркина и др.; под ред. Т.А. Семеновой. – М.: Химия, 1977. – 400 с.
- [3]. Сучков, С.И. Разработка энергетической технологии газификации твердого топлива: дис. ... д-ра техн. наук : 05.14.14 / Сергей Иванович Сучков. – М., 2012. – 177 с.
- [4]. Хрикулов, В.В. Разработка технологии получения серы и водорода методом разложения сероводорода в электродуговой плазме: автореферат дис. ... канд. техн. наук / Хрикулов Владимир Викторович. – М.: ВНИИГаз, 1993. – 19 с.
- [5]. Бахтадзе, В.Ш. Оксидномарганцевые катализаторы-адсорбенты для очистки газов от сероводорода / В.Ш. Бахтадзе, В.П. Мосидзе, Р.В. Джанджгава [и др.]. // Химический журнал Грузии. – 2008. – Т. 8, № 2. – С. 148–150.
- [6]. Francisco, J.T. Catalytic decomposition of H₂S in a double-pipe packed bed membrane reactor: numerical simulation studies / J.T. Francisco, M.H. Kelfin, A.A. Adesoji // Chemical Engineering Journal. – 2008. – Vol. 143, Iss. 1-3. – P. 273–281.
- [7]. Справочник азотчика. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1986. – 512 с.
- [8]. Исмагилов, Ф.Р. Экология и новые технологии очистки сероводородсодержащих нефтяных газов / Ф.Р. Исмагилов, А.А. Вольцов, О.Н. Аминов [и др.]. – Уфа: Экология, 2000. – 214 с.
- [9]. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
- [10]. Атрощенко, В.И. Курс технологии связанного азота / В.И. Атрощенко, А.М. Алексеев, А.П. Засорин [и др.]. – 2-е изд. – Киев: Наукова думка, 1969. – 384 с.

[11]. Xie W. Research progress of removal of H₂S from coal gas by dry method / W. Xie, L. Chang, J. Yu, K. Xie // Journal of Chemical Industrial and Engineering (China). – 2006. – Vol. 57. – Iss. 9. – P. 2012–2020.

[12]. Hartmann, V.L. Gas-solid reaction modeling as applied to the fine desulfurisation of gaseous feedstocks / V.L Hartmann // Chemical Engineering Journal. – 2007. – Vol. 134. – Iss. 1-3. – P. 190–194.

[13]. Rosso, H. Zinc oxide sorbents for the removal of hydrogen sulfide from syngas / H. Rosso, C. Calletti, M. Bizzi [et al.] // Ind. and Engineering Chemical Res. – 2003. – Vol. 42. – Iss. 8. – P. 1688–1697.

[14]. Ko, T.-H. A study of Zn-Mn based sorbent for the high temperature removal of H₂S coal-derived gas / T.-H. Ko, H. Chu, Y. Liou // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – Vol. 147. – Iss. 1-2. – P. 334–341.

[15]. Suk Y.J. H₂S removal and regeneration properties of Zn-Al based sorbents promoted with various promoters / Y.J. Suk, J.L. Soo, K.R. Chong [et al.] // Catalysis Today. – 2006. – Vol. 111. – Iss. 3-4. – P. 217–222.

[16]. Junk, S.Y. [et al.]. The simultaneous removal of hydrogen sulfide and ammonia over zinc-based dry sorbent supported on alumina / S.Y. Junk, S.J. Lee, J.J. Park [et al.] // Separation and Purify Technology. – 2008. – Vol. 63. – Iss. 2. – P. 297–302.

[17]. Сафин, Р.Р. Утилизация сероводорода с получением различных серосодержащих соединений / Р.Р. Сафин // Экология промышленного производства. – 2004. – № 1. – С. 59-62.

[18]. Saez, J.M. Selective removal of hydrogen sulfide from gaseous streams using a zinc-based sorbent / J.M. Saez, E. Ruiz, J. Otero // Ind. and Engineering Chemical Res. – 2005. – Vol. 44. – Iss. 2. – P. 241-249.

[19]. Polychronopoulou, K. Effect of sol-gel synthesis on 5Fe-15Mn-40Zn-40Ti-0 mixed oxide structure and its H₂S removal efficiency from industrial gas streams / K. Polychronopoulou, A.M. Efstathiou // Environ. Sci. Technol. – 2009. – Vol. 43. – Iss. 12. – P. 4367–4372.

[20]. Halbedel, B. Ferromagnetic ceramic adsorbents for cleanup of H₂S from exhaust gases / B. Halbedel, A. Kontogeorgakos // *China Particular*. – 2007. – Vol.5. – Iss. 1–2. – P. 156–161.

[21]. Zhou, J.-h. Experimental research about load zinc-activated carbon / J.-h. Zhou, J.-g. Zhao, C.-l. Hao, B. Zhang // *Journal of Hebei University of Engineering (Natural Science Edition)*. – 2008. – Iss. 4. – P. 53–55.

[22]. Zhou, L. Feasibility study on pressure swing sorption for removing H₂S from natural gas / L. Zhou, M. Yu, L.M. Zhong, Y.P. Zhou // *Chemical Engineering Science*. – 2004. – Vol. 59. – Iss. 12. – P. 2401–2406.

[23]. Garcia, E. Kinetic study of high-temperature removal of H₂S by novel metal oxide sorbents / E. Garcia, G. Cilleruelo, J. Ibarra // *Ind. and Eng. Chem. Res.* – 1997. – Vol. 36. – Iss. 3. – P. 846–853.

[24]. Интернет-сайт ЗАО «Катализатор». – Режим доступа: www.katalizator.dol.ru

[25]. Интернет-сайт ОАО «НИАП». – Режим доступа: <http://niap.novomoskovsk.ru>

[26]. АЗКиОС. Каталог катализаторов, адсорбентов, носителей, осушителей, цеолитов. – Ангарск, 2008. – 68 с.

[27]. Ольховский, Г.Г. Парогазовые установки с газификацией угля: Аналитический обзор. – М.: ВТИ, 1999. – 114 с.

[28]. Kennedy, G. Simultaneous hot desulfurisation and improved filtration in coal utilization processes / G. Kennedy, P. Eggerstedt, J.F. Zievers, E.C. Zievers // *Copyright American Institute of Chemical Engineers*. – New York, 1997. – P. 16.

[29]. Интернет-сайт “Long life for art”. – Режим доступа: <http://www.cwaller.de/english.htm?sorbents.htm~information>

[30]. Интернет-сайт компании «Веста трейд». – Режим доступа: www.vestatreid.ru

[31]. Adanez, J. H₂S retention with Ca-based sorbents in a pressured fixed-bed reactor: application to moving-bed design / J. Adanez, A. Abad, L. Diego [et al.] // *Fuel*. – 2005. – Vol. 84. – Iss. 5. – P. 533–542.

[32]. Альтшулер, В.С. Высокотемпературная очистка газов от сернистых соединений / В.С. Альтшулер, А.А. Гаврилова. – М.: Наука, 1969. – 141 с.

[33]. Белосельский, Б.С. Внутрицикловая газификация твердого топлива с получением экологически чистого газа / Б.С. Белосельский. – М.: издательство МЭИ, 1996. – 56 с.

[34]. Li, Q. Removal of hydrogen sulfide in pressurized spout-fluid bed coal gasifier with calcium-based sorbents / Q. Li, M. Zhang, A. Shi, Z. Song // Journal of Chemical Industry and Engineering (China). – 2008. – № 1. – P. 189–194.

[35]. Imau, T. Influence of MgO content on reactivity of calcined dolomite with hydrogen sulfide / T. Imau, S. Kambara, H. Mamurutomi // Journal of the Society of Inorganic Materials (Japan). – 2006. – Vol. 13. – P. 90–97.

[36]. Nakazato, T. H₂S removal by fine limestone particles in a powder-particle fluidized-bed / T. Nakazato, Y.B. Lin, M. Kusumoto [et al.] // Ind. and Engineering Chemical Res. – 2003. – Vol. 42. – Iss. 14. – P. 3413–3419.

[37]. Toops, T.J. New sulfur adsorbents derived from layered double hydroxides: II. DRIFTS study of COS and H₂S adsorption. Applied Catalysis B: Environmental / T.J. Toops, M. Crocker. – 2008. – Vol. 82. – Iss. 3-4. – P. 199–207.

[38]. Alvares-Rodrigues, R. Oxidation of the sulphurised dolomite produced in the desulphurization of the gasification gases / R. Alvares-Rodrigues, C. Clemente-Jul // Fuel. – 2009. – Vol. 88. – Iss. 12. – P. 2507–2519.

[39]. Равдель, А.А. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель, В.М. Пономарева. – СПб.: Специальная литература, 1998. – 232 с.

[40]. Ren, X. Study of intrinsic sulfidation behavior of Fe₂O₃ for high temperature H₂S removal / X. Ren, L. Chang, F. Li, K. Xie // Fuel. – 2010. – Vol. 89. – Iss. 4. – P. 883–887.

[41]. Cleeton J.P.E. Clean hydrogen production and electricity from coal via chemical looping: identifying a suitable operating regime / J.P.E. Cleeton, C.D. Bohn, C.R. Muller [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34. – Iss. 1. – P. 1–12.

[42]. Tseng, T.K. Hydrogen sulfide removal from coal gas by the metal-ferrite sorbents made from the heavy metal wastewater sludge / T.K. Tseng, H.C. Chang, H. Chu, H.T. Chen // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol. 160. – Iss. 23. – P. 482–488.

[43]. Ko, T.H. Characterization of Southern Taiwan red soils as a regenerable sorbent for sorption of hydrogen sulfide from coal gas with spectroscopic techniques / T.H. Ko, H. Chu // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2005. – Vol. 62. – Iss. 1-3. – P. 407–414.

[44]. Ko, T.H. Red soil as a regenerable sorbent for high temperature removal of hydrogen sulfide from coal gas / T.H. Ko, H. Chu, H. Lin, C. Peng // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – Vol. 136. – Iss. 3. – P. 776–783.

[45]. Справочник сернокислотчика. – Издание 2-е; под ред. К.М. Малина. – М.: Химия, 1971. – 744 с.

[46]. Ko, T.H. The sorption of hydrogen sulfide from hot syngas by metal oxides over supports / T.H. Ko, H. Chu, L. Chang // *Chemosphere*. – 2005. – Vol. 58. – Iss. 4. – P. 467–474.

[47]. Karvan, O. Investigation of CuO/mesoporous SBA-15 sorbents for hot gas desulfurisation / O. Karvan, H. Atakul // *Fuel Processing Technology*. – 2008. – Vol. 89. – Iss. 9. – P. 908-915.

[48] Karvan, O. Investigation of nano CuO/mesoporous SiO₂ materials as not gas desulphurization sorbents / O. Karvan, A. Sirkeciogly, H. Atakul // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – Vol. 90. – Iss. 12. – P. 1452–1458.

[49]. Flytzani-Stephanopoulos, M. Regenerative adsorption and removal of H₂S from hot flue gas streams by rare earth oxides / M. Flytzani-Stephanopoulos, M. Sakbodin, Z. Wang // *Science*. – 2006. – Vol. 312. – Iss. 5779. – P. 1508–1510.

[50]. Yasyerli, S. Cerium-manganese mixed oxides for high temperature H₂S removal and activity comparisons with V-Mn, Zn-Mn and Fe-Mn sorbents / S. Yasyerli // *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*. – 2008. – Vol. 47. – Iss. 4. – P. 577–584.

[51]. Мамедов, Э.А. Исследование адсорбции сернистого газа, сероводорода и серы на платине / Э.А. Мамедов // Журнал химических проблем. – 2006. – №2. – С. 340.

[52]. Прайс-лист компании ООО «Нефтегазхимкомплект» от 21.07.2014 г. – Режим доступа: www.iodine.ru

[53]. Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.

[54]. Максимов А.И. Основы золь-гель технологии нанокompозитов / А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова. – СПб.: ООО «Техномедиа»; изд-во Элмор, 2007. – 255 с.

[55]. Cheong, K.Y. Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via the sol-gel technique / K.Y. Cheong, N. Muti, S.R. Ramanan // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 410. – Iss. 1. – P. 142–146.

[56]. Шабанова, Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.

[57]. Li, Y. Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method / Y. Li, L. Xu, X. Li, X. Shen, A. Wang // Applied Surface Science. – 2010. – Vol. 256. – Iss. 14. – P. 4543–4547.

[58]. Raoufi, D. The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films / D. Raoufi, T. Raoufi // Applied Surface Science. – 2009. – Vol. 255. – Iss. 11. – P. 5812–5817.

[59]. Сергеев, Г.Б. Нанохимия. – 2-е изд. / Г.Б. Сергеев. – М.: МГУ, 2007. – 336 с.

[60]. Liu, Z. Preparation of ZnO porous thin films by sol-gel method using PEG template / Z. Liu, Z. Jin, W. Li, J. Qiu // Materials Letters. – 2005. – Vol. 59. – P. 3620–3625.

[61]. Глинка, Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов. – 24-е изд., исправленное / Н.Л. Глинка; под ред. В.А. Рабиновича. – Л.: Химия, 1985. – 704 с.

[62]. Планета Земля: Энциклопедический справочник: В 4-х т. Том 2. Минералогия в 5-ти кн. Кн. 5: Раздел 2. Геология и минералогия Мирового океана / Гл. ред. Л.И.Красный; отв. ред. Б.А.Блюман. – М.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2008.

[63]. Потконен, Н.И. Минеральное сырье. Марганец. – Справочник / Н.И. Потконен, А.С. Столяров, А.А. Шарков [и др.]. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1999. – 51 с.

[64]. Авдонин, В.В. Полезные ископаемые мирового океана / В.В. Авдонин, В.В. Кругляков, И.Н. Пономарева, Е.В. Титова. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 159 с.

[65]. Романчук, А. И. Использование глубоководных железомарганцевых конкреций для очистки газов от сернистого ангидрида / А.И. Романчук, Д.Я. Кошель, А.Б. Королев, В.П. Ивановская // Руды и металлы. – 2004. – №4. – С. 58–65.

[66]. Ионова, М. Ю. Исследование сорбции катионов Fe^{2+} на железомарганцевых конкрециях / М. Ю. Ионова // Ежегодная конференция молодых ученых «Полезные ископаемые России и их освоение»: записки Санкт-Петербургского горного института: Ч. 1. – СПб., 2003. – С. 182–184.

[67]. Катков, А.Л. Новые материалы для очистки газов от сернистых соединений / А.Л. Катков, Е.И. Малов, В.Б. Коптенармусов [и др.] // Мир отходов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://waste.ua/cooperation/2007/theses/katkov1.html>

[68]. Теляков, Н.М. Энергосберегающая технология переработки железомарганцевых конкреций / Н.М. Теляков, И.А. Федоров // Горный журнал. – 1997. – №3. – С. 15–19.

[69]. Теляков, Н.М. Полупромышленные испытания энергосберегающей технологии по переработке железомарганцевых конкреций / Н. М. Теляков, Г.Ф. Резванов, Л.М. Шалыгин [и др.] // Цветные металлы. – 2003. – №7. – С. 96–97.

[70]. Дарьин, А.А. Изучение адсорбционных свойств железомарганцевых конкреций / А.А. Дарьин, А.В. Смирнов, Н.М. Теляков // Черные металлы. – 2009. – № 9. – С. 16–17.

[71]. Катков, А.Л. Новое поколение адсорбентов на основе железомарганцевых конкреций (ЖМК) для очистки газов от сернистых соединений / А.Л. Катков, Е.И. Малов, В.Б. Коптенармусов [и др.] // Мир отходов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://waste.ua/cooperation/2007/theses/katkov.html>

[72]. ГОСТ 25732-88. Руды железные и марганцевые, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения истинной, объемной, насыпной плотности и пористости. – М.: изд-во стандартов, 1989. – 10 с.

[73]. Иванова, В.П. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.

[74]. Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. – Л.: Гидрометеиздат, 1987.

[75]. Тепловой расчет котлов (нормативный метод): издание 3-е; под ред. Н.В. Кузнецова, В.В. Митора, И.Е. Дубовского, Э.С. Карасиной. – М.: Энергия, 1998. – 258 с.

[76]. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – М.: Химия, 1961. – 831 с.

[77]. ГОСТ 5542-87. Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения. – М., Изд-во стандартов: 1988. – 3 с.

[78]. Луговская, И.Г. Минералогические критерии технологической оценки нетрадиционных видов полезных ископаемых / И.Г. Луговская, Е.Г. Ожогина, В.Т. Дубинчук, С.И. Ануфриева // Разведка и охрана недр. – 2005. – №4. – С. 36–38.

[79]. Алексеев, Ф.А. Метан / Ф.А. Алексеев, Г.И. Войтов, В.С. Лебедев, З.Н. Несмелова. – М.: Недра, 1978. – 310 с.

[80]. Кувшинов Д.Г. Разработка процесса каталитической переработки углеводородных газов с получением филаментарного углерода и водорода: автореф. дис. ... к.т.н.: 05.17.07 / Д.Г. Кувшинов. – Уфа, 2000. – 26 с.

[81]. Романова Т.В. Разработка процесса получения волокнистого углерода из СО-содержащих газов на железных катализаторах аммиачного производства: автореф. дис. ... к.т.н.: 05.17.01 / Т.В. Романова. – М., 1991. – 23 с.

[82] Полоцкая М.Л. Получение волокнистого углерода на кобальт- и железосодержащих катализаторах из монооксида углерода в присутствии водорода: автореф. дис. ... к.т.н.: 02.00.13 / М.Л. Полоцкая. – М., 1992. – 22 с.

[83]. Сучков, С.И. Отчёт о НИР по ГК № 41.003.11.2916 от 26.02.2002. Разработка элементов опытно-промышленных образцов парогазовых установок с использованием мощных современных газовых турбин / С.И Сучков. – М., 2002. – 216 с.

[84]. Об утверждении Энергетической стратегии России на период до 2030 года: распоряжение Правительства РФ от 13 ноября 2009 года № 1715-р // Собрание законодательства РФ. – 2009. – № 48. – Ст. 5836.

[85]. Епихин, А.Н. Экономические аспекты применения природного железомарганцевого сорбента в электроэнергетике / А.Н. Епихин, И.О. Крылов, А.А. Строков // Электрические станции. – 2012. – № 12. – С. 7–10.