

УДК 544.723.2

DOI: 10.15372/KhUR20150216

Синтез и исследование гранулированных железомарганцевых конкреций для очистки дымовых газов ТЭЦ от SO₂

Н. В. ШИКИНА¹, С. Р. ХАЙРУЛИН¹, В. В. КУЗНЕЦОВ¹, Н. А. РУДИНА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: shikina@catalysis.ru

²Институт углекислотной и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

Аннотация

Разработаны способы грануляции природных железомарганцевых конкреций (ЖМК) для получения адсорбентов в процессах очистки газов от диоксида серы. Гранулированные образцы, содержащие от 80 до 100 % ЖМК и связующие различной химической природы, исследованы методами тепловой десорбции Ar, низкотемпературной адсорбции N₂, ртутной порометрии, ТГА, СЭМ, определения механической прочности. Установлены зависимости физико-химических параметров образцов от химического состава и термической обработки в интервале 100–400 °С. Гранулированные образцы испытаны в процессе сорбции SO₂. Установлено, что сорбционная емкость образцов в отношении SO₂ возрастает с повышением влажности адсорбентов. Определены оптимальные составы адсорбентов, условия их термической обработки и даны рекомендации для использования разработанных адсорбентов в процессах очистки газов от диоксида серы.

Ключевые слова: SO₂-очистка, адсорбент, грануляция, связующее, сорбционная емкость, железомарганцевые конкреции

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературное факельное сжигание органических и угольных топлив для генерации тепловой и электрической энергии – основной фактор загрязнения атмосферы [1]. Диоксид серы наряду с оксидами азота является одним из наиболее токсичных компонентов дымовых газов тепловых электростанций. И его выбросы в атмосферу наносят существенный вред экологической системе Земли, будучи основной причиной кислотных дождей [2, 3]. Сорбционные процессы очистки дымовых газов ТЭЦ – одно из основных направлений снижения воздействия сопутствующих токсичных компонентов на атмосферу [4, 5]. На сегодняшний день наиболее распространены так называемые мокрые технологии очистки, заключающиеся в абсорбции диок-

сида серы дымовых газов щелочными растворами, растворами извести или известняка в адсорбционных колоннах [6–9]. Однако, несмотря на эффективность “мокрых” технологий, их использование требует решения существенных технологических и экономических проблем. Один из недостатков этих технологий заключается в необходимости охлаждения дымовых газов до 55 °С, что приводит к повышению их плотности в непосредственной близости от дымовой трубы. В результате этого возникает опасность локальных загрязнений, даже если общее количество диоксида серы, поступающее в атмосферу, снижается [10]. Кроме того, для реализации таких технологий требуются существенные капитальные вложения, сопоставимые со стоимостью основного энергогенерирующего оборудования [11].

Так называемые сухие технологии основаны на сорбции диоксида серы твердыми адсорбентами и рассматриваются как наиболее перспективные из-за возможности проведения сорбции при повышенных температурах, высокой эффективности очистки, низкой стоимости, исключении потребления воды. В результате отходы “сухой” очистки более компактны, а их утилизация менее затратна по сравнению с “мокрыми” методами [10]. К адсорбентам предъявляется ряд специфических требований, основными из которых являются высокая сорбционная емкость и низкая стоимость. Это позволяет использовать такие сорбенты без дальнейшей регенерации, что в свою очередь, обеспечивает высокие технико-экономические показатели энергогенерирующих устройств на угольном топливе [13, 14].

В связи с этим особый интерес для очистки дымовых газов от диоксида серы представляет использование недорогих и безопасных природных адсорбентов, содержащих оксидные и гидроксидные соединения металлов [15]. К числу таких сорбентов относятся руды металлов – железа и марганца [16, 17] – и природные руды железомарганцевых конкреций (ЖМК) [18]. Использование природных материалов для очистки дымовых газов в промышленных масштабах сопряжено с решением проблемы прочности таких сорбентов (с учетом высоких дебитов очищаемого газа, характерных для дымовых газов угольных ТЭЦ). Поэтому разработка упрочненных эффективных адсорбентов на основе природных руд является актуальной задачей.

Целью работы были разработка гранулированных адсорбентов на основе ЖМК, решение проблемы повышения механической прочности, отработка условий адсорбции диоксида серы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для приготовления сорбентов SO_2 использовали порошкообразный материал “Руда железомарганцевых конкреций Финского залива” (ТУ 0731-001-50855050–2005).

В качестве связующих материалов использовали гидроксид алюминия переосажденный (ТУ 48-0114-80–93), оксид магния (ТУ), метилцеллюлозу МЦ (ТУ 2231-107-57684455–2003), азотную кислоту квалификации “х. ч.” (ГОСТ 11125–84), воду дистиллированную (ГОСТ 6709–72).

Приготовление гранулированных сорбентов

Гранулированные образцы в виде цилиндров были приготовлены методом экструзии формовочных масс. Для приготовления формовочных масс порошок железомарганцевых конкреций подсушивали на воздухе до влажности 18 %, смешивали со связующим в Z-образном смесителе. Влажность формовочной массы, пригодной к формованию, составляет 40–45 %. Необходимая влажность формовочной массы достигалась добавлением влажных паст связующих, в некоторых случаях дополнительно добавлялась вода. Для формовки использовали фильеру диаметром 5 мм. Влажные гранулы разрезали на фрагменты длиной 5–7 мм, провяливали на воздухе в течение 1 сут и прокаливали при 100–400 °С в течение 4 ч. Предлагаемые подходы были ранее отработаны при синтезе носителей и катализаторов различной геометрической формы [19–23].

Гранулированные образцы на основе ЖМК получены по описанной методике и отличаются химической природой связующего и его количеством в образцах.

Образец 1 получен смешением порошка ЖМК с влажностью 18 % с пастой гидроксида алюминия, содержащей 30 % Al_2O_3 , и добавлением небольшого количества водного раствора МЦ для повышения пластичности массы и уменьшения отходов при формовании. Готовый образец содержит 80 % ЖМК и 20 % Al_2O_3 в пересчете на безводный продукт.

Образец 2 получен аналогично образцу 1, только перед смешением компонентов порошок ЖМК прокаливали при 350 °С. Готовый образец содержит 80 % ЖМК и 20 % Al_2O_3 в пересчете на безводный продукт.

Образец 3 получен смешением порошка ЖМК с влажностью 18 % с водным раствором МЦ. В этом образце МЦ является связу-

ющим. Готовый образец содержит 96 % ЖМК и 4 % МЦ в пересчете на безводный продукт.

Образец 4 получен смешением порошка ЖМК с влажностью 18 % с водным раствором HNO_3 . Соотношение ЖМК/ HNO_3 составляет 100 : 3 в пересчете на безводный продукт.

Образец 5 получен смешением порошка ЖМК с влажностью 18 % с пастой оксида магния, содержащей 50 % MgO. Готовый образец состоит из 75 % ЖМК и 25 % MgO в пересчете на безводный продукт.

Методы исследования

Измерение удельной поверхности и объема пор. Текстуальные характеристики образцов изучали методом тепловой десорбции Ar на приборе SORBI N.4.1 и низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP-2400 (Micromeritics, США) при температуре жидкого азота 77 К после предварительной тренировки образцов при 150 °С и остаточном давлении менее 0.001 мм рт. ст. Стандартную обработку проводили по методам БЭТ и Баррет – Джойнер – Халенда (ВЖН-метод), а также ртутной порометрии на приборе Micromeritics, AutoPore IV 9500, V1.09.

Измерение механической прочности. Для проведения измерений механической прочности используется прибор МП-9С, предназначенный для определения прочности пористых дисперсных тел в статических условиях. Сущность метода заключается в измерении усилия разрушения, приложенного к образующей линии каждой гранулы пробы катализатора, между двумя параллельными плоскостями. Для испытаний из пробы отбирали не менее 30 гранул. Гранулы не должны иметь видимых повреждений и дефектов формы. Гранулы однократно измеряли штангенциркулем по длине и по диаметру, высушивали при температуре (110 ± 10) °С не менее 2 ч. Высушенный образец переносили в эксикатор, где он охлаждался до комнатной температуры. Для выполнения измерений на столик прибора ставится металлический шаблон в виде пластины с цилиндрической выемкой посередине, в который кладут подготовленную гранулу, и с помощью подъемного устройства нижний столик подводят к верхней плоскос-

ти прибора. Производят равномерное нагружение гранулы до разрушения. Момент разрушения гранулы визуально фиксируют по обратному движению стрелки индикатора. Усилие, разрушающее образец, считывают по показанию индикатора в момент разрушения гранул. Прочность гранул P_i (в МПа или в $\text{кг}/(\text{см}^2 \cdot 10)$) вычисляли как отношение разрушающего усилия к площади сечения гранул по формуле $P_i = NA/S \cdot 10$, где N – показание индикатора, дел.; A – калибровочный коэффициент, равный 0.6025; S – площадь сечения испытуемой гранулы (в см^2), вычисленная по формуле $S = LD$, где L – длина цилиндрической гранулы, см; D – диаметр гранулы, см.

За результат измерения принимали среднее арифметическое значение результатов тридцати параллельных измерений.

Измерение влагоемкости. Влагоемкость является характеристикой определения объема пор образца, доступных для воды. Для определения влагоемкости по воде взвешенную навеску образца m_0 помещали в стеклянный бюкс с крышкой и заливали дистиллированной водой так, чтобы уровень воды был на 1 см выше уровня гранул. Через 30 мин воду декантировали с гранул. Гранулы помещали на пластиковое сито и обдували сжатым воздухом для удаления избытка влаги. Взвешивали пропитанный водой образец m_1 и рассчитывали влагоемкость по формуле $\text{Вл} = (m_1 - m_0)/m_0$.

Изучение термоэффектов. Изменение массы образцов в термопрограммируемых условиях определяли методом термогравиметрического анализа на приборе Netzsch STA 449С. Для проведения измерений навеску образца (100 мг) подвергали нагреву на воздухе от 22 до 900 °С со скоростью 10 °С/мин. Уменьшение массы образца вследствие процессов испарения и разложения или повышение массы вследствие процессов окисления фиксируются точными весами и отображаются на интегральной (ТГ) и дифференциальной (ДТГ) термогравиметрических кривых. Процессы разложения или окисления сопровождаются фазовыми переходами, во время которых возможны проявления эндо- или экзоэффектов, отображаемых на кривой (ДТА).

Определение насыпной плотности. Определение насыпной плотности проводили по ГОСТ 16190–70. Для определения насыпной плотности высушенный образец помещали в мерную емкость объемом в 100 см^3 и уплотняли методом утряски. Затем определяли массу образца в этом объеме. Насыпную плотность ρ , выраженную в г/см^3 , вычисляли по формуле $\rho = m/V$, где m – масса навески образца, г; V – объем навески образца, см^3 . За результат измерения принимали среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений, расхождение между которыми не превышает допустимого значения, равного 0.01 г/см^3 . Пределы допустимого значения суммарной погрешности результатов измерения составляли $\pm 0.005 \text{ г/см}^3$ при доверительной вероятности 0.95.

Исследования морфологии. Морфологические свойства образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем микроскопе JSM 6460LV (JEOL, Япония).

Исследование сорбционной емкости. Эксперименты по сорбции SO_2 проводили на лабораторной установке [24] по следующей методике. Содержащая SO_2 смесь (1 % SO_2 в воздухе) из баллона через запорный кран и блок дозирования газов БДГ-85 поступала в реактор. Навеска образца адсорбента (1.1 г для сухих образцов с влажностью 14–18 %, 1.5 г для влажных образцов с влажностью 43–50 %) фракции 0.5–1.0 мм помещалась в стеклянный реактор с внутренним диаметром 6 мм. Скорость подачи SO_2 -содержащей смеси составляла 60 мл/мин. Сорбцию SO_2 проводили при комнатной температуре, 50, 90, 150 и 350 °С.

Сорбционная емкость по SO_2 до проскока диоксида серы из реактора выражалась в граммах поглощенного SO_2 на грамм безводного адсорбента и рассчитывалась по формуле

$$\xi = \frac{VC_{\text{SO}_2} M_{\text{SO}_2} \tau_0}{22400 m_c}$$

ТАБЛИЦА 1

Структурно-механические свойства гранулированных образцов

Образцы	$T_{\text{прок}}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}}^{\text{Ar}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma} \text{ по } \text{H}_2\text{O}, \text{ см}^3/\text{г}$	$P, \text{ кг/см}^2$	
				по образующей	по торцу
ЖМК исходный	100	150	0.65	–	6.0
Образец 1					
(80 % ЖМК (25) + 20 % Al_2O_3)	100	142	0.40	12.0	47.0
	200	165	0.60	9.3	173
	300	150	0.60	9.4	17.3
	400	152	0.69	12.5	19.3
Образец 2					
(80 % ЖМК (350) + 20 % Al_2O_3)	100	113	0.62	13.0	25.0
	300	120	0.62	17.0	33.0
	400	120	0.62	24.6	45.0
Образец 3 (96 % ЖМК + 4 % МЦ)	100	130	0.47	50.0	1400
	120	123	0.53	41.0	107.6
	150	130	0.60	30.0	76.3
	200	130	0.64	8.3	20.0
	300	111	0.73	6.5	12.7
	400	147	0.85	5.8	15.0
Образец 4 (ЖМК + NO_3^-)	100	108	0.40	16.0	65.0
	400	150	0.88	3.8	11.3
Образец 5 (75 % ЖМК + 25 % MgO)	100	68	0.40	18.0	36.0

где ξ – сорбционная емкость, г $\text{SO}_2/\text{г}$ сухого адсорбента; V – скорость подачи SO_2 -содержащей смеси в реактор, $\text{см}^3/\text{мин}$; C_{SO_2} – концентрация SO_2 в смеси, об. доли; M_{SO_2} – молярная масса SO_2 , равная 64 г/моль; τ_0 – время до начала выхода SO_2 из реактора, мин; m_c – масса безводного адсорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гранулированные образцы, прокаленные в интервале температур 100–400 °С, исследованы методами определения удельной поверхности (по Ar), объема пор по воде и механической прочности. Свойства гранулированных образцов в зависимости от температуры прокаливания приведены в табл. 1. Более подробное исследование текстурных характеристик, включающих поверхность $S_{\text{мезо}}$, объем $V_{\text{мезо}}$ и средний диаметр $D_{\text{ср}}$ мезопор, выполнено методом низкотемпературной адсорбции азота для гранулированных образцов, высушенных при 100 °С (табл. 2). Распределение пор по размерам для этих же образцов приведено на рис. 1. Полученные данные сравнивались с характеристиками “чистого” ЖМК (100 °С) для оценки изменения параметров пористой структуры из-за введения связующего в исходный ЖМК при его грануляции.

По результатам исследования мезопористой структуры образцов, высушенных при 100 °С, (см. табл. 2 и рис. 1) показано, что наиболее близкими к исходному ЖМК по показателям пористой структуры (удельной поверхности, объема и диаметра мезопор) являются образцы 1 (ЖМК (25) + Al_2O_3) и 3 (ЖМК + МЦ).

ТАБЛИЦА 2

Характеристики мезопористой структуры гранулированных образцов и образца ЖМК, высушенных при 100 °С

Образцы	$S_{\text{мезо}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср}}$, Å
ЖМК	137	0.29	86
1	132	0.28	85
2	118	0.32	109
3	123	0.26	85
4	80	0.21	62
5	60	0.18	71

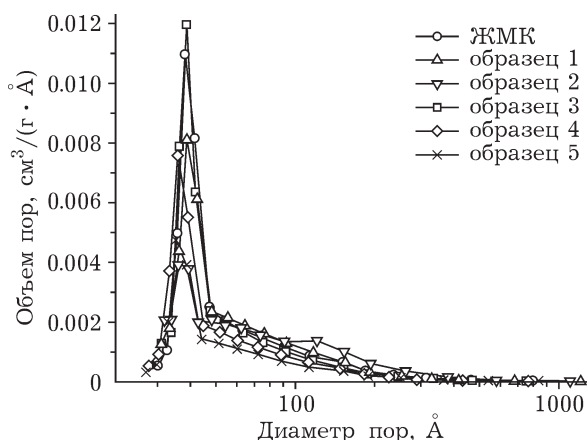


Рис. 1. Распределение мезопор по размерам в исходном ЖМК и гранулированных образцах на основе ЖМК, высушенных при 100 °С.

При использовании для грануляции прокаленного при 350 °С ЖМК, для которого установлено повышение пористых параметров при прокаливании [24], получен гранулированный образец 2 (ЖМК (350) + Al_2O_3) с большим объемом пор и большим размером пор по сравнению с другими гранулированными образцами. Образцы 4 (ЖМК + NO_3^-) и 5 (ЖМК + MgO) характеризуются наиболее тонкими порами, но по объему пор и по величине поверхности пор эти образцы уступают другим.

Исследования зависимости структурно-механических свойств образцов от термообработки показали (см. табл. 1), что при повышении температуры прокаливания на всех образцах, так же как и в случае самого ЖМК [24], наблюдается увеличение объема пор. Это связано с выгоранием органических включений и образованием пустот в теле гранулы. Можно предположить, что с формированием развитого порового пространства будет повышаться емкость сорбентов. Однако увеличение объема пор влечет за собой снижение механической прочности. Так, на образце 1 механическая прочность снижается с 47 до 19 $\text{кг}/\text{см}^2$ при повышении термообработки от 100 до 400 °С.

Этот недостаток удается частично устранить за счет модифицирования способа приготовления образца 2. Вначале исходный образец ЖМК был прокален при умеренной температуре 350 °С, при которой отжигается зна-

чительная часть органики (рис. 2, а), но еще не начинается процесс активного спекания пор. Затем к прокаленному образцу добавили связующее. При повышении температуры прокаливания гранулированного образца пористая структура практически не меняется, а прочность повышается за счет формирования оксида алюминия из гидроксида Al в компоненте связующего.

Особенно заметно изменение пористой структуры при повышении термообработки образца 3, в котором в качестве связующего использовали МЦ. В этом образце порообразование происходит не только за счет выгорания органических включений ЖМК, но и МЦ, основное количество которой выгорает при температуре 190–300 °С. Термограмма воздушно-сухого образца 3 приведена на рис. 2, б. Динамика снижения механической прочности показывает, что образец 3 значительно теряет прочность после прокаливания уже при 200 °С. Таким образом, образец 3 пригоден для использования в процессах адсорбции только до температуры, не превышающей 150 °С.

Образец 4 характеризуется хорошими прочностными показателями, но только при низкотемпературной обработке. При повышении температуры прокаливания до 400 °С азотная кислота разлагается полностью и образец теряет механическую прочность.

В результате проведенных исследований показано, что при использовании различных типов связующих при оптимальных условиях термообработки можно получить гранулированные образцы, прочность которых в 7–20 раз превышает прочность природных гранул ЖМК.

Исследование сорбционных свойств

Зависимость сорбционных свойств гранулированных образцов на основе ЖМК от их влажности исследовали на всех разработанных образцах в процессе сорбции SO_2 . Исследования проводили на образцах, высушенных при 100 °С с влажностью 10–16 % и на этих же образцах с добавлением воды до влажности 40–43 %. Результаты приведены в табл. 3.

Показано, что сорбционная емкость образцов ЖМК и образцов гранул на основе ЖМК в

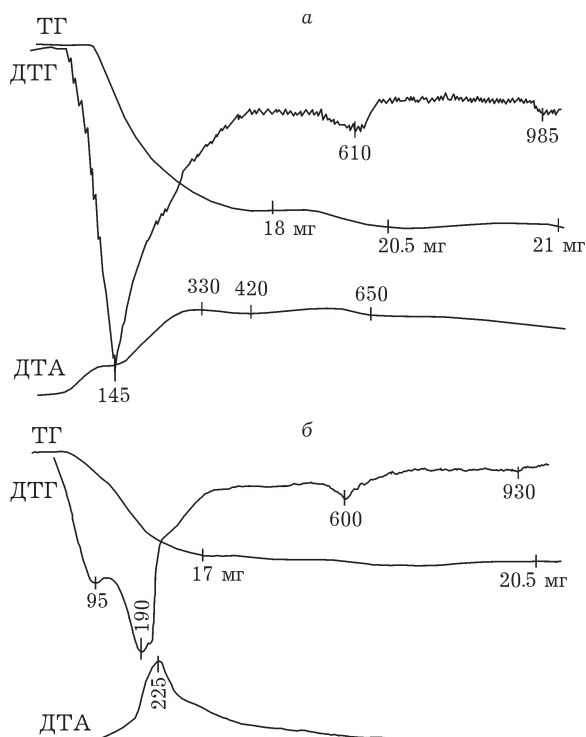


Рис. 2. Термогравиметрический анализ сухого образца ЖМК (а) и сухого гранулированного образца 3 (ЖМК + МЦ) (б).

отношении SO_2 возрастает с повышением влажности адсорбентов. При подаче сухой газовой смеси, содержащей SO_2 , на сухие адсорбенты при 25 °С емкость образцов составляет не более 0.05 г SO_2 /г безводного адсорбента.

Сорбционная емкость, измеренная до проскока SO_2 на образце увлажненного водой сухого ЖМК (до Вл = 43 %), составляет 0.21 г SO_2 /г безв. адсорбента. Принудительное увлажнение гранул образцов на основе ЖМК также приводит к повышению сорбционной емкости до 0.19–0.23 г SO_2 /г безв. адсорбента в зависимости от состава образцов (см. табл. 3). Наибольшим значением сорбционной емкости характеризуются образцы 1 и 3.

Выбор оптимальных гранулированных адсорбентов на основе ЖМК

На основании проведенных исследований по исследованию структурно-механических свойств гранулированных адсорбентов (удельная поверхность, объем мезопор, общий объем пор, механическая прочность) и показателей сорбционной емкости образцов в отношении

ТАБЛИЦА 3

Сорбционная емкость образцов ЖМК и гранулированных адсорбентов на его основе в отношении SO₂ в зависимости от химического состава и влажности адсорбентов (T сорбции составляет 25 °С)

Номер образца	Образцы	Навеска, г	τ _{сорб} , мин	Сорбционная емкость, г SO ₂ /г безв. адсорбента
1	ЖМК, 100 °С Вл = 14 %	1.1	26	0.05
	То же, 100 °С + H ₂ O Вл = 43 %	1.5	107	0.21
2	Образец 1, 100 °С Вл = 14 %	1.1	30	0.05
	Образец 1, 100 °С + H ₂ O Вл = 43 %	1.5	109	0.22
	То же, 400 °С + H ₂ O Вл = 43 %	1.5	87	0.17
3	Образец 2, 400 °С + H ₂ O Вл = 43 %	1.5	85	0.17
4	Образец 3, 100 °С Вл = 16 %	1.1	20	0.04
	То же, 100 °С + H ₂ O Вл = 42 %	1.5	117	0.23
5	Образец 4, 100 °С Вл = 16 %	1.1	13	0.024
	То же, 100 °С + H ₂ O Вл = 44 %	1.5	92	0.19
6	Образец 5, 100 °С Вл = 13 %	1.1	0	0
	То же, 100 °С + H ₂ O Вл = 42 %	1.5	105	0.2

SO₂ определены оптимальные составы образцов и условия их термической обработки, которые можно рекомендовать в качестве гранулированных адсорбентов (табл. 4). В качестве новых адсорбентов на основе ЖМК мы предлагаем образцы, в состав которых кроме ЖМК входят связующие – оксид алюминия и МЦ. Свойства этих образцов (потери массы при прокаливании, удельная поверхность, объем пор по воде, насыпная плотность, механическая прочность, устойчивость к воздействию воды, кислот и щелочей) приведены в табл. 5.

Пористая структура адсорбентов была детально изучена методами ртутной порометрии, который позволяет изучить весь диапазон пор в образце от 10 Å до 100 мкм, и сканирующей микроскопии. Распределение пор по размерам, по данным ртутной порометрии, приведено в табл. 6. Микрофотографии образцов приведены на рис. 3.

По данным исследования структурно-механических свойств гранулированных адсорбентов на основе ЖМК оптимального состава показано, что образцы, содержащие в качестве связующего оксид алюминия, Ад-

ТАБЛИЦА 4

Состав гранулированных адсорбентов и условия их приготовления

Адсорбенты	Состав	Сырье	T _{прок} , °С
1	Образец 1 (80 % ЖМК + 20 % Al ₂ O ₃)	ЖМК, воздушно-сухой	400
2	Образец 2 (80 % ЖМК + 20 % Al ₂ O ₃)	ЖМК, 350 °С	400
3	Образец 3 (96 % ЖМК + 4 % МЦ)	ЖМК, воздушно-сухой	100

ТАБЛИЦА 5

Структурно-механические свойства адсорбентов

Адсорбенты	$T_{\text{прок}},$ °C	ППП, мас. %	$S_{\text{уд}},$ м ² /г	$V_{\text{пор}}$ по воде, см ³ /г	Насыпная плотность, г/см ³	Прочность на раздавливание ^а , кг/см ²	Устойчивость к средам ^б , %		
							H ₂ O	р-р 0.1 М HCl	10 % р-р NaOH
1	400	1.0	152	0.69	0.63	13/20	100	100	100
2	400	1.0	120	0.62	0.65	25/45	100	100	100
3	100	16	130	0.47	0.64	50/140	100	100	Относительно устойчив ^в

Примечание. ППП – потери массы образцов при прокаливании в интервале температур от температур прокаливания, указанных в таблице, до 500 °С.

^аПервая цифра – механическая прочность по образующей гранул, вторая – по торцу.

^бГранулы заливали водой или растворами при соотношении т/ж = 1 : 10 и выдерживали в течение 3 ч; устойчивость определяли как отношение числа неразрушенных гранул к общему числу гранул.

^вЧерез 1 ч раствор окрашивается в светло-желтый цвет.

собент 1 и Адсорбент 2 характеризуются близкими значениями объемов пор и распределения пор по размерам. По данным СЭМ, образец Адсорбент 2 характеризуется более плотной морфологией скелетной части образца, что обуславливает повышенные прочностные качества по сравнению с Адсорбентом-1. Эти адсорбенты характеризуются близкими по величине показателями сорбционной емкости в отношении SO₂. Адсорбент 1 требует меньших материальных затрат по сравнению с Адсорбентом 2, однако в случае повышенных требований к прочностным характерис-

тикам адсорбента можно использовать метод приготовления Адсорбента 2.

Адсорбент 3, содержащий в качестве связующего 4 % метилцеллюлозы, характеризуется большим объемом тонких пор до 100 Å и меньшим объемом крупных пор с размером >1 мкм по сравнению с адсорбентами, содержащими алюмооксидное связующее. Адсорбент характеризуется высокой механической прочностью и хорошей сорбционной емкостью. Его можно использовать в процессах адсорбции при повышенных давлениях, где требуются высокие прочностные качест-

ТАБЛИЦА 6

Характеристики пористой структуры адсорбентов

Адсорбенты	$T_{\text{прок}},$ °C	$\Sigma V, \text{ см}^3/\text{г}$	Распределение пор по размерам		$D_{\text{пор}}, \text{ Å}$
1	400	0.5668	30–100 Å	10.0 %	323
			100–1000 Å	37.8 %	
			1000–10 000 Å	20.5 %	
			>1 мкм	31.7 %	
2	300	0.5511	30–100 Å	12.5 %	290
			100–1000 Å	36.0 %	
			1000–10 000 Å	19.5 %	
			>1 мкм	32.0 %	
3	100	0.4631	30–100 Å	19.7 %	219
			100–1000 Å	23.8 %	
			1000–10000 Å	45.6 %	
			>1 мкм	10.9 %	

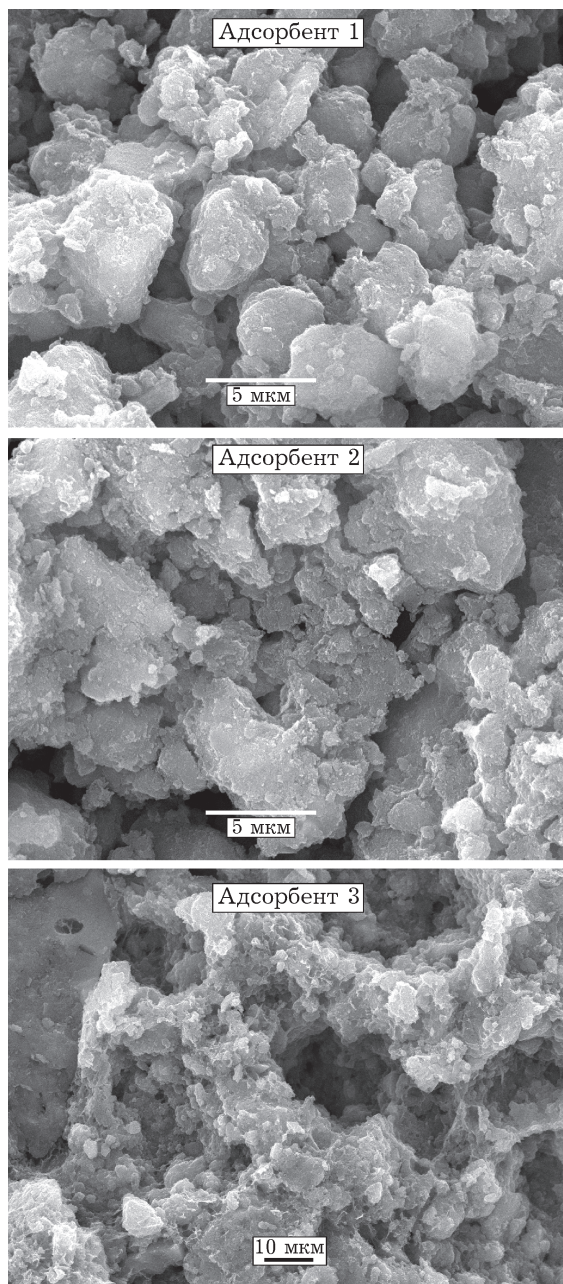


Рис. 3. СЭМ-снимки адсорбентов.

ва, при температурах, не превышающих 150 °С, так как при более высоких температурах образец резко теряет прочность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны способы грануляции природных железоманганцевых конкреций для получения адсорбентов в процессах очистки газов от диоксида серы. Исследованы физико-

химические характеристики гранулированных образцов и установлена зависимость параметров пористой структуры и механической прочности адсорбентов от химической природы связующего и температуры прокаливания.

Исследована сорбционная емкость гранулированных образцов на основе ЖМК в отношении SO_2 . Показано, что сорбционная емкость образцов ЖМК и образцов гранул на основе ЖМК в отношении SO_2 возрастает с повышением влажности адсорбентов. При подаче сухой газовой смеси, содержащей SO_2 , на сухие адсорбенты при 25 °С емкость образцов составляет не более 0.05 г SO_2 /г безв. адсорбента. Принудительное увлажнение гранул образцов на основе ЖМК также приводит к повышению сорбционной емкости до 0.19–0.23 г SO_2 /г безв. адсорбента в зависимости от состава образцов.

На основании проведенных исследований определены оптимальные составы адсорбентов и условия их термической обработки. Даны рекомендации для использования разработанных адсорбентов в различных условиях процесса сорбции SO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.583.21.0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Catal. Rev. Sci.& Eng. 1990. Vol. 32, No. 1–2. P. 51.
- 2 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Хайрулин С. Р., Кузнецов В. В. // Химия уст. разв. 1999. Т. 7, № 4. С. 375.
- 3 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Хайрулин С. Р. // Химия уст. разв. 1999. Т. 7, № 4. С. 443.
- 4 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1990. Т. XXXV, № 1. С. 43.
- 5 Scala F., Solimene R., Montagnaro F. // Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification. 2013. P. 319.
- 6 Kallinikos L. E., Farsari E. I., Spartinos D. N., Papayannakos N. G. // Fuel Process. Technol. 2010. Vol. 91, No. 12. P. 1794.
- 7 Gomez A., Fueyo N., Tomas A. // Comput. Chem. Eng. 2007. Vol. 31. P. 1419.
- 8 Gutierrez Ortiz F. J., Vidal F., Ollero P., Salvador L., Cortes V., Gimenez A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. P. 1466.
- 9 Dou B., Pan W., Jin Q., Wang W., Li Y. // Energy Convers. Manage. 2009. Vol. 50. P. 2547.
- 10 Bao J. Q., Tian R., Zhao X. X., Jia C. X. / Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering (RSETE). 2011 International Conference, IEEE Conf. Publ. 2011. P. 677–679.

- 11 Efthimiadou A., Nikolaidis I. P., Tourlidakis A. // *Appl. Therm. Eng.* 2015. Vol. 74. P. 119.
- 12 Srivastava R. K., Jozewicz W. // *J. Air Waste Manage. Assoc.* 2001. Vol. 51, No. 12. P. 1676.
- 13 Emre A. N. // *Fuel Process. Technol.* 2014. Vol. 128. P. 461.
- 14 Miller B. G. // *Clean Coal Eng. Technol.* 2011. Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier. P. 133–217.
- 15 Slimane R. B., Abbasian J. // *Fuel Process. Technol.* 2001. Vol. 70, No. 2. P. 97.
- 16 Naik P. K., Mohapatra B. K., Das S. C., Misra V. N. // *Eur. J. Mineral Proc. Environ. Protection.* 2003. Vol. 3, No. 2. P. 208.
- 17 Hai Tao Kang, Kai Lv, Shi Ling Yuan // *Appl. Clay Sci.* 2013. Vol. 72. P. 184.
- 18 Исмагилов З. Р., Шикина Н. В., Керженцев М. А., Андриевская И. П., Сазонов В. А., Коптенармусов В. Б., Смыслов А. А., Полоник А. В. // Матер. Всерос. конф. с междунар. участием “Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта” (КАТЭЖ-2007). С.-Петербург, 2007. С. 211.
- 19 Исмагилов З. Р., Шкрабина Р. А., Корябкина Н. А., Ушаков В. А. // *Кинетика и катализ.* 1996. Т. 37, № 1. С. 116.
- 20 Ismagilov Z. R., Shkrabina R. A., Koryabkina N. A., Ushakov V. A. // *Catal. Today.* 1996. Vol. 29. P. 427.
- 21 Ismagilov Z. R. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1997. Vol. 60, No. 2. P. 215.
- 22 Ismagilov Z. R., Yashnik S. A., Koptuyug I. V., Andrievskaya I. P., Matveev A. A., Moulijn J. A. // *Catal. Today.* 2005. Vol. 105, No. 3–4, P. 507.
- 23 Ismagilov Z. R., Yashnik S. A., Shikina N. V., Andrievskaya I. P., Khairulin S. R., Ushakov V. A., Ovsyanikova I. A., Moulijn J. A., Babich I. V. // *Chem. Sustain. Dev.* 2003. Vol. 11, No. 1. P. 75.
URL: <http://www.sibran.ru/en/journals/KhUR>
- 24 Шикина Н. В., Хайрулин С. Р., Кузнецов В. В., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 2. С. 199.