

УДК 661.217

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ КОНВЕРТИРОВАННЫМ ГАЗОМ****М.М.Ахмедов, Н.С.Исмаилова, Н.М.Касумова, А.М.Гулиев, А.А.Агаев***e-mail:chem@science.az**Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана*

*Исследовано влияние некоторых составных частей газа восстановления – конвертированного газа ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) и восстанавливаемого сернистого газа на выход элементной серы. Установлено отрицательное влияние остаточного метана (свыше 3%), водяного пара (свыше 10%) и свободного кислорода (свыше 3%) в составе исходной газовой смеси при восстановлении диоксида серы на никель/клиноптилолитовом катализаторе. Даны рекомендации по восстановлению сернистого газа низкотемпературным каталитическим методом.*

**Ключевые слова:** *конвертированный природный газ, сернистый газ, никель/клиноптилолит, метан, катализатор.*

Исследование в области восстановления диоксидом серы показывают, что наибольшее практическое значение приобретают газообразные восстановители [1–4], среди которых наиболее дешевым является природный газ.

Установлено, что при применении природного газа в качестве восстановителя, состоящего в основном из метана, сначала протекает процесс конверсии или термического распада метана, а затем уже продукты конверсии ( $\text{H}_2+\text{CO}$ ) проявляют восстанавливающее действие. В связи с этим следует отметить, что природный газ сам по себе является инертным восстановителем. Ввиду этого восстановление диоксида серы природным газом требует высоких температур (порядка  $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ ), что необходимо для процессов конверсии газа или для его термического распада. При этом для автотермичности процесса приходится часть газа сжигать для получения тепла, что сопряжено с введением в восстановитель продуктов сгорания, в зависимости от чего процесс восстановления осложняется.

С другой стороны, известно, что восстановление диоксида серы водородом с применением соответствующего катализатора может быть проведено при значи-

тельно более низких температурах (порядка  $300\text{--}600^\circ\text{C}$ ) [5].

Также известно, что каталитическая конверсия природного газа производится при температуре  $850\text{--}900^\circ\text{C}$  [6, 7].

Принимая во внимание сказанное, следует проводить восстановление диоксида серы не сырым, а предварительно конвертированным природным газом.

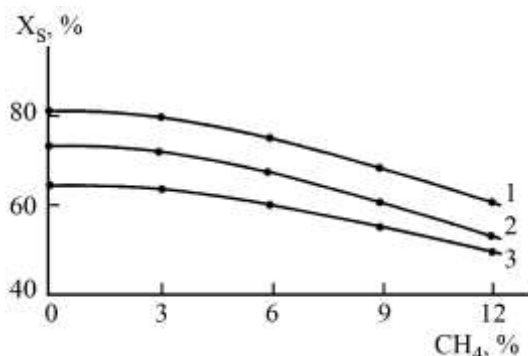
Вопрос восстановления диоксида серы до элементарной серы с применением конвертированного газа без добавок (т.е. состоящего из водорода и окиси углерода, полученного при конверсии метана с водяным паром) освещен в ряде работ [8].

Следует, однако, отметить, что в зависимости от условий проведения конверсии природного газа (особенно в промышленных условиях) в составе полученных продуктов, помимо водорода и окиси углерода, также могут содержаться различные количества остаточного метана, двуокиси углерода и водяного пара [6].

Исходя из этого, в настоящей работе нами рассматривается влияние различных составных частей конвертированного и восстанавливаемого сернистого газа на выход целевого продукта – серы.

Вначале изучено влияние остаточного метана (от 3 до 12%) в составе конвертированного газа на выход серы в процессе восстановления диоксида серы. В этих ис-

следованиях конвертированный газ вместе с метаном составлял эквивалентное количество, необходимое для восстановления диоксида серы (рис. 1)



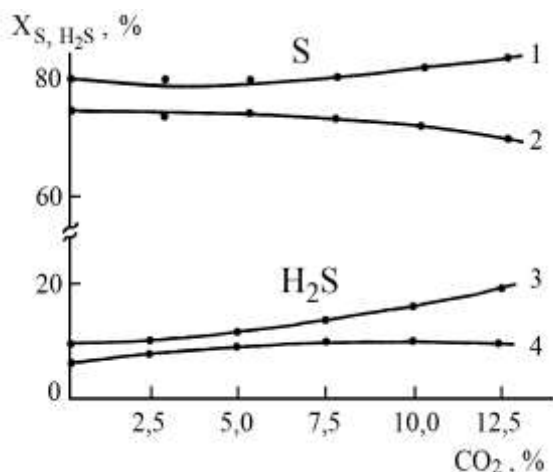
**Рис. 1.** Зависимость выхода серы ( $X_s$ , %) от количества остаточного метана ( $CH_4$ , %) в составе конвертированного газа: 1 – 400, 2 – 500, 3 – 600°C

Из кривых рис. 1 видно, что в интервале температур 400–500°C выход серы понижается в среднем на 15–20%, т.е. метан в данном случае не участвует в восстановлении и является разбавителем газавосстановителя.

Таким образом, при низких температурах (300–500°C) остаточный метан следует считать разбавителем газавосстанови-

теля и не принимать его в расчет в качестве восстановителя.

Далее изучалось влияние диоксида углерода в составе конвертированного газа на процесс восстановления диоксида серы. При исследовании применялся конвертированный газ, имеющий в составе до 12,5% диоксида углерода.



**Рис. 2.** Зависимость выхода серы и сероводорода ( $X_{s, H_2S}$ , %) от количества диоксида углерода ( $CO_2$ , %) в составе конвертированного газа: 1,4 – 350, 2,3 – 400°C.

Как видно из кривых, приведенных на рис.2, при температуре 350–400°C с применением конвертированного газа, не содержащего диоксид углерода, выход серы получается соответственно указанным температурам и составляет 80 и 76%. Содержание в конвертированном газе до 5% диоксида углерода и соответствующее этому количество водорода на выход серы заметного влияния не оказывает. Увеличение количества диоксида углерода до 12,5% приводит к повышению выхода серы на 5–6

% при 350°C (за счет повышения количества водорода), а при 400°C наблюдается незначительное понижение выхода серы.

Как следует из рис. 2, в данных процессах количество сероводорода при температуре 400°C повышается от 12 до 20%, а при температуре 350°C изменяется от 7 до 13%.

Паровую конверсию природного газа в промышленных условиях проводят с 2–5 кратным избытком водяного пара, в связи с чем в составе полученного конвертиро-

ванного газа содержатся не прореагировавшие водяные пары, которые могут оказать влияние на процесс восстановления диоксида серы. Исходя из этого, нами изучалось влияние различных количеств водяных паров в составе конвертированного га-

за на процесс восстановления диоксида серы.

Содержание пара, вводимого в процесс, изменялось от 5 до 20% по отношению к восстановительному газу.

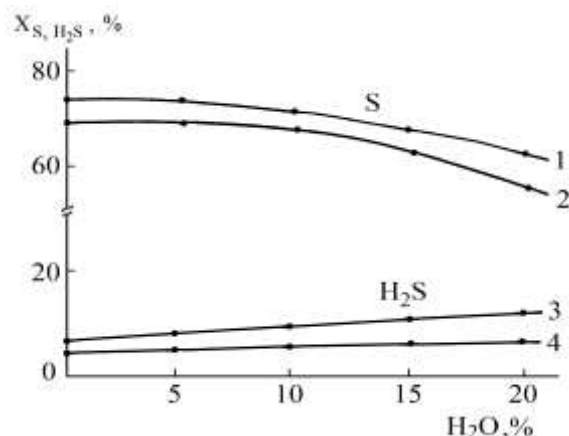


Рис. 3. Зависимость выхода серы и сероводорода ( $X_{S, H_2S}$ , %) от количества водяного пара в составе конвертированного газа: 2,4 – 350, 1,3 – 400<sup>0</sup>С.

Как видно из кривых рис. 3, при температурах 350–400<sup>0</sup>С водяной пар оказывает отрицательное влияние на процесс восстановления (при 400<sup>0</sup>С при содержании его в конвертированном газе выше 10%), при этом выход серы понижается, а сероводорода – повышается. Поэтому конвертированный газ, содержащий до 10% водяного пара, можно без предварительной конденсации подавать на процесс восстановления "сухого" сернистого газа, что, несо-

мненно, имеет большое значение с экономической точки зрения.

Реальные газы пирометаллургических процессов (в частности, газы автогенных плавков) наряду с диоксидом серы, как правило, содержат различные количества кислорода, водяного пара, азота и др. Отношение O<sub>2</sub>:SO<sub>2</sub> в составе газа в зависимости от метода обжига сульфидных руд колеблется в пределах 0.1–0.9 (таблица).

Состав сернистого газа печей автогенных плавков\*

Наименование агрегата или способа, производящего газ	Содержание, об.%				Отношение O <sub>2</sub> : SO <sub>2</sub>
	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	
Печь с кипящим слоем (КС)	10–12	9–11	5–6	72–75	0.9
Кислородно-факельная плавка (КФП)	38–67	2.0–10	3.0–4.6	35–39	0.1
Взвешенная плавка (ВП)	14–16	3–6	4–6.0	74–77	0.3
Плавка в жидкой ванне (ПЖВ)	15–20	1–5	25–30	50–54	0.2

\*В связи с интенсификацией металлургических процессов состав газа по содержанию SO<sub>2</sub> может изменяться.

Наибольшее количество кислорода имеется в составе газов печей кипящего слоя (КС), а наименьшее – в реальных обжиговых газах кислородно-факельной плавки. Данное соотношение по мере про-

хождения систем охлаждения, обеспыливания, вследствие подсоса воздуха, из-за негерметичности их может изменяться в сторону уменьшения содержания диоксида серы и повышения количества кислорода.

Одним из прогрессивных видов автогенных процессов, широко внедряемых в последнее время на предприятиях цветной металлургии, является плавка в жидкой ванне (ПЖВ).

Как следует из данных таблиц, отходящие газы печей характеризуются высоким содержанием водяного пара, вследствие поступления в плавку шихты с относительно высокой влажностью.

Ниже приведены результаты исследований по восстановлению диоксида серы конвертированным газом в присутствии кислорода. Влияние водяного пара было изучено ранее.

Зависимость выхода серы и сероводорода от содержания кислорода в исходной смеси при температурах 350 и 400<sup>0</sup>С и объемной скорости газовой смеси 1000 ч<sup>-1</sup> показана в виде кривых на рис. 4. Как видно из этих кривых, при содержании кислорода в исходной смеси порядка 3% или O<sub>2</sub>:SO<sub>2</sub>=0.15 при обеих температурах выход

серы остается почти неизменным. Повышение содержания кислорода в исходной газовой фазе до 8% приводит к резкому снижению выхода серы, что, по-видимому, обусловлено конкуренцией диоксида серы и кислорода за активные центры, в результате вытеснения кислородом диоксида серы с поверхности контакта. Из рис. 4 также следует, что при температуре 400<sup>0</sup>С с увеличением содержания кислорода в исходной газовой фазе существенно изменяется селективность процесса в сторону понижения выхода серы и повышения количества сероводорода в конечных продуктах реакции. Последнее явление можно объяснить высокой скоростью взаимодействия кислорода с восстановительным газом на первых слоях катализатора с образованием СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О и взаимодействием водяного пара с полученной серой по реакции:

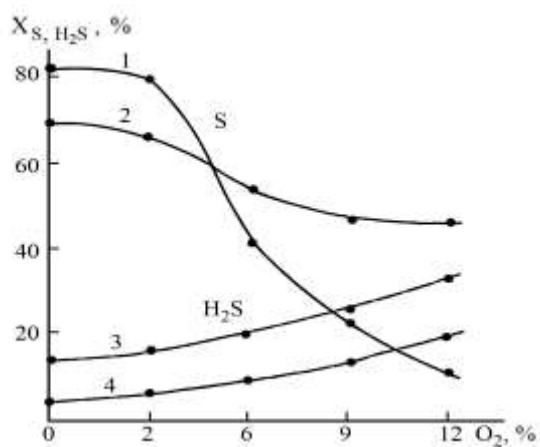
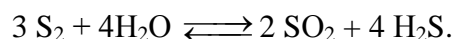


Рис. 4. Зависимость выхода серы и сероводорода ( $X_{S, H_2S}$ , %) от содержания кислорода ( $C_{O_2}$ , %) в исходной смеси: 1,4 – 350, 2,3 – 400<sup>0</sup>С. (CO+H<sub>2</sub>):SO<sub>2</sub> = 2,2; V=1000 ч<sup>-1</sup>; C<sub>SO<sub>2</sub></sub>= 20%.

Таким образом, результаты исследований по восстановлению кислородсодержащего газа конвертированным газом показали, что в присутствии свободного кислорода (O<sub>2</sub>:SO<sub>2</sub>=0,15), по сравнению с газом, не содержащим кислорода, оптимальная температура процесса сдвигается на 100<sup>0</sup>С выше, что приводит к заметному понижению выхода серы (на 10–15%) и повышению количества сероводорода в конечных продуктах реакции. Также выявлено, что в

присутствии кислорода активность катализатора нестабильна (она падает через небольшой промежуток времени).

Принимая во внимание вышеуказанное, а также тот факт, что процесс восстановления диоксида серы конвертированным газом как в присутствии кислорода, так и без него является сильно экзотермическим, то целесообразно осуществлять предварительное обескислороживание газа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ахмедов М.М., Гулиев А.И., Касумова Н.М. и др. //Химические проблемы. 2004. № 2. С. 15–18.
2. Оружейников А.И., Бербат В.Ф., Анищиц А.Г. //Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. № 6. С. 725–732.
3. Тарасов А.В., Еремин О.Г. //Цветные металлы. 2004. № 10. С. 41–43.
4. Васильев Ю.В., Илюшкин И.В., Платонов О.И. и др. //Цветная металлургия. 2005. №11. С. 14.
5. Ахмедов М.М., Рустамова С.Т., Гулиев А.И., Агаев А.М. //Хим. промышленность сегодня. 2006. № 6. С. 10–12.
6. Иоффе В.Б. Основы производства водорода. Л.: Гостоптехиздат. 1960. 429 с.
7. Справочник азотчика. М.: Химия. Т.1. 1967. 175с.
8. Ахмедов М.М., Гулиев А.И., Агаев А.М. и др. //Журн. прикл. химии. 1988. № 8. С. 1891–1894.

**KÜKÜRD 4-OKSİDİN KONVERSIYA QAZI İLƏ KATALİTİK REDUKSIYA  
PROSESİNƏ REAKSIYA MÜHİTİNİN TƏSİRİNİN TƏDQIQI**

*M.M.Əhmədov, N.S.İsmaylova, N.M.Qasımova, Ə.İ.Quliyev, A.İ.Ağayev*

*Təqdim olunan məqalədə konversiya olunmuş qazın bəzi tərkib hissələrinin ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ) və reduksiya olunacaq kükürd qazının tərkibində olan sərbəst oksigenin kükürd alınması prosesinə təsiri öyrənilmiş və müvafiq təkliflər irəli sürülmüşdür.*

**RESEARCH OF REACTION EFFECT ON CATALYTIC REDUCTION PROCESS OF  
SULPHUR DIOXIDE WITH CONVERSION GAS**

*M.M.Akhmedov, N.S.Ismaylova, N.M.Gasimova, A.N.Guliyev, A.N.Agayev*

*The article retraces the influence of converted gas containing  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  and free oxygen of reduced sulphur dioxide on obtaining of sulphur, and provides appropriate proposals were presented.*