

УДК 661.21; 658.567; 669.054.8

## ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СЕРОСОДЕРЖАЩЕЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА КОМПОНЕНТЫ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ КРАСНЫЙ ШЛАМ-БЕНТОНИТ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

С.Т. Джафарова, Е.Б. Гахраманова, А.И. Агаев, М.М. Ахмедов

*Институт Катализа и Неорганической химии им. акад. М.Нагиева  
Национальной АН Азербайджана  
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: [rsevil7@gmail.com](mailto:rsevil7@gmail.com)*

*Представлены результаты исследований влияния реакционной серосодержащей газовой среды на компоненты катализатора на основе красный шлам-бентонит физическими методами. Контакты до и после катализа охарактеризованы методами РФА, ТГ, ДТА, ИКС, элементного анализа. Установлено, что данные дериватографических и рентгенофазовых анализов состава катализаторов после катализа удовлетворительно согласуются с данными ИК спектроскопии, дополняя друг друга. Элементным анализом с высокой точностью определено количественное содержание элемента серы в катализаторе.*

**Ключевые слова:** катализатор, красный шлам, бентонит, диоксид серы, сероводород, метан, процесс Клауса

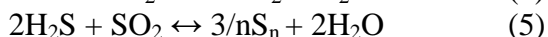
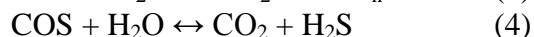
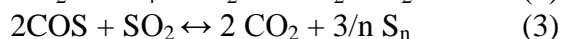
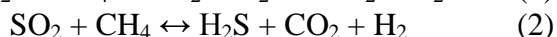
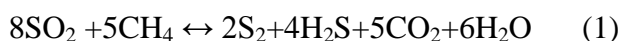
### ВВЕДЕНИЕ

Цель любого химико-технологического процесса состоит в том, чтобы получить целевой продукт из имеющегося сырья с возможно более низкой себестоимостью. Для этого необходимо обеспечить минимальные расходные коэффициенты сырья, материалов, электроэнергии, воды, топлива.

Использование серосодержащих газовых выбросов: биогаза, промышленных выбросных газов, содержащих диоксид серы, сероводород и т.д. в качестве исходного сырья для получения топлива и ценных продуктов – серы полностью

соответствует данным требованиям [1-2].

Для процесса получения серы из отходящих серосодержащих газов использование катализаторов на основе красного шлама и бентонита (КШБ) ещё более минимизирует расходные коэффициенты сырья [3]. Каталитический процесс переработки серосодержащих газов с получением серы протекает в несколько ступеней и основывается на процессах восстановления диоксида серы метаном и сероводородом (процесс Клауса), где основными реакциями являются следующие:



С целью снижения расходных коэффициентов сырья технологический процесс необходимо вести так, чтобы степень превращения, выход целевого

продукта были максимально высокими и достигались в возможно более короткое время.

Оптимальные условия для максимального получения серы (96-97%

при  $500\text{ч}^{-1}$ ) при проведении процессов восстановления диоксида серы из отходящих газов по полной технологической схеме следующие: температура первой ступени -  $850^{\circ}\text{C}$  (реакции 1-2), второй -  $230-300^{\circ}\text{C}$  (реакции 3-5);  $\text{CH}_4/\text{SO}_2=0.65-0.70$  [3].

Наряду с низкой себестоимостью используемых катализаторов серьезное внимание уделяется сохранению высокой активности в течение длительного времени. Дезактивация катализаторов данных процессов может произойти либо за счет изменения структурных свойств, например, из-за гидротермального старения, либо за счет образования неактивных фаз в процессе эксплуатации. Неактивные фазы в процессе эксплуатации могут образоваться за счет примесей кислорода в газовом потоке, избежать которых весьма затруднительно, особенно в процессе Клауса. И, так как основными промышленными катализаторами являются оксиды алюминия, титана, железа и их модифицированные формы, то в данных условиях происходит сульфатация, например, оксидов алюминия, что нежелательно из-за снижения степени гидролиза углерод-серосодержащих соединений [4].

Для сохранения в течение длительного времени устойчивой эффективной работы катализаторов на основе оксидов алюминия исследователи предлагают следующее:

1. Введение в катализатор, например,

сульфатов железа [5]. По мнению исследователей это ускорит реакцию окисления  $\text{H}_2\text{S}$ , чем реакцию  $\text{SO}_2+0.5\text{O}_2=\text{SO}_3$ , способствующую образованию сульфата алюминия. Катализаторы, модифицированные соединениями железа, используются также в качестве защитного лобового слоя, предохраняющий основной катализатор.

2. Введение в катализатор добавок щелочных [6] и щелочно-земельных металлов [7-9], которые образуют сульфат с большей скоростью, чем оксид алюминия, вследствие чего сам активный компонент остается свободным от сульфатов длительное время.

Другие авторы предлагают заменить катализаторы на основе оксидов алюминия титанооксидными (в кристаллической модификации анатаза) катализаторами [10-12]. Наиболее существенным недостатком титанооксидных катализаторов является их высокая стоимость – в 3-5 раз дороже алюмооксидных катализаторов.

Катализатор КШБ, содержащий оксиды железа, титана, алюминия, а также щелочные и щелочно-земельные соединения, проявляет устойчивую эффективную работу в течение длительного времени, в связи с чем необходимо его всестороннее изучение.

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния реакционной серосодержащей среды на компоненты катализатора красный шлам - бентонит физическими методами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Образец КШБ приготовлен на основе красного шлама – отхода алюминиевого комплекса DET AL (Азербайджан, г.Гянджа), и бентонита (Б) производства завода «Азербентонит».

**Аппаратура.** Минералогический состав исходных материалов определен на дифрактометре “D2 Phaser” фирмы-изготовителя “Bruker” (Германия) (Cu-K $\alpha$  –

излучение,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , никелевый фильтр). Термостойкость образцов изучена на дериватографе STA 449 F3 Jupiter компании NETZSCH (Германия). Электронно-микроскопические исследования проведены на сканирующем растровом микроскопе “Sigma VP” производителя “Carl Zeiss” (Германия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

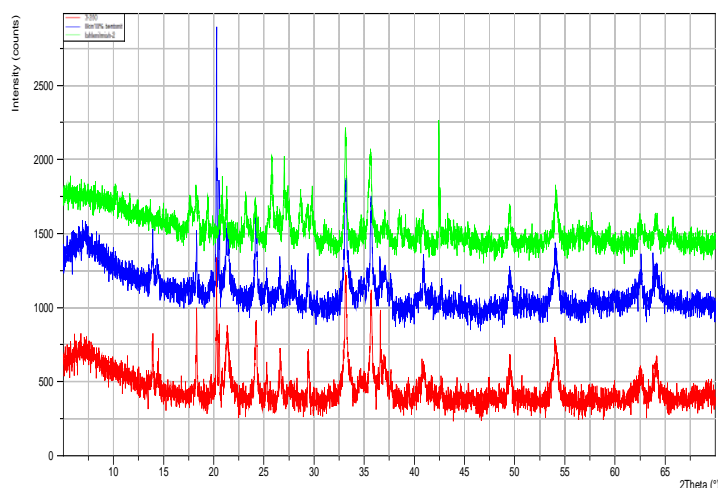
Изучение химизма и физико-химических превращений системы красный шлам-бентонит – многокомпонентной системы, состоящей из породообразующих минералов и оксидов металлов, связано с большими трудностями из-за сложности происходящих процессов.

На начальном этапе необходимо исследование вещественного состава образцов КШБ до и после катализа, с целью определения формы нахождения тех или иных соединений и изменений, происходящих под действием реакционной среды.

Основные составляющие исследуемых образцов до и после катализа оценивали методом рентгено-фазового анализа. Для исследований образцов после катализа были представлены образцы,

отработанные в процессе восстановления диоксида серы метаном (850<sup>0</sup>С) и сероводородом (250<sup>0</sup>С). Дифрактограммы всех трех образцов показаны на рис.1.

Интерпретация спектров РФА исходного образца (средняя) показывает, что в составе этого образца в значительном количестве содержится  $\alpha$ -оксид железа – гематит (основная часть КШ), на что указывают рефлексы с  $d = 2.70003_{77}$ ;  $2.51428_{69,7}$ ;  $1.69592_{39,35}$ , соответствующие наиболее сильным полосам этого соединения. Кроме гематита в составе исходного образца были идентифицированы следующие фазы:  $Al_{4.00}Si_{8.00}O_{24}$  (Montmorillonite),  $Al_{14.00}Fe_{5.20}TiO$  (Ferrohogbomite-2N2S),  $Al_{4.00}O_{8.00}$  (Bohmite),  $Al_{4.00}O_{12.00}H_{12.00}$  (Bayerite),  $Ti_{4.00}O_{8.00}$  (Anatase).



**Рис.1.** Совмещенные спектры образцов до (средний спектр), и после катализа, наработанных в процессах при 250<sup>0</sup>С (нижний спектр) и 850<sup>0</sup>С (верхний спектр).

Состав образцов по основным соединениям после катализа представлен в таблице 1.

**Табл. 1.** Результаты РФА (с указанием данных в базе) образцов КШБ после катализа.

Номер карточки	Формула соединения	Тип кристаллической системы	Название соединения
<i>после катализа при температуре 850<sup>0</sup>С</i>			
96-900-9783	$Fe_{12.00} O_{18.00}$	Hexagonal	Hematite
96-900-2320	$Fe_{24.00} O_{32.00}$	Cubic	Magnetite
96-901-2253	$Al_{4.00} O_{8.00}$	Orthorhombic	Boehmite
96-210-4739	$Fe_{36.00} S_{40.00}$	Monoclinic	Pyrrhotite 5C

96-900-9371	$\text{Fe}_{4.00}\text{S}_{4.00}\text{O}_{20}$	Monoclinic	Szomolnokite
96-901-2820	$\text{Na}_{16.00}\text{Si}_{32.00}\text{O}_9$	Orthorhombic	Grumantite
96-900-9577	$\text{Fe}_{4.00}\text{S}_{8.00}\text{O}_{48.0}$	Orthorhombic	Rhomboclase
96-900-0226	$\text{Fe}_{2.00}\text{S}_{2.00}\text{O}_{14.00}$	Monoclinic	Butlerite
<i>после катализа при температуре 250<sup>0</sup>С</i>			
00-024-0072	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Rhombohedral	Iron Oxide
96-720-6076	$\text{Ti}_{4.00}\text{O}_{8.00}$	Tetragonal	Anatase
96-901-2252	$\text{Al}_{4.00}\text{O}_{8.00}$	Orthorhombic	Boehmite
96-900-9371	$\text{Fe}_{4.00}\text{S}_{4.00}\text{O}_{20.0}$	Monoclinic	Szomolnokite
96-901-2334	$\text{S}_{72.00}$	Orthorhombic	Sulfur
96-200-2080	$\text{S}_{32.00}$	Monoclinic	gamma sulfur
96-901-0916	$\text{Fe}_{6.00}\text{Ti}_{6.00}\text{O}_{18.00}$	Hexagonal	Ilmenite

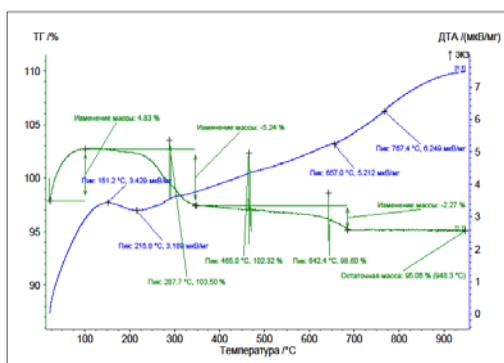
Под действием реакционной среды при температуре 850<sup>0</sup>С в образце характерно появление магнетита, а также сульфидов и сульфатов железа, а при 250<sup>0</sup>С – сульфатов железа и свободной серы, сконденсированной, по всей видимости, во внутренней (канальной) поверхности образца при остановке процесса.

Образование магнетита может произойти согласно нескольким нижеследующим реакциям. Согласно работам Л.Вернера, Ф.Мартина и других [13], магнетит может образоваться при взаимодействии сернистого железа с гематитом при температуре 850-900<sup>0</sup>С по реакциям:  $\text{FeS} + 10\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2\uparrow$ ;  $\text{FeS}_2 + 16\text{Fe}_2\text{O}_3 = 11\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{SO}_2\uparrow$ .

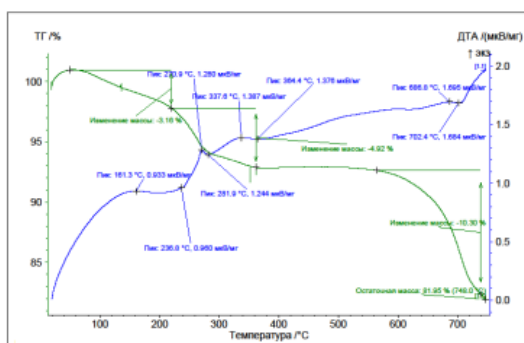
При наличии примесей кислорода (в зависимости от количества в исходном газе) может протекать реакция:  $5\text{Fe}_2\text{S}_3 + 22\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 15\text{SO}_2\uparrow$ . В работе [14] указано на образование магнетита при

разложении  $\text{FeSO}_4$  в присутствии  $\text{FeS}$  при более низкой температуре (470<sup>0</sup>С):  $\text{FeS} + 5\text{FeSO}_4 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2\uparrow$ . Образование магнетита может произойти в результате процесса взаимодействия оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при температуре 740-840<sup>0</sup>С с железным порошком по реакции:  $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4$ , железо может быть в составе катализатора в результате полного восстановления гематита:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$  (водород образуется при пиролизе метана)  $\rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

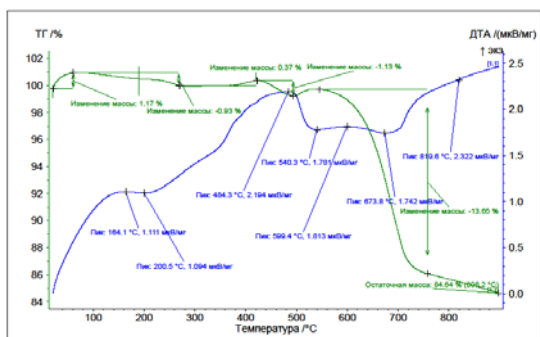
Идентификация соединений в образцах после катализа является сложной задачей и зачастую требуется применять несколько аналитических методов для установления вновь образованных соединений, их структурных параметров. Для этого обычно проводят дериватографические исследования и метод ИК спектроскопии.



До катализа (а)



250°C (б)



850°C (в)

**Рис.2.** Результаты дериватографических исследований образцов до (а) и после катализа (б,в).

Для получения информации о влиянии температуры на фазовые переходы и потери веса были проведены дериватографические исследования (рис.2). На дериватограмме образца КШБ до катализа видно два этапа потери веса: первый этап потери веса (5.24%) связан с наложением процессов дегидратаций КШ и

бентонита, второй (2.27%) – полиморфным превращением минералов  $\text{SiO}_2$ .

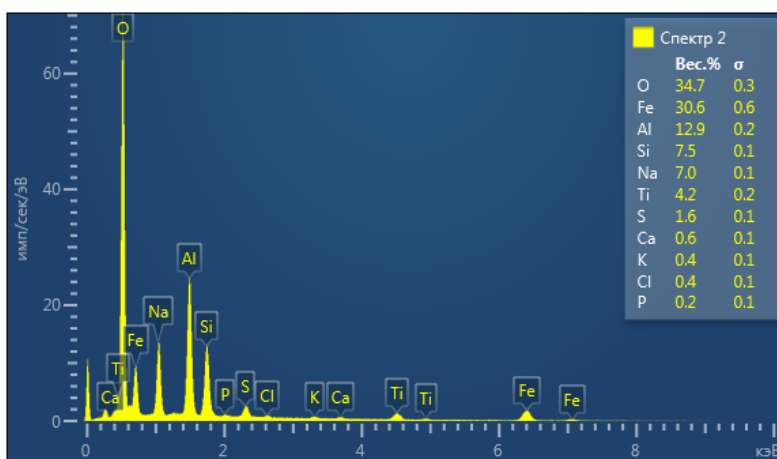
Характер кривых на дериватограммах образцов после катализа усложняется с повышением температуры. На рис.2 (б) в температурном интервале 275–380°C на кривой ДТА наблюдаются небольшие эндотермические эффекты, что, вероятно, связано с диссоциацией пирротита, наличие которого в данном образце подтверждается результатами РФА, с образованием сернистого железа и паров серы по реакции:  $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1} = n\text{FeS} + \text{S}$ . При температуре 380°C на отработанной в реакционной среде пробе катализатора наблюдается постепенное нарастание массы образца на 0.37%, что, вероятно, связано с окислением сульфидов железа с образованием сульфата по реакции:  $\text{FeS} + 2\text{O}_2 = \text{FeSO}_4$ , который разлагается при 420°C (в присутствии сульфидов быстро разлагается) и сопровождается убылью веса на 1.13%. Кроме того, свободная сера также при температуре 444°C газифицируется по реакции:  $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ , что также вносит свой вклад на потерю веса в этом температурном интервале. Далее от температуры 520°C начинается следующий этап потери веса, который сопровождается эндотермическими эффектами на кривой ДТА с максимумами при температурах 540 и 673°C, что, по всей видимости, связано с разложением сульфатов. На рис. 2 (в) наблюдается несколько этапов потери веса, сопровождаемые эндотермическими эффектами с максимумами при температурах 281 и 364°C, что указывает на плавление свободной серы на поверхности катализатора. На разложение сульфатов железа (II) в интервале температур 523–600°C по реакции:  $6\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2$  указывают два эндотермических эффекта. Известно, что сульфат железа (III) разлагается при температуре 600°C по реакции в одну ступень:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$ . Результаты РФА данного образца также свидетельствуют о наличии в образце свободной серы и сульфатов. Исследования образцов методом ИКС дают ценное



дополнение к проведенным методам исследования. Из-за сильного перекрытия валентных колебаний (Al,Si)-O-связей ( $900-1200\text{см}^{-1}$ ) с валентными колебаниями сульфат-ионов, последние трудно было идентифицировать. Интенсивность полос поглощения при  $1095$  и  $1008\text{ см}^{-1}$  вкуче с полосой поглощения при  $653\text{ см}^{-1}$  дало нам основание для предположительного отнесения наблюдаемой полосы к сульфат-ионам.

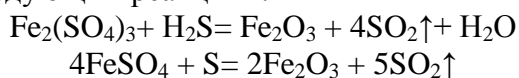
Таким образом, современными методами анализа показано, что в образцах катализатора после проработки в токе реакционной среды присутствуют

серосодержащие соединения железа. Согласно литературным данным [4], промышленный катализатор CR от 2 до 4.5 месяца после непрерывной работы содержит  $1.94-3.17\%$  сульфат-ионов, соответственно. Этот показатель увеличивается в течение 13 месяцев до  $7.96\%$ . Однако, элементный анализ образца КШБ, отработанный в реакционной среде, показал, что количество элемента серы не превышает  $1.6\text{ вес.}\%$  (см.рис.3). Эти данные свидетельствуют о достаточно высокой устойчивости катализатора к сульфатации.



**Рис.3.** Элементный анализ отработанного в реакционной среде (температура  $250^{\circ}\text{C}$ ) катализатора.

Снижение скорости процесса сульфатации происходит за счет восстановления сульфата железа сероводородом и, возможно, серой по следующим реакциям:



В реальных условиях каталитического процесса, по всей видимости, устанавливается равновесие между реакциями, приводящими к образованию сульфата и его восстановлению. Это утверждение находит свое подтверждение в том, что в составе отработанных катализаторов имеются как сульфаты, так и оксиды железа.

Оптимальное сочетание компонентного состава и поверхностных свойств разработанных катализаторов способствует

сохранению высокой активности в процессах утилизации серосодержащих соединений в течение длительного времени. Экспериментально показано, что данный катализатор может применяться как в качестве основного катализатора, так и в качестве лобового (защитного) слоя.

Таким образом, комплексом современных физико-химических методов анализа проведена полная характеристика образцов катализатора КШБ до и после катализа в реакционной серосодержащей газовой среде, с высокой точностью определено количественное содержание элемента серы в составе катализатора. Полученные данные позволили смоделировать отклик поверхности катализатора на условия внешнего воздействия в процессе эксплуатации.

## REFERENCES

1. Beschkov V., Yankov D., Angelov I., Razkazova-Velkova E., Martinov M. Biowaste and hydrogen sulfide – perspective renewable fuels. *Kimya Problemleri – Chemical Problems*, 2017, no.1, pp.9-19. (In Azerbaijan).
2. Менковский М.А., Яворский В.Т. *Tehnologija sery* [Sulphur technology]. Moscow: Himiya Publ., 1985, 328p.
3. Kahramanova Y.B., Ahmadov M.M, Jafarova S.T, Agayev A.I. Study of catalysts synthesized on the basis of industrial wastes in CH<sub>4</sub>/SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> reactions. *Azerbaijan kimya jurnalı – Azerbaijan Chemical journal* 2016, no. 1, pp.74-78. (In Azerbaijan).
4. Motin N.V. Development of aluminum silicate for reprocessing of sulfurous gases into elemental sulfur. Dr. tech. sci. diss. Moscow, 170 p.
5. Process for the selective oxidation of H<sub>2</sub>S to elemental sulphur. 1295848 ЕПВ, МПК<sup>7</sup> C 01 B 17/04. Gastec N.V., Berben Pieter Hildegardus, Borsboom Johannes, Geus John Wilhelm, Lagas Jan Adolf. №01203453.4. Declared 12.09.2000, no. 00203155.
6. Kenneth P. Goodboy. Activated alumina Claus catalyst having increased sodium oxide content. Pat. USA no. 4608363.
7. Dunin Thierry. Catalyseur d'oxidation de l'hydrogene sulfure.; Rhone-Poulenc Specialites, Chimiques. Pat. France, no. 8301426.
8. Nedez Chrisopher, Chapat Jean Francois, Ray Jean Louis. Prodede d'elimination du soufre d'un charge contenant de H<sub>2</sub>S et du penzene, toluene et/ou xylenes. Pat. France, no. CA 2430145 C.
9. Voirin R. Procede catalytique de production de soufre a partir d'un gaz enfmant H<sub>2</sub>S. Soc. National ELF Aquitaine (Production). Pat. France, no. CA 1220614 A1.
10. Catalyst and process for oxidizing hydrogen sulfide. Hass Robert H., Ward John W., Union Oil Co of California. Pat. USA, no. 4444742.
11. Kettner R, Lubcke T. Experience in the commertial use of a new Claus catalyst: the importance of COS/CS<sub>2</sub> in a Claus plants. Proc. of Int. Sulfur 82 Conf., London, 1982, vol. 2, pp. 707 - 718.
12. Dupin T., Vermeersch R. A new generation of Claus sulfur recovery catalyst. Ibid, pp. 241 - 253.
13. Frenc G.S. *Okislenie sul'fidov metallov* [Oxidation of metal sulfides]. Moscow, Nauka Publ., 1964, 192 p.
14. Popovkin L.A. i Okunev A.I. *Tsvetnye Metally - Non-ferrous metals*. 1959, no. 5, pp.38-45.

**RESEARCH INTO INFLUENCE OF REACTIVE SULFUR-CONTAINING GAS ENVIRONMENT ON COMPONENTS OF THE CATALYST ON THE BASIS OF RED MUD-BENTONITE BY MEANS OF PHYSICAL METHODS**

**S.T. Jafarova, E.B. Gahramanova, A.I. Agayev, M.M. Ahmadov**

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Acad. M. Nagiyev  
H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic; e-mail: rsevil7@gmail.com*

*Received 04.05.2017.*

*Obtaining of valuable products and fuel from raw materials with the lowest possible cost is the goal of any chemical-technological process. The process of obtaining sulfur from waste sulfur-containing gases provides the minimum consumption coefficients of raw materials. The use of red mud-bentonite (natural) (RMB) for the process as a catalyst further minimizes the consumption coefficients of raw materials. The paper presents results of research by physical*

methods into the influence of the reaction of sulfur-containing gas medium upon the component of the catalyst based on red mud-bentonite. Contacts before and after catalysis are characterized by XRD, TG, DTA, IR methods through the use of elemental analysis. It revealed that TG/DTA and x-ray phase analysis data of the catalyst compound after catalysis are in line with IR spectroscopy data, complementing each other. The elemental analysis of the sulfur element in the catalyst is carried out with great accuracy. The RMB catalyst can be used for sulfur production processes, both as main catalyst and as frontal (protective) layer. Based on experimental data, the present work goes to show all these possibilities.

**Keywords:** catalyst, red mud, bentonite, sulphur dioxide, hydrogen sulfide, methane, Claus process.

**QIRMIZI ŞLAM-BENTONİT ƏSASINDA HAZIRLANMIŞ KATALİZATORUN  
KOMPONENTLƏRİNƏ REAKSİYON KÜKÜRD TƏRKİBLİ QAZVARI MÜHİTİNİN  
TƏSİRİNİN FİZİKİ METODLARI İLƏ TƏDQIQI**

*S.T.Jəfərova, Y.B.Gəhrəmanova, A.I.Ağayev, M.M.Ahmədov*

*AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu  
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: [rsevil7@gmail.com](mailto:rsevil7@gmail.com)*

*Qırmızı şlam-bentonit əsasında hazırlanmış katalizatorunun komponentlərinə reaksiyon kükürd tərkibli qazvari mühitinin təsirinin fiziki üsulları ilə tədqiqinin nəticələri təqdim edilmişdir. Kontaklar kataliz prosesindən əvvəl və sonra XRD, TG, DTA, IR metodları ilə xarakterizə olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, katalizdən sonra katalizatorların tərkiblərinin derivatografik və rentgen analiz nəticələri ilə IR spektroskopiyasının nəticələri uyğunluq təşkil edir və bir-birini tamamlayır. Katalizatorlarda kükürdün kəmiyyət tərkibi element analiz vasitəsi ilə yüksək dəqiqlik ilə müəyyən edilmişdir.*

**Açar sözlər:** katalizator, qırmızı şlam, bentonit, kükürd doiksid, hidrogen sulfid, metan, Klaus proses

*Поступила в редакцию 04.05.2017.*