

УДК 628.512

Є.А. Манідіна<sup>(1)</sup>, асистентВ.Г. Рижков<sup>(1)</sup> доцент, к.т.нВ.С. Манідін<sup>(2)</sup> провідний інженер

## ОЧИЩЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ГАЗІВ АГЛОМЕРАЦІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА

<sup>(1)</sup> Запорізька державна інженерна академія,<sup>(2)</sup> ПАО «Металургійний комбінат «Запоріжсталь»

Исследовано совместное влияние ионов железа (II)/(III) и ионов марганца (II) в растворе на процесс жидкофазного окисления оксида серы (IV). Установлено, что Fe-Mn растворы обладают более высокой сорбционной ёмкостью по сравнению с растворами ионов железа (II)/(III), а также меньшей чувствительностью к температуре по сравнению с растворами, содержащими ионы марганца (II). Увеличение количества оксида серы (IV), поглощенного раствором, приводит к образованию более концентрированных растворов серной кислоты, что облегчает их дальнейшую утилизацию.

Ключевые слова: агломерационное производство, технологические газы, оксид серы (IV), сорбционная емкость, ионы железа (II)/(III), ионы марганца (II)

Досліджено сумісний вплив іонів заліза (II)/(III) та іонів марганцю (II) в розчині на процес рідинофазного окиснення оксиду сірки (IV). Встановлено, що Fe-Mn розчини володіють більш високою сорбційною ємністю порівняно з розчинами іонів заліза (II)/(III), а також меншою чутливістю до температури порівняно з розчинами, що містять іони марганцю (II). Збільшення кількості оксиду сірки (IV), якого поглинено розчином, призводить до створення більш концентрованих розчинів сірчаної кислоти, що полегшує їх подальшу утилізацію.

Ключові слова: агломераційне виробництво, технологічні газы, оксид сірки (IV), сорбційна ємність, іони заліза (II)/(III), іони марганцю (II)

There is investigated joint influence of iron II)/(III) ions and manganese (II) ions in solution on the process of liquid-phase oxidation of sulphur (IV) oxide. It is set that Fe-Mn solutions possess a higher sorptographic capacity as compared to solutions of iron (III) ions and less sensitiveness to the temperature as compared to solutions, containing the manganese (II) ions. The increase of quantity of eaten up sulphur (IV) oxide which absorbed by solution results to formation of more concentrated solutions of sulphuric acid, that facilitates their further utilization.

Keywords: sintering production, technological gases, sulphur (IV) oxide, sorptographic capacity, iron (III) ions, manganese (II) ions

*Вступ.* Для газів, що відходять на металургійних виробництвах, характерними є високі витрати, низька концентрація токсичних газоподібних компонентів (оксидів сірки й азоту), а також наявність пилу.

Технологічні газы від спікальних машин агломераційного виробництва, мають наступний середній склад [1]: 74,45 %  $N_2$ ; 13,0 %  $O_2$ ; 6,0 %  $CO_2$ ; 6,0 %  $H_2O$ ; 0,40 %  $CO$ ; 0,15 %  $SO_2$ ; пил – решта (57,50...62,34 %  $Fe_2O_3$ ; 9,50...17,95 %  $CaO$ ; 7,72...11,41 %  $SiO_2$ ; 4,16...14,54 %  $FeO$ ; 1,19...1,38 %  $Al_2O_3$ ; 0,98...1,41 %  $MgO$ ; 0,023...0,031 %  $P$ ; 0,07...0,09 %  $MnO$ ; 0,17...0,42 %  $C$ ; 0,024...0,025 %  $Zn$ ).

*Стан питання.* Аналіз методів очищення газів, що відходять, від оксиду сірки (IV) показав, що до теперішнього часу не розроблено економічно вигідних методів десульфурзації низькоконцентрованих сірчистих газів.

Теоретичними дослідженнями виявлено, що найбільш ефективними є методи абсорбції з одночасним рідинофазним окисненням оксиду сір-

ки (IV) киснем повітря за присутності сполучень перехідних металів.

У роботах [2-10] досліджено процес окислення оксиду сірки (IV) у водних розчинах солей перехідних металів. Було встановлено, що за зниженням каталітичної активності такі метали (у діапазоні рН = 3,5...6,0) можна розташувати у наступний ряд:  $Fe(III) - Mn(II) - Cr(III) - V(V)$ . На швидкість окислення оксиду сірки (IV) у розчині солей заліза (II) і (III) суттєво впливає рН розчину та за рН = 1,6...2,8 цей процес припиняється [9,10]. У роботі [11] вказано на наявність негативного впливу температури на процес рідинофазного окислення оксиду сірки (IV) киснем повітря у присутності іонів марганцю (II).

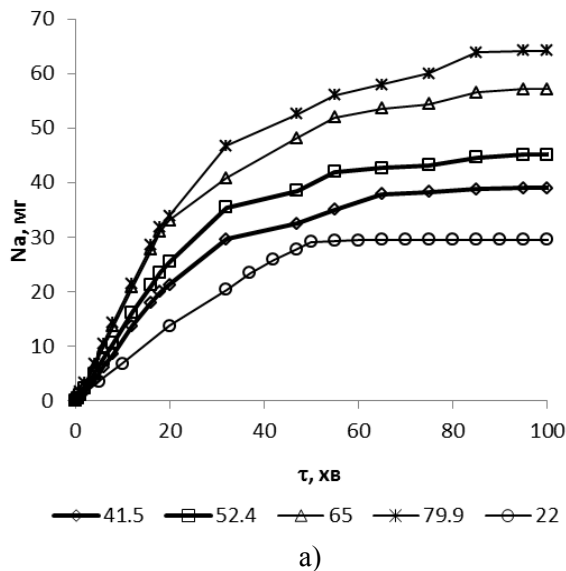
*Постановка завдання.* Метою роботи є дослідження спільного впливу іонів заліза (II) і (III) та іонів марганцю (II) у розчині на процес рідинофазного окислення оксиду сірки (IV).

*Методики дослідження.* Як початкові реагенти використовували електрохімічно оброблені розчини хлориду натрію, що містять сполучення заліза (II) і (III), розчини солей марганцю

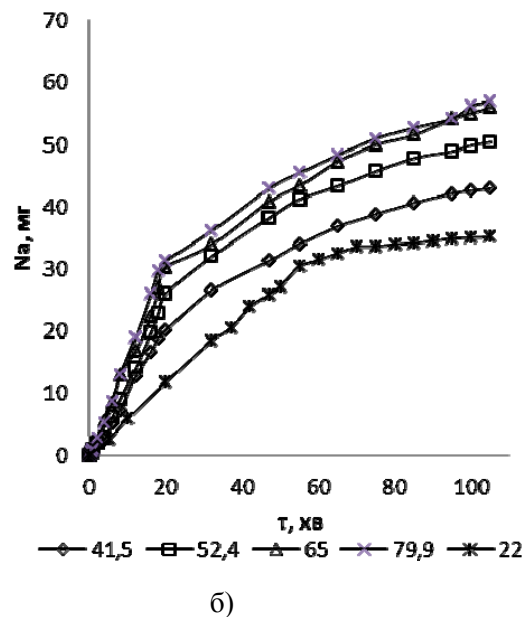
(II), газоповітряну суміш з оксидом сірки (IV). Електрохімічно оброблені розчини хлориду натрію одержували у бездіафрагменому електролізері із залізними електродами за наступних умов: напруга на електродах (12...24) В, сила струму (0,5...2,5) А, початкова концентрація хлориду натрію 0,01...0,10 г/л, хлорид натрію марки «х.ч». Сумарна початкова концентрація іонів заліза (II) та (III) у розчині складає 18,0 г/м<sup>3</sup>, а концентрація іонів марганцю (II) у поглиняльній розчині – 6...18 г/м<sup>3</sup>.

Оксид сірки (IV) одержували розкладанням сульфиту натрію концентрованою сірчаною кислотою. Його початкова концентрація у повітрі складає 1,89...1,88 г/м<sup>3</sup>. Поглинання оксиду сірки (IV) виконували в аспіраторі з пористою перегородкою під час барботажу газоповітряної суміші, витрата якої складає 1,0 л/хв., а температура газоповітряної суміші – 22...80 °С.

Концентрацію іонів заліза у розчині визначали фотоколориметричним методом із сульфосаліциловою кислотою [12], а концентрацію оксиду сірки (IV) у газовій суміші та розчинах визначали турбодиметричним методом з гліколевим реагентом. Для аналізу використовували електрофотоколориметр КФК-03.



*Результати дослідження та їх обговорення*  
Для визначення спільного впливу іонів заліза і марганцю на процес поглинання одержували залежності концентрації оксиду сірки (IV), що абсорбували, у поглиначі від тривалості поглинання для різних початкових концентрацій іонів металу у розчині за різним рівнем температури (на рис. 1 наведено приклади залежностей для температури 22...80 °С за концентрації оксиду сірки (IV) у газі 1,88 г/м<sup>3</sup>). Підвищення температури газоповітряної суміші в досліджуваному діапазоні супроводжується збільшенням кількості поглиненого оксиду сірки (IV) для всіх розчинів. Збільшення поглинальної місткості розчину з підвищенням температури вказує на протікання хімічних реакцій у реакційному об'ємі [9,10]. За температури суміші більше ніж 65 °С має місце істотніше зростання поглинальної місткості розчину, що містить іони заліза (II)/(III), [ $C_{Fe-заг} = 18$  мг/л] (рис. 1,а). Для розчинів, що містять іони Mn (II) [ $C_{Mn(II)} = 18$  мг/л], за температури суміші більше ніж 52 °С не спостерігається значно підвищення поглинальної місткості розчину (рис. 1,б).



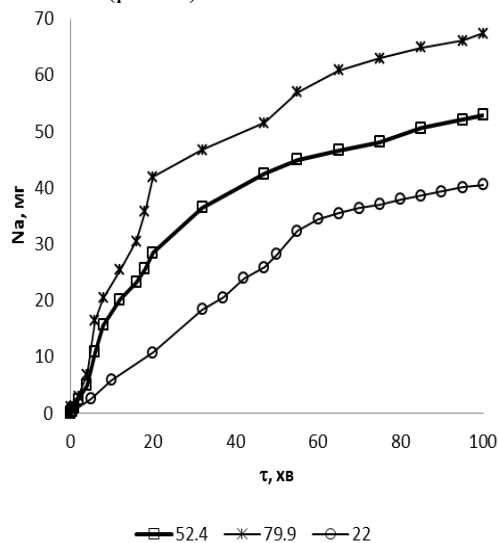
**Рисунок 1** – Кінетичні криві процесу поглинання оксиду сірки (IV) різними поглиначами за різної температури,  $C_{SO_2} = 1,80$  г/м<sup>3</sup>: а) у розчині солей заліза (III),  $C_{Fe-заг} = 18$  г/м<sup>3</sup>; б) у розчині солей Mn (II),  $C_{Mn(II)} = 18$  г/м<sup>3</sup>

В свою чергу, під час додавання іонів заліза (III) і іонів Mn ( $C_{Fe-заг} = 12,0$  г/м<sup>3</sup> і  $C_{Mn(II)} = 6,0$  г/м<sup>3</sup>) до розчину зафіксували суттєве підвищення поглинальної місткості розчину і за температури вище ніж 52 °С (рис. 2). Ця обставина свідчить про перевищення значенням швидкості каталітичного окислення оксиду сірки (IV) вели-

чини зниження швидкості фізичного розчинення оксиду сірки (IV) та кисню у поглиначі.

Криві залежності швидкості реакції від тривалості поглинання (рис. 3) вказують на плавніше зниження швидкості окислення оксиду сірки (IV) за спільної присутності у розчині іонів залі-

за (III) та марганцю (II) порівняно з розчинами солей заліза (рис. 3).

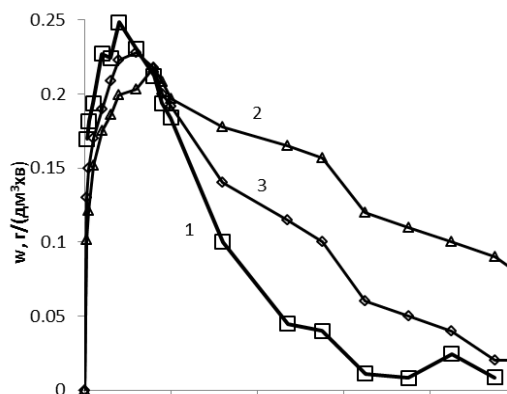


**Рисунок 2** – Кінетичні криві процесу поглинання оксиду сірки (IV) за різної температури у діапазоні 22...80 °С : розчин солей заліза (III) і солей  $Mn(II)$   $C_{Fe-заг} = 12,0 \text{ г/м}^3$  і  $C_{Mn(II)} = 6,0 \text{ г/м}^3$ ;  $C_{SO_2} = 1,80 \text{ г/м}^3$

Таке плавне зниження швидкості окислення оксиду сірки (IV) і зумовило збільшення поглинальної місткості  $Fe-Mn$  розчину порівняно з розчинами, що містять тільки іони заліза (III) або марганцю (рис. 2).

Найімовірніше, такий характер протікання процесу окислення оксиду сірки (IV)  $Fe-Mn$  розчинами дозволить збільшити кратність використання поглиначів. В той же час, збільшення кількості поглиненого оксиду сірки (IV) розчином призводить до утворення більш концентрованих

розчинів сірчаної кислоти, що полегшує їх подальшу утилізацію.



1 –  $C_{Fe-заг} = 18,0 \text{ мг/л}$ ; 2 -  $C_{Mn(II)} = 18,0 \text{ мг/л}$ ; 3 –  $C_{Fe-заг} = 12,0 \text{ мг/л}$  і  $C_{Mn(II)} = 6,0 \text{ мг/л}$

**Рисунок 3** – Залежність швидкості поглинання оксиду сірки (IV) від тривалості поглинання за різної початкової концентрації оксиду сірки (IV) у повітрі,  $\text{г/м}^3$  :  $C_{(Fe)} = 18,0 \text{ г/м}^3$ ;  $t = 52,4 \text{ }^\circ\text{C}$

**Висновок.** Досліджено спільний вплив іонів заліза (III) і іонів марганцю (II) у розчині на процес рідинофазного окислення оксиду сірки (IV) [13]. Встановлено, що  $Fe-Mn$  розчини мають вищу сорбційну місткість порівняно з розчинами іонів заліза (III) та меншою чутливістю до температури порівняно з розчинами, що містять іони марганцю (II). Використання таких розчинів є перспективним і потрібне виконання подальших досліджень щодо визначення основних термодинамічних і кінетичних характеристик процесу.

### Бібліографічний список

1. **Старк, С. Б.** Газоочистные аппараты и установки в металлургическом производстве [Текст] : учебник; С. Б. Старк. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1990. – 400 с. – Библиогр.: с. 398. – 6000 экз. – ISBN 5-229-00464-9.
2. **Wilkosz, I.** Sulphur (IV) oxidation catalyzed by iron (III) ions under conditions representative for atmospheric waters [Text] / I. Wilkosz, D. Smalcerz // Architecture civil engineering environment. – 2011. – No. 2. – P. 115-118. – Bibliog.: p. 117-118.
3. **Wilkosz, I.** Effect of Chromium(III) on the Sulphur(IV) Oxidation Catalysed by Manganese(II) under Conditions Representative for Atmospheric Waters [Text] / I. Wilkosz // International Journal of Research in Chemistry and Environment. – 2015. – Vol. 5 Issue 3(18–23). – P. 18-23. – Bibliog.: p. 117-118.
4. **Wilkosz, I.** Mn(II)-catalysed S(IV) oxidation and its inhibition by acetic acid in acidic aqueous solutions [Text] / I. Wilkosz, A. Mainka // Journal of Atmospheric Chemistry. – 2008. – Vol. 60, No. 1. – P. 1-17. – Bibliog.: p. 16-17.
5. **Brandt, C.** Short communication role of chromium and vanadium in the atmospheric oxidation of sulfur (IV) [Text] / C. Brandt, L.I. Elding // Atmospheric Environment. – 1998. – Vol. 32, No. 4. – P. 797-800. – Bibliog.: p. 800.
6. **Beukes, J. P.** The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater [Text] / J. P. Beukes, J. J. Pienaar, G. Lachmann, E. W. Giesecke // Water SA. – 1999. – Vol. 25, No. 3. – P. 363-370. – Bibliog.: p. 369-370.
7. **Zhang, W.** Iron (II) oxidation by  $SO_2/O_2$  in acidic media. Part II. [Text] / W. Zhang, D. Muir, P. Singh // Effect of copper «Hydrometallurgy». – 2000. – Vol. 58. – P. 117-125. – Bibliog.: p. 124-125.

8. Пат. 53140 Україна, МПК В01D 53/32 (2009). Спосіб очищення газів від діоксиду сірки. / Г. Б. Кожемякін, Р. В. Смотраєв, В. Р. Румянцев, Є. А. Манідіна – № u201003617; заявл. 29.03.2010; опубл. 27.09.2010, Бюл. № 18/2010.
9. Смотраєв, Р. В. Определение кинетических характеристик процесса абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным поглотительным раствором [Текст] / Р. В. Смотраєв, Є. А. Манідіна // Праці Одеського політехнічного університету. – 2013. – Вип. 3(42). – С. 222-226. – Библиогр.: с. 226.
10. Смотраєв, Р. В. Исследование термодинамического равновесия процесса абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным поглотительным раствором [Текст] / Р. В. Смотраєв, Є. А. Манідіна / Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 2. – С.17-20. – Библиогр.: с. 20.
11. Розенкноп, З. П. Извлечение двуокиси серы из газов [Текст] / З. П. Розенкноп – Л. : Госнаучтехиздат, 1952. – 213 с. – Библиогр.: с.185-192. – 4000 экз.
12. Методика фотометричного визначення заліза (III) та заліза (II) з сульфосаліциловою кислотою в стічних водах [Текст]: КНД 211. 1.4.040-95. – [Чинний від 01.07.95]. – Київ : Мінекобезпека України, 1995. – 12 с. – Керівний нормативний документ.
13. Пат. 76278 Україна, МПК В01D 53/32 (2006.01). Спосіб каталітичної очистки газів від діоксиду сірки [Текст] / Є. А. Манідіна. – № 201208060; заявл. 02.07.2012; опубл. 25.12.2012, Бюл. № 24/2012.

Стаття надійшла до редакції 26.03.2016 р.  
Рецензент, проф. Г.Б. Кожемякін

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука  
<http://www.zgia.zp.ua>