

## К ВОПРОСУ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ТЭС И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ SO<sub>2</sub>: РЕГЕНЕРАЦИЯ КАРБОНАТНО-СУЛЬФАТНОГО РАСПЛАВА ПРИРОДНЫМ ГАЗОМ

Досмухамедов Н.К.,<sup>1</sup> Егизеков М.Г.,<sup>1</sup> Жолдасбай Е.Е.,<sup>1</sup>

Курмансейтов М.Б.,<sup>1</sup> Аргын А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Satbayev University, Алматы, Казахстан

**Аннотация.** В настоящей работе предложена общая концепция построения технологии очистки отходящих газов ТЭС и металлургических предприятий от SO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>. Показана принципиальная возможность проведения процесса регенерации карбонатно-сульфатного расплава природным газом. На основании экспериментальных опытов установлено, что процесс регенерации карбонатно-сульфатного расплава природным газом обеспечивает высокие скорости восстановления сульфатов и достижение максимального до 99 % извлечения серы из расплава в виде H<sub>2</sub>S.

Установлено, что удаление серы из карбонатно-сульфатного расплава путем барботирования природным газом может быть осуществлено в диапазоне рабочих температур абсорбционной колонны очистки отходящих газов – 500-550 °С. Показано, что процесс регенерации карбонатно-сульфатного расплава природным газом – это относительно простой одностадийный процесс, протекающий с высокой скоростью. Это позволяет интегрировать регенерационную колонну с абсорбционной колонной, где осуществляется улавливание серы из отходящих газов. Удаление серы в форме H<sub>2</sub>S обеспечивает значительную свободу выбора конечного товарного продукта: либо серная кислота (путем сухого сжигания H<sub>2</sub>S), либо элементная сера (путем процесса Клауса), которые представляют значительную коммерческую ценность.

Предложенный способ регенерации карбонатно-сульфатного расплава значительно упрощает технологию очистки отходящих газов от сернистого ангидрида карбонатным расплавом щелочных металлов и без особых материальных и энергетических затрат легко интегрируется в общую технологическую схему действующих металлургических предприятий.

**Ключевые слова:** отходящие газы, сернистый ангидрид, абсорбция, карбонатно-сульфатный расплав, регенерация, природный газ, сера.

### Введение

Сегодня основными энергетическими ресурсами в мире являются уголь (40 %), нефть (27 %) и газ (21 %). В условиях сохранения высоких нынешних темпов потребления, их запасов хватает на 270, 50 и 70 лет, соответственно [1]. Бурное развитие энергетики уси-

ливает его негативный рост на природу. Главная опасность теплоэнергетики для окружающей среды – сжигание углеродсодержащих топлив и выделение огромного количества CO<sub>2</sub>, которая способствует созданию «парникового эффекта».

По данным Межправительственной груп-

### Источник финансирования исследований

Исследование проводилось в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2020-2022 годы по приоритету «Рациональное использование природных, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технологии, безопасные изделия и конструкции» проекта № AP08856384 «Разработка новой высокотехнологичной технологии утилизации SO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> из отходящих газов ТЭС и металлургических предприятий с получением товарных продуктов».

пы экспертов по изменению климата, чтобы сдержать рост глобальных температур на отметке ниже 1,5 градусов Цельсия в течение остальной части 21-го века, из атмосферы нужно удалить 100-1000 Гт двуокиси углерода. В настоящее время выбросы двуокиси ископаемого углерода ежегодно увеличиваются более чем на 1 %, достигнув рекордного уровня в 37 Гт двуокиси углерода в 2018 году.

Ключевую роль, эмитирующих  $\text{CO}_2$  в конкретном регионе, играют ТЭС, работающие за счет сжигания угля или газа. Актуальность решения проблемы утилизации  $\text{CO}_2$  из дымовых газов ТЭС сегодня приобретает особую остроту и требует изыскания новых технологий. Актуальность данного вопроса имеет большое значение и для предприятия цветной металлургии [2,3]. Проблема усугубляется тем, что дымовые газы ТЭС, наряду с  $\text{CO}_2$ , содержат оксиды серы, азота и летучую золу. К примеру, ТЭС на угле, вырабатывающая электроэнергию мощностью 1 ГВт, ежегодно потребляет 3 млн. тонн угля, в результате сжигания которого в окружающую среду выбрасывается 7 млн. тонн  $\text{CO}_2$ , 120 тыс. тонн  $\text{SO}_2$ , 20 тыс. тонн  $\text{NO}_x$  и 750 тыс. т золы [1, 4-8]. Это вызывает необходимость проведения предварительной очистки газов от указанных продуктов. Известные методы улавливания серы пригодны для очистки газов с содержанием  $\text{SO}_2$  более 2 % (об.). При снижении содержания  $\text{SO}_2$  нижеуказанного уровня очистка газов неэффективна [4].

Одним из эффективных технологий глубокой очистки отходящих газов от  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  и золы является способ химической абсорбции газов карбонатным расплавом щелочных металлов с дальнейшей регенерацией карбонатно-сульфатного расплава твердым углеродом [9-12]. Процесс не нашел широкого применения на практике ввиду необходимости высоких температур, коррозии реактора за счет агрессивной среды и др. Указанные недостатки были искоренены в работах авторов [13-15], где способ химической регенерации карбонатно-сульфатных расплавов предложено проводить монооксидом углерода с получением COS-газа, пригодного для производства серной кислоты и/или элементной серы.

По мнению авторов, необходимое количество монооксида углерода для регенерации легко может быть получено в условиях производственной деятельности стандартной ТЭС путем неполного сжигания угля.

Широкое применение природного газа в пирометаллургии тяжелых цветных металлов [16-18] открывает новые возможности для модернизации способа регенерации карбонатно-сульфатного расплава. Использование природного газа для регенерации карбонатно-сульфатного расплава природным газом представляется более эффективным, ввиду устранения необходимости использования дополнительного оборудования и расхода угля для получения СО. Данный подход позволяет построить общую концепцию технологии переработки отходящих газов, как для ТЭС, так и металлургических предприятий с получением товарных продуктов. Концептуальная схема технологии представлена на рисунке 1.

Предлагаемая технология переработки отходящих газов ТЭС и металлургических предприятий для утилизации  $\text{CO}_2$  предполагает на начальной стадии проведения двух, взаимосвязанных между собой процессов:

а) *химической абсорбции* – улавливания  $\text{SO}_2$  и летучей золы из отходящих газов эвтектической смесью карбонатов щелочных металлов состава, % (моль):  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 31,5;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 43,5;  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 25,0 с получением сульфатно-карбонатного расплава. Отходящие газы, после удаления серы направляются на дальнейшую очистку от  $\text{CO}_2$ ;

б) *химической регенерации* – извлечения серы из карбонатно-сульфатного расплава путем восстановления природным газом с получением товарной серной кислоты и/или элементной серы.

Процесс *химической абсорбции* отходящих газов карбонатным расплавом щелочных металлов хорошо отработан на практике и широко освещен в научной литературе [19-21]. Теория и практика процесса *химической регенерации* карбонатно-сульфатного расплава природным газом требует проведения ряда исследований.

Цель настоящей работы – исследование взаимодействия карбонатно-сульфатного рас-

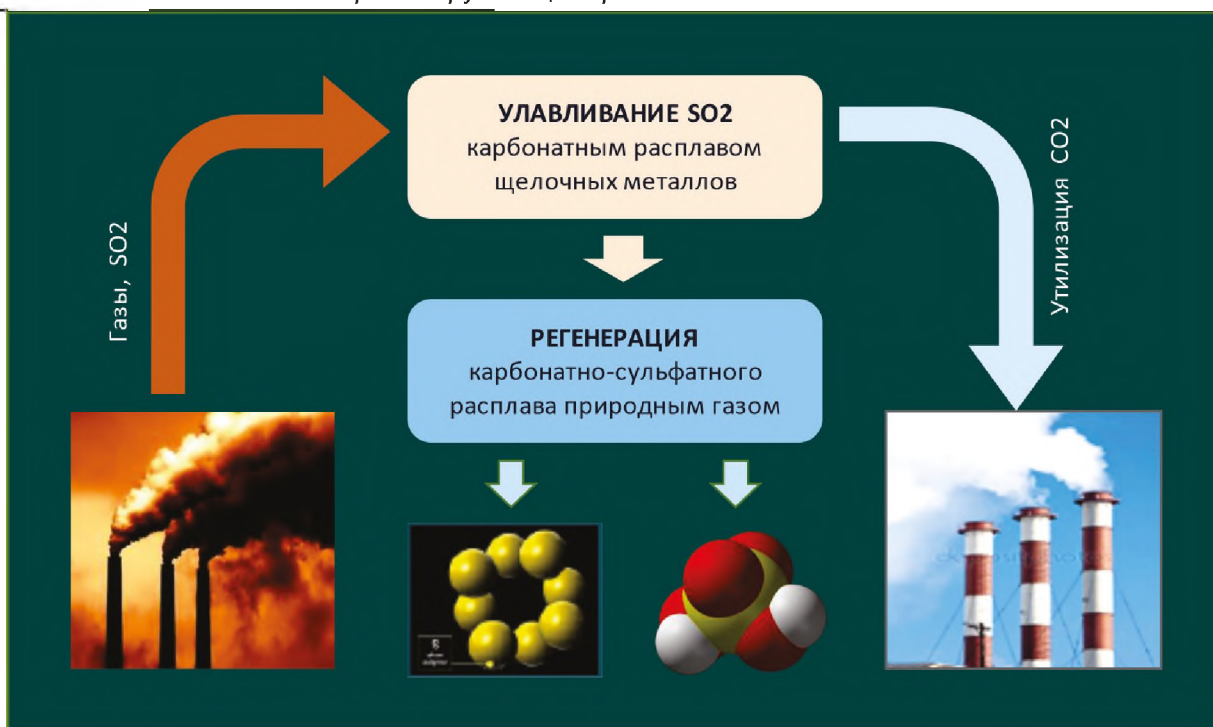


Рисунок 1 – Концептуальная схема технологии переработки отходящих газов ТЭС и металлургических предприятий с получением товарных продуктов

плава с природным газом и смесью природного газа с воздухом.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проведены с использованием карбонатно-сульфатной смеси, приготовленной путем предварительного смешивания карбонатов щелочных металлов с сульфатом калия.

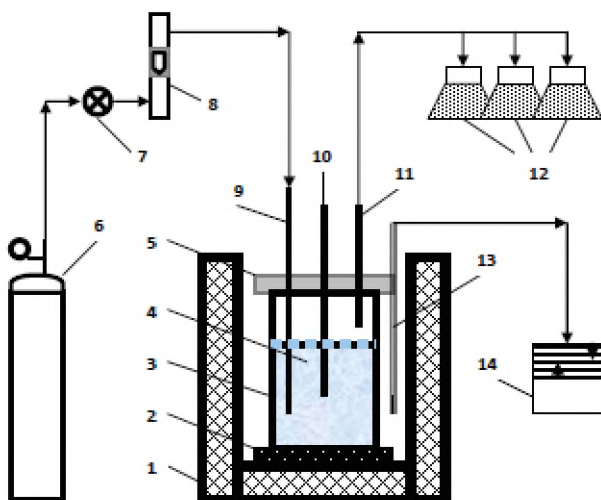
Эвтектическую смесь карбонатов щелочных металлов готовили сплавлением чистых карбонатов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  производства фирмы Aldrich, чистотой более 98,5%. После взвешивания в строго указанных количествах каждого карбоната их перемешивали и подготовленную смесь загружали в реактор, который помещали в нагревательную печь. Для получения однородного карбонатного расплава, смесь плавил в печи в течение 60 мин при температуре 550 °С. По истечении заданного времени выдержки готовую эвтектическую смесь карбонатов щелочных металлов измельчали и добавляли к нему чистый сульфат калия ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  – 99,8 %) из расчета получения расплава, содержаще-

го 5,7 % (вес.) серы. При этом содержание сульфата калия в расплаве соответствовало количеству сульфата в карбонатно-сульфатном расплаве, получаемого после абсорбции  $\text{SO}_2$  из отходящих газов эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов состава, % (моль.):  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 30,91;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 51,02;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  – 18,07.

Приготовленную смесь загружали в тигель, который помещали в нагревательную печь и выдерживали в течение 60 мин при температуре 600 °С. По истечении необходимого времени тигель вынимали из печи. После остывания тигля карбонатно-сульфатный продукт измельчали и использовали для проведения опытов. Контрольные пробы полученного продукта подвергались элементному анализу двумя независимыми способами – химическим и рентгенофлуоресцентным методами анализа.

Общая схема лабораторной установки для исследования регенерации карбонатно-сульфатного расплава путем восстановления монооксидом углерода представлена на рисунке 2.





1 – печь; 2 – подставка для реактора; 3 – реактор; 4 – расплав; 5 – съемная крышка; 6 – баллон с  $\text{CH}_4$ ; 7 – кран; 8 – реометр; 9 – продувочная трубка; 10 – пробоотборник; 11 – трубка для отходящих газов; 12 – сосуды для титрования; 13 – термopара ХА; 14 – потенциометр КСП-4.

Рисунок 2 – Схема лабораторной установки для исследования процесса регенерации карбонатно-сульфатного расплава природным газом

Реактор (3) изготовлен в виде цельносварного тигля из нержавеющей стали марки AISI 201. Высота тигля – 100 мм, диаметр – 60 мм, толщина 3 мм.

Результатами предварительных опытов установлено, что после проведения опытов стенки тигля сохранили свою толщину, а их поверхность оставалась практически без изменения (рисунок 3).



Рисунок 3 – Общий вид реактора после проведения опыта:  $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 10\text{ ч}$ .

Реактор сверху затыкался съемной крышкой (5). На крышке предусмотрены три отверстия различного диаметра. Отверстие диаметром 12 мм – для осуществления подачи природного газа в расплав через продувочные трубки, изготовленные из высокопрочной стали марки 12Х15Г9НД; центральное отверстие диаметром 20 мм – для отбора контрольных проб с помощью специального пробоотборника и третье отверстие диаметром 7 мм – для отвода отходящих газов через алундовую трубку (11).

Опыты проводились при температуре 550  $^\circ\text{C}$  с использованием нагревательной печи (1). Измерение температуры расплава во время опытов осуществляли хромель-алюмелевой термопарой (13). Контроль и регулирование температуры осуществляли при помощи вторичного прибора КСП-4 (14).

Количество исходной навески карбонатно-сульфатного расплава во всех опытах было постоянным и составляло 351,43 г. Для регенерации расплава использовали природный газ, содержащий, % (об.):  $\text{CH}_4$  – 92,6;  $\text{C}_2\text{H}_6$  – 4,07;  $\text{C}_3\text{H}_8$  – 1,07;  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  – 0,44;  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  – 0,42;  $\text{N}_2$  – 0,9.

Вес каждой отбираемой во время опытов пробы составлял ~15-16 г.

Методика проведения опытов заключалась в следующем. С началом включения печи, свободный от расплава объем тигля промывался потоком природного газа. При достижении заданной температуры опытов (823 К) опускали продувочную трубку в расплав и начинали ее продувку природным газом.

Расход природного газа во всех опытах был постоянным и составлял 0,38 л/мин. Общее время продувки расплава природным газом – 60 мин. Динамику снижения количества серы в расплаве и остаточное ее содержания в нем контролировали отбором проб через определенные промежутки времени от начала продувки расплава. Анализ проб проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра РЛП-21 [22].

Сущность и порядок проведения опытов взаимодействия карбонатно-сульфатного расплава смесью природного газа с воздухом аналогичны порядку, описанному выше. Особен-

ностью данной серии опытов является то, что исходный карбонатно-сульфатный расплав подвергался продувке смесью природного газа и воздуха с коэффициентом дутья равным  $\alpha = 1,9 \div 2,0$  ( $O_2/CH_4$ ). Заданное количество воздуха подавали с помощью компрессора. При этом расход природного газа оставался на том же уровне, что и при продувке расплава природным газом (0,38 л/мин), а расход воздуха составил ~0,8 л/мин.

### Обсуждение результатов

Результаты проведенных опытов представлены в табл. 1.

ства расплава после отбора пробы, показана на рисунке 4.

Видно, что при продувке карбонатно-сульфатного расплава смесью природного газа с воздухом, снижение количества серы в расплаве, при одном и то же промежутке времени (общая продолжительность продувки 15 мин), происходит намного быстрее, чем при продувке расплава природным газом.

Это указывает на высокие скорости протекания физико-химических процессов (восстановление сульфатов, окисление сульфидов) при регенерации карбонатно-сульфатного расплава смесью природного газа с воздухом.

Следует отметить, что при продувке рас-

Таблица 1 – Результаты опытов по регенерации карбонатно-сульфатного расплава природным газом и смесью природного газа с воздухом

| № пробы   | Время опыта, мин | Кол-во $CH_4$ , л | Кол-во воздуха, л | Содержание серы в расплаве, % масс. | Кол-во серы в расплаве, г | Извлечение серы, % |
|---|------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------------|---------------------------|--------------------|
| Регенерация расплава природным газом ( $CH_4$ ) |                  |                   |                   |                                     |                           |                    |
| 1   | -                | -                 | -                 | 5.68                                | 20.0                      | -                  |
| 2   | 5                | 1.9               | -                 | 3.94                                | 13.3                      | 33.6               |
| 3   | 10               | 3.8               | -                 | 3.20                                | 10.3                      | 48.5               |
| 4   | 20               | 7.6               | -                 | 2.35                                | 7.2                       | 63.9               |
| 5   | 35               | 13.3              | -                 | 1.44                                | 4.2                       | 79.0               |
| 6   | 45               | 17.1              | -                 | 0.20                                | 0.6                       | 97.2               |
| 7   | 60               | 22.8              | -                 | 0.002                               | 0.004                     | 99.0               |
| Регенерация расплава смесью: $CH_4$ + воздух    |                  |                   |                   |                                     |                           |                    |
| 1   | -                | -                 | -                 | 5.68                                | 20.0                      | -                  |
| 2   | 3                | 1.14              | 2.4               | 2.85                                | 9.6                       | 52.0               |
| 3   | 6                | 2.28              | 4.8               | 2.31                                | 7.4                       | 62.8               |
| 4   | 11               | 4.18              | 8.8               | 1.53                                | 4.7                       | 76.5               |
| 5   | 21               | 7.98              | 16.8              | 1.25                                | 3.6                       | 81.8               |
| 6   | 36               | 13.68             | 28.8              | 0.04                                | 0.1                       | 99.4               |
| 7   | 56               | 21.28             | 44.8              | 0.002                               | 0.004                     | 99.8               |

При продувке расплава, как природным газом, так и смесью природного газа с воздухом наблюдается резкое снижение концентрации серы в расплаве с минимизацией ее концентрации в расплаве к концу процесса регенерации. Динамика изменения количества серы в расплаве от расхода природного газа и смеси ( $CH_4+O_2$ ), полученная расчетным путем с учетом уменьшения количе-

ства расплава природным газом происходило выделение сильного запаха, характерного для  $H_2S$ . В опытах с использованием смеси природного газа с воздухом запах сероводорода отсутствовал.

На основании полученных результатов рассчитаны значения извлечения серы в газовую фазу из расплава, зависимость которой от продолжительности продувки расплава

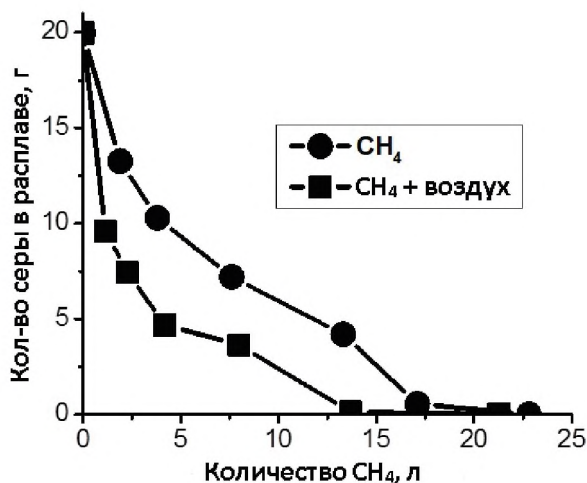


Рисунок 4 – Динамика снижения количества серы в расплаве в зависимости от расхода природного газа

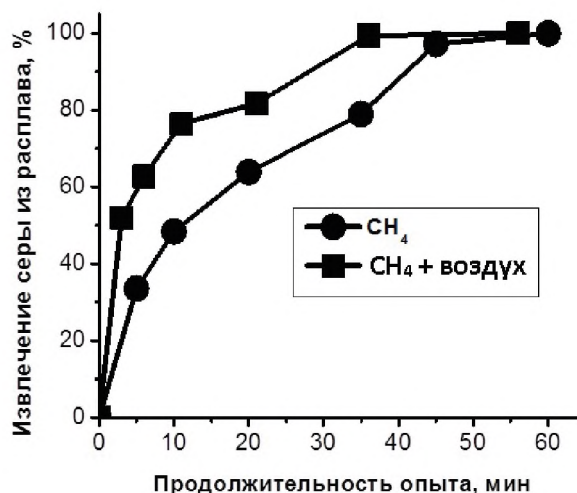
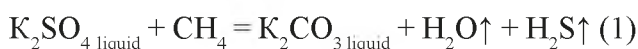


Рисунок 5 – Зависимость извлечения серы в газовую фазу от продолжительности опыта при продувке расплава природным газом и смесью природного газа с воздухом

природным газом и смесью природного газа с воздухом показаны на рисунке 5.

Количество природного газа, необходимое для полного восстановления сульфата калия (исходное количество серы в расплаве 20 г) по стехиометрии реакции:



составляет, 14 л. Фактическое количество природного газа, затраченное на восстановление карбонатно-сульфатного расплава в проведенных опытах, составило 17 л.

В опытах с продувкой расплава смесью природного газа с воздухом, количество природного газа практически полностью совпало с необходимым его количеством для полного восстановления серы из расплава, полученной по стехиометрии реакции (2):



Эффективность использования природного газа в первом случае составляет 82 %, а во втором – 100 %, что доказывает принципиальную возможность извлечения серы из карбонатно-сульфатного расплава путем его восстановления природным газом и смесью природного газа с воздухом.

#### Выводы

1. На основании экспериментальных исследований показана возможность высокоэффективного осуществления процесса хими-

ческой регенерации карбонатно-сульфатного расплава природным газом и смесью природного газа с воздухом.

2. Установлено, что восстановление сульфата из карбонатного расплава путем барботирования его природным газом может быть достигнуто в диапазоне рабочих температур скруббера очистки дымовых газов – 773-823 К.

3. Удаление серы из карбонатно-сульфатного расплава природным газом – это относительно простой одностадийный процесс, который протекает с высокой скоростью, что позволяет без особых материальных затрат интегрировать небольшой объем камеры регенерации расплава в существующие скрубберные башни.

4. Удаление серы в форме H<sub>2</sub>S обеспечивает значительную свободу выбора конечного продукта: либо серная кислота (путем сухого сжигания H<sub>2</sub>S), либо элементная сера (путем процесса Клауса), оба из которых имеют значительную коммерческую ценность.

5. Предложенный способ регенерации карбонатно-сульфатного расплава значительно упрощает технологию очистки отходящих газов от сернистого ангидрида карбонатным расплавом щелочных металлов и без особых материальных и энергетических затрат может быть успешно интегрирован в общую технологическую схему действующих металлургических предприятий.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Калыгин В. Г. Промышленная экология: учебное пособие для вузов. - М.: Академия. – 2010. – 432 с.
- 2 Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov M.B., Argyn A.A., Zheldibay M. A. Technological experiments of joint smelting of lead intermediate products, recycled materials and high-sulfur copper-zinc concentrate. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a.* – №2 (313). – 2020. – P.5-13.
- 3 Dosmukhamedov N. K., Argyn A. A., Zholdasbay E. E., Kurmanseitov M. B. Converting of copper-lead matte: loss of gold and silver with slag // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a.* – 2020. – № 3 (314). – P.5- 14.
- 4 Алиев Г.М. Техника пылеулавливания и очистки промышленных газов. - М.: Metallurgy. – 2012. –544 с.
- 5 Crundwell F.K., et al., *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals.* 2011, Oxford: Elsevier. 583.
- 6 Davenport W.G., et al., *Extractive Metallurgy of Copper.* 2002, Oxford: Pergamon. 417.
- 7 Habashi F. Copper metallurgy at the crossroads // *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy.* – 2007. – Vol.43(1). – P. 1-19.
- 8 Nolan P. Flue Gas Desulfurization Technologies for Coal-Fired Power Plants // in *Coal-Tech 2000 International Conference.* 2000. Jakarta, Indonesia.
- 9 McIlroy R.A., Atwood G.A. and Major C.J. Absorption of Sulfur-Dioxide by Molten Carbonates // *Environmental Science & Technology.* – 1973. – Vol.7(11). – P. 1022-1028.
- 10 Yosim S.J., et al., *Chemistry of Molten Carbonate Process for Sulfur Oxides Removal from Stack Gases* // *Advances in Chemistry Series.* – 1973. – Vol.127. – P. 174-182.
- 11 Moore K.A. Recovery of Sulfur Values from Molten Salt. 1973: US Patent 3867514.
- 12 Krebs T. and Nathanson G.M. Reactive collisions of sulfur dioxide with molten carbonates // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.* – 2010. – Vol.107(15). – P. 6622-6627.
- 13 Kaplan V., Wachtel E. and Lubomirsky I. Carbonate melt regeneration for efficient capture of SO<sub>2</sub> from coal combustion // *RSC Advances.* – 2013. – Vol.3(36). – P. 15842-15849.
- 14 Lubomirsky I. and Kaplan V. Apparatus and method for removing sulfur dioxide from flue gases US Patent 8852540. – 2014.
- 15 Lubomirsky I. and Kaplan V. Apparatus and method for removing sulfur dioxide from flue gases EP Patent 2723473. – 2016.
- 16 Schlesinger M.E., et al., *Extractive Metallurgy of Copper.* – 2011. Amsterdam: Elsevier.
- 17 Sinclair R.J. *The Extractive Metallurgy of Zinc* // Carlton Victoria, Australia: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. – 2005. – P. 303.
- 18 Sinclair R.J. *The Extractive Metallurgy of Lead* // Carlton Victoria, Australia: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. – 2009. – P. 311.
- 19 Kaplan V., Dosmukhamedov N., Lubomirsky I. Development of highly efficient technology of purification of SO<sub>2</sub>-containing flue gases with production of valuable secondary product // *The 40th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems.* May 31 to June 4, 2015, Clearwater, Florida, USA.
- 20 Dosmukhamedov N., Kaplan V., Wachtel E., Lubomirsky I. Carbonate melt-based flue gas desulphurization: material balance and economic advantage // *International Journal Oil, Gas and Coal Technology.* – 2018. – Vol. 18, Nos. ½. – P. 25-38.
- 21 Досмухамедов Н.К., Каплан В., Жолдасбай Е.Е., Любомирский И. Физико-химические основы технологии очистки серосодержащих отходящих газов расплавами карбонатов щелочных металлов // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* – 2015. – № 9, Ч.2. – С.255-259.
- 22 Dosmukhamedov N.K., Lezin A.N., Tokenov N.M. Ecoanalytics in mining metallurgy // *Internationaler Kongress Fachmesse EURO-ECO.* – 2012. Hannover, (Germany), 29-30 November. – P. 44-45.

## REFERENCE

- 1 Kalygin V. G. *Promyshlennaya ekologiya: uchebnoe posobie dlya vuzov.* - M.: Akademiya. – 2010. – 432 s.
- 2 Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov M.B., Argyn A.A., Zheldibay M. A. Technological experiments of joint smelting of lead intermediate products, recycled materials and high-sulfur copper-zinc concentrate. // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a.* – №2 (313). – 2020. – P.5-13.



- 3 Dosmukhamedov N. K., Argyn A. A., Zholdasbay E. E., Kurmanseitov M. B. Converting of copper-lead matte: loss of gold and silver with slag // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a*. – 2020. – № 3 (314). – P.5- 14.
- 4 Aliev G.M. *Tehnika pyleulavlivaniya i ochistki promyshlennyh gazov*. - M.: Metallurgiya. – 2012. –544 s.
- 5 Crundwell F.K., et al., *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals*. 2011, Oxford: Elsevier. 583.
- 6 Davenport W.G., et al., *Extractive Metallurgy of Copper*. 2002. Oxford: Pergamon. 417.
- 7 Habashi F. *Copper metallurgy at the crossroads // Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*. – 2007. – Vol.43(1). – P. 1-19.
- 8 Nolan P. *Flue Gas Desulfurization Technologies for Coal-Fired Power Plants // in Coal-Tech 2000 International Conference*. 2000. Jakarta, Indonesia.
- 9 Mcillroy R.A., Atwood G.A. and Major C.J. *Absorption of Sulfur-Dioxide by Molten Carbonates // Environmental Science & Technology*. – 1973. – Vol.7(11). – P. 1022-1028.
- 10 Yosim S.J., et al., *Chemistry of Molten Carbonate Process for Sulfur Oxides Removal from Stack Gases // Advances in Chemistry Series*. – 1973. – Vol.127. – P. 174-182.
- 11 Moore K.A. *Recovery of Sulfur Values from Molten Salt*. 1973: US Patent 3867514.
- 12 Krebs T. and Nathanson G.M. *Reactive collisions of sulfur dioxide with molten carbonates // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2010. – Vol.107(15). – P. 6622-6627.
- 13 Kaplan V., Wachtel E. and Lubomirsky I. *Carbonate melt regeneration for efficient capture of SO<sub>2</sub> from coal combustion // RSC Advances*. – 2013. – Vol.3(36). – P. 15842-15849.
- 14 Lubomirsky I. and Kaplan V. *Apparatus and method for removing sulfur dioxide from flue gases US Patent 8852540*. – 2014.
- 15 Lubomirsky I. and Kaplan V. *Apparatus and method for removing sulfur dioxide from flue gases EP Patent 2723473*. – 2016.
- 16 Schlesinger M.E., et al., *Extractive Metallurgy of Copper*. – 2011. Amsterdam: Elsevier.
- 17 Sinclair R.J. *The Extractive Metallurgy of Zinc // Carlton Victoria, Australia: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy*. – 2005. – P. 303.
- 18 Sinclair R.J. *The Extractive Metallurgy of Lead // Carlton Victoria, Australia: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy*. – 2009. – P. 311.
- 19 Kaplan V., Dosmukhamedov N., Lubomirsky I. *Development of highly efficient technology of purification of SO<sub>2</sub>-containing flue gases with production of valuable secondary product // The 40th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems*. May 31 to June 4, 2015, Clearwater, Florida, USA.
- 20 Dosmukhamedov N., Kaplan V., Wachtel E., Lubomirsky I. *Carbonate melt-based flue gas desulphurization: material balance and economic advantage // International Journal Oil, Gas and Coal Technology*. – 2018. – Vol. 18, Nos. ½. – P. 25-38.
- 21 Dosmukhamedov N.K., Kaplan V., Zholdasbay E.E., Lubomirski I. *Fiziko-himicheskie osnovy tehnologii ochistki serosoderzhashih othodyashih gazov rasplavami karbonatov shelochnyh metallov // Mejdunarodnyi jurnal prikladnyh i fundamentalnyh issledovaniy*. – 2015. – № 9, Ch.2. – S.255-259.
- 22 Dosmukhamedov N.K., Lezin A.N., Tokenov N.M. *Ecoanalytics in mining metallurgy // Internationaler Kongress Fachmesse EURO-ECO*. – 2012. Hannover, (Germany), 29-30 November. – P. 44-45.

**Досмұхамедов Н.К., Егизеков М.Г., Жолдасбай Е.Е., Құрмансейтов М.Б., Арғын А.Ә.  
ЖЭС ЖӘНЕ МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ КӘСІПОРЫНДАРДАН ШЫҒАТЫН ГАЗДАРДЫ SO<sub>2</sub> ТАЗАЛАУ  
МӘСЕЛЕСІНЕ: КАРБОНАТТЫ-СУЛЬФАТТЫ ЕРІТІНДІНІ ТАБИҒИ ГАЗБЕН РЕГЕНЕРАЦИЯЛАУ**

**Түйіндеме.** Бұл жұмыста ЖЭС және металлургиялық кәсіпорындардан шығатын газдардан SO<sub>2</sub> және CO<sub>2</sub> тазалау технологиясын жасақтаудың жалпы тұжырымдамасы ұсынылды. Карбонатты-сульфатты ерітіндіні табиғи газбен регенерациялау процесін жүргізудің принципіалды мүмкіндігі көрсетілді. Тәжірибелік сынамалардың нәтижесі негізінде карбонатты-сульфатты ерітіндіні табиғи газбен регенерациялау процесі кезінде сульфаттарды тотықсыздандырудың жоғары жылдамдығы және ерітіндіден күкіртті H<sub>2</sub>S түрінде максималды 99 % дейін бөліп алу орнатылды. Карбонатты-сульфатты ерітіндіні табиғи газбен барботажау арқылы күкіртті бөліп алу шығатын газдарды тазалау абсорбционды колоннасының жұмыс температуралары диапазонында – 500-550 °C іске асырылуы орнатылды. Карбонатты-сульфатты ерітіндіні табиғи газбен регенерациялау процесі – жоғары жылдамдықпен жүретін салыстырмалы қарапайым бірсатылы процесс. Бұл шығатын газдардан күкіртті ұстауды іске асыратын абсорбционды колоннаны регенерациялау колоннасымен біріктіруге мүмкіндік береді. Күкіртті H<sub>2</sub>S түрінде бөліп алу соңғы тауарлы өнім таңдауда біршама ерік береді: не



күкірт қышқылы (H<sub>2</sub>S құрғақ жағу арқылы), не элементті күкірт (Клаус процесі арқылы), олар айтарлықтай коммерциялық құндылыққа ие.

Ұсынылып отырған карбонатты-сульфатты ерітіндіні регенерациялау тәсілі шығатын газдарды күкіртті ангидридтен сілтілі металдардың карбонатты балқымасымен тазарту технологиясын айтарлықтай жеңілдетеді және ерекше материалдық және энергетикалық шығындарсыз қазіргі металлургиялық кәсіпорындардың жалпы технологиялық схемасына оңай біріктіріледі

**Түйін сөздер:** шығатын газдар, күкіртті ангидрид, абсорбциялау, карбонатты-сульфатты ерітінді, регенерациялау, табиғи газ, күкірт.

---

**Dosmukhamedov N.K., Egizekov M.G., Zholdasbay E.E., Kurmanseitov M.B., Argyn A.A.**  
**ABOUT THE ISSUE OF CLEANING EXHAUST GASES FROM TPPs**  
**AND METALLURGICAL ENTERPRISES FROM SO<sub>2</sub>: REGENERATION**  
**OF CARBONATE-SULFATE MELT WITH NATURAL GAS**

**Abstract.** General concept is proposed for a technology of purifying waste gases of TPPs and metallurgical enterprises from SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. The fundamental possibility of carrying out the process of regeneration of carbonate-sulfate melt with natural gas is shown. Based on experimental work it has been established that the process of regeneration of a carbonate-sulfate melt with natural gas provides high rates of sulfate reduction and the achievement of maximum up to 99% sulfur recovery from the melt in the form of H<sub>2</sub>S.

It has been determined that the removal of sulfur from a carbonate-sulfate melt by bubbling with natural gas can be carried out in the operating temperature range of an absorption column for purifying exhaust gases as 500-550 °C. It is shown that the process of regeneration of a carbonate-sulfate melt with natural gas is a relatively simple one-stage process that proceeds at a high rate. This allows the regeneration column to be integrated with an absorption column where sulfur is captured from the exhaust gases. The removal of sulfur in the form of H<sub>2</sub>S provides considerable range of choice in terms of the final commercial product: either sulfuric acid (by dry combustion of H<sub>2</sub>S) or elemental sulfur (by the Claus process), both have significant commercial value.

The proposed method for the regeneration of a carbonate-sulfate melt simplifies the technology of purifying waste gases from sulfur dioxide with a carbonate melt of alkali metals. Moreover, it can be easily integrated into the general technological scheme of existing metallurgical enterprises without special material and energy costs.

**Keywords:** waste gases, sulfur dioxide, absorption, carbonate-sulfate melt, regeneration, natural gas, sulfur.

---

**Сведения об авторах**

**Досмухамедов Н.К.**, т.ф.к., профессор, nurdos@bk.ru, n.dosmukhamedov@satbayev.university

**Егизеков М.Г.**, т.ф.к., басты ғылыми қызметкер, maksut.egizekov@mail.ru

**Жолдасбай Е.Е.**, PhD, жетекші ғылыми қызметкер, zhte@mail.ru

**Курмансейтов М.Б.**, PhD, аға ғылыми қызметкер, murat.kmb@mail.ru

**Аргын А.А.**, металлургия магистрі, PhD докторант, aidarargyn@gmail.com