

УДК 544.723.2

DOI: 10.15372/KhUR20150215

## Разработка и исследование адсорбентов на основе рудных материалов для очистки дымовых газов ТЭС от диоксида серы

Н. В. ШИКИНА<sup>1</sup>, С. Р. ХАЙРУЛИН<sup>1</sup>, В. В. КУЗНЕЦОВ<sup>1</sup>, Н. А. РУДИНА<sup>1</sup>, З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия),

E-mail: shikina@catalysis.ru

<sup>2</sup>Институт углеродной и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

### Аннотация

Рассмотрены перспективы использования природного материала – железомарганцевых конкреций (ЖМК) Финского залива – в качестве адсорбента  $\text{SO}_2$ . Исходный материал в виде окатышей и порошка исследован рентгеноспектральным флуоресцентным методом, методами РФА, БЭТ, ТГА, СЭМ, определения механической прочности. Установлены зависимости физико-химических параметров материала от термической обработки в интервале 100–1000 °С. Образцы ЖМК испытаны в процессе сорбции  $\text{SO}_2$ . Установлено, что сорбционная емкость образцов ЖМК в отношении  $\text{SO}_2$  возрастает с повышением влажности адсорбентов. Показана перспективность использования образцов ЖМК с влажностью более 40 % для процессов очистки газов от диоксида серы.

**Ключевые слова:** очистка  $\text{SO}_2$ , адсорбент, сорбционная емкость, железомарганцевые конкреции, природные адсорбенты

### ВВЕДЕНИЕ

Производство электрической и тепловой энергии сопровождается крупномасштабным материальным и энергетическим обменом с окружающей средой, отрицательно воздействующим на нее, что требует принятия защитных мер.

Кардинальным путем увеличения эффективности выработки энергии с минимизацией воздействия на окружающую среду являются каталитические процессы сжигания [1–4], однако в настоящее время подавляющая часть электрической и тепловой энергии вырабатывается на традиционных ТЭС, а доминирующую роль в топливном балансе играет уголь.

Современные ТЭС и ТЭЦ мощностью 2.4 млн кВт расходуют до 20 тыс. т угля в сутки и выбрасывают в атмосферу до 680 т  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$

(данные значения приведены для процентного содержания серы в исходном топливе 1.7 %).

Одними из эффективных путей снижения содержания диоксида серы являются хемосорбционные методы очистки, позволяющие проводить полную очистку дымовых газов от диоксида серы.

Традиционно в качестве сорбентов используются материалы на основе оксидов щелочноземельных элементов – CaO и MgO [5–7], однако относительная дороговизна таких материалов стимулирует поиск альтернативных сорбционных систем.

В последние годы широко исследуются доступные природные материалы для сорбции различных загрязнителей экосистемы [8–12]. Для очистки дымовых газов от диоксида серы особый интерес представляет использование недорогих и безопасных природных сорбен-

тов, содержащих оксидные и гидроксооксидные соединения металлов. В серии работ [13–16] исследовалась адсорбция диоксида серы на недорогих сорбентах, полученных пиролизом канализационных шламов при температурах 400–900 °С. Эти сорбенты содержат 20–40 % углерода, до 3–5 % Fe, 4–5 % Ca в виде оксидов, а также оксиды других металлов – Mg, Cu, Zn, Cr, Al. Высокая удельная поверхность (до 880 м<sup>2</sup>/г) и объем пор (до 0.46 см<sup>3</sup>/г), а также присутствие в составе сорбентов оксидов металлов обеспечивают довольно высокую динамическую емкость по отношению к диоксиду серы (до 50 мг/г). При исследовании адсорбции диоксида серы (0.3 % в воздухе) при комнатной температуре показано, что увлажнение газового потока (до относительной влажности, равной 80 %) приводит к более эффективной адсорбции SO<sub>2</sub>: динамическая емкость сорбента в этих условиях примерно в два раза выше по сравнению с сухим газом [17]. Положительное влияние воды на поглощение SO<sub>2</sub> объясняют образованием поверхностных гидроксильных групп в оксидах металлов. Диоксид марганца в составе марганцевых руд и специально приготовленных адсорбентов – эффективный поглотитель диоксида серы и сероводорода [18–22]. Подробный обзор каталитических и сорбционных свойств железомарганцевых руд приведен в работе [23], в которой показана перспективность использования железомарганцевой руды для очистки газов от токсичных примесей диоксида серы, сероводорода, аммиака, ионов тяжелых металлов (Hg, Pb, Cd и др.).

Впервые способ использования марганцевой руды в качестве сорбента диоксида серы описан в американском патенте 1967 г. [24]. Показано, что руда является эффективным поглотителем SO<sub>2</sub> в составе отходящих газов котлов и печей при концентрации 0.04–1.2 % и объемной скорости 1000 ч<sup>-1</sup>, а также при очистке атмосферного воздуха от SO<sub>2</sub> при исходной концентрации 25 м. д. или H<sub>2</sub>S (10 м. д.) при объемной скорости около 10000 ч<sup>-1</sup>. При очистке газов от SO<sub>2</sub> по мере накопления сульфатов в сорбенте снижается его поглотительная активность. При поглощении более 15 мас. % SO<sub>2</sub> (по отношению к массе исходной руды) адсорбент регенерируют, удаляя накопленные сульфаты промывкой водой, и

повторно используют. При этом эффективность сорбента остается высокой в течение длительного времени. В работе [25] приводятся результаты исследований по поглощению SO<sub>2</sub> водной пульпой, содержащей 3–20 % руды. Использование водной пульпы позволяет достичь степени очистки 95–99 % и практически полной сульфатации никеля, кобальта и марганца.

Таким образом, в настоящее время в научной и патентной литературе накоплено достаточное количество материала, позволяющего оценить перспективность железомарганцевой руды в качестве сорбента SO<sub>2</sub>. В связи с этим большой интерес представляют шельфовые железомарганцевые конкреции (ЖМК), залежи которых в больших количествах обнаружены в акваториях российских морей. Рудная составляющая конкреций на 50 % объема представлена гидроксидами и оксидами Mn и Fe сложной композиции. До 90 % рудного вещества находится в рентгеноаморфном состоянии. К числу марганцевых минералов в составе конкреций относятся борнессит, бузерит, криптомелан и рентгеноаморфная масса вад-псиломеланового состава. Железистая составляющая конкреций представлена феррогидритом, гидрогетитом, лепидокрокитом [26].

Целью работы были исследование физико-химических характеристик железомарганцевых конкреций со дна Финского залива и оценка возможности их использования в качестве адсорбентов SO<sub>2</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Для приготовления сорбентов SO<sub>2</sub> использовали гранулированный и порошкообразный материал “Руда железомарганцевых конкреций Финского залива” (ТУ 0731-001-50855050–2005).

### Методы исследования

**Определение химического состава.** Исследования элементного состава образцов проводили рентгеноспектральным флуоресцент-

ным методом на анализаторе VRA-30 с Сr-анодом рентгеновской трубки. Для измерений готовили таблетки исследуемого образца с добавлением борной кислоты или целлюлозы. За результат анализа принимали среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений, расхождение между которыми не превышает значения допустимого расхождения, равного 2 %. Пределы допустимого значения относительной суммарной погрешности результатов измерения  $\pm 0.05$  % при доверительной вероятности 0.95.

**Исследования фазового состава.** Фазовый состав образцов изучали на основании анализа дифракционной картины, полученной на дифрактометре HZG-4 с монохроматизированным  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением. Наблюдаемые фазы идентифицировали в соответствии с данными рентгенографической картотеки JCPDS.

**Измерение удельной поверхности и объема пор.** Пористую структуру образцов изучали методом 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. Их стандартную обработку проводили по методам БЭТ и Баррет – Джойнер – Халенда (ВЖН-метод).

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

**Измерение механической прочности.** Для проведения измерений механической прочности используется прибор МП-9С, предназначенный для определения прочности пористых дисперсных тел в статических условиях. Суще-

ность 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  $(110 \pm 10)$  °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 плоскости 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  $\text{кг/см}^2 \cdot 10$ ) 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 испытываемой гранулы, 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 крышечкой и заливали дистиллированной водой так, чтобы уровень воды был на 1 см выше уровня гранул. Через 30 мин воду декантировали с гранул и помещали их на пластиковое сито, 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 449C. 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 в результате 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).

**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<sub>2</sub> проводили на лабораторной установке (рис. 1). Содержащая SO<sub>2</sub> смесь (1 % SO<sub>2</sub> в воздухе) из баллона 1 через запорный кран 2 и блок дозировки газов БДГ-85 3 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 4 с внутренним диаметром 6 мм. Скорость подачи смеси, содержащей SO<sub>2</sub>, составляла 60 мл/мин. Сорбцию SO<sub>2</sub> проводили при комнатной температуре, 50, 90, 150 и 350 °С.

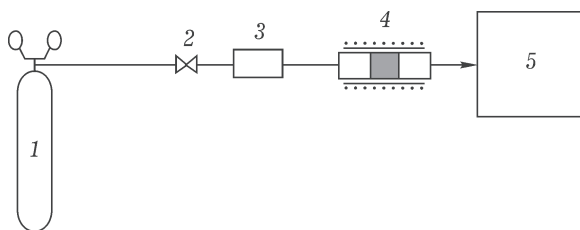


Рис. 1. Принципиальная схема установки по исследованию сорбции SO<sub>2</sub>: 1 – баллон с содержащей SO<sub>2</sub> смесью (1 % SO<sub>2</sub> в воздухе); 2 – запорный кран; 3 – блок дозировки газов БДГ-85; 4 – реактор; 5 – газовый хроматограф “Кристалл-2000М”.

Концентрация SO<sub>2</sub> в газовой смеси после реактора определялась с помощью газового хроматографа “Кристалл-2000М”, оборудованного детектором ПФД. Газ-носитель – аргон. Разделение газовой смеси проводилось с использованием хроматографической колонки HayeSep C + 0.5 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Ø 3 мм, L = 3 м при температуре колонки 100 °С. Методика анализа описана ранее в [27].

**Расчет сорбционной емкости по SO<sub>2</sub>.** Сорбционная емкость по SO<sub>2</sub> до проскока диоксида серы из реактора выражалась в граммах поглощенного SO<sub>2</sub> на грамм безводного адсорбента и рассчитывалась по формуле

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

где  $\xi$  – сорбционная емкость, г SO<sub>2</sub>/г сухого адсорбента; V – скорость подачи содержащей SO<sub>2</sub> смеси в реактор, см<sup>3</sup>/мин; C<sub>SO<sub>2</sub></sub> – концентрация SO<sub>2</sub> в смеси, об. доли; M<sub>SO<sub>2</sub></sub> – молярная масса SO<sub>2</sub>, равная 64 г/моль;  $\tau_0$  – время до начала выхода SO<sub>2</sub> из реактора, мин; m<sub>c</sub> – масса безводного адсорбента, г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследование физико-химических параметров исходного материала

Из партии руды ЖМК с размером окатышей 7–12 мм была отобрана средняя проба, на которой определяли суммарную влажность ΣВл, удельную поверхность S<sub>уд</sub>, влагоемкость V<sub>Σ</sub> (по H<sub>2</sub>O), механическую прочность на раздавливание P и исследовали зависимость этих параметров от температуры прокаливания. Химический анализ в отношении основных элементов проводили на образце, прокаленном при 550 °С. Результаты приведены в табл. 1.

На средней пробе из партии порошкового ЖМК определяли суммарную влажность ΣВл, удельную поверхность S<sub>уд</sub>. Химический анализ в отношении основных элементов проводили на образце, прокаленном при 550 °С (табл. 2). Распределение пор по размерам, рассчитанное по методу БЭТ из данных низкотемпературной адсорбции азота, приведено на рис. 2.

Образцы ЖМК, прокаленные в интервале температур 100–400 °С, характеризуются

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства ЖМК в виде окатышей

Режим обработки*	$\Sigma_{\text{вл}}$ , %	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ по H <sub>2</sub> O, см <sup>3</sup> /г	$P$ , кг/см <sup>2</sup>	Химический состав (550 °С), мас. %
Исходный влажный	50.3	не опр.	не опр.	не опр.	Fe 25.21 Mn 23.29 Al 5.26
25/24	19.3	120	не опр.	не опр.	Si 9.86
100/3	15.9	150	0.65	6.0	P 4.84
200/3	9.5	154	0.76	6.0	S 1.13
300/3	1.9	148	0.79	5.5	K 3.33
400/3	1.5	152	0.89	5.2	Mg <2
550/3	0	78	0.66	5.5	Na <3 Ca 1–2

\* Первое значение – температура обработки, °С; вторая – продолжительность, ч.

ся достаточно высокими значениями удельной поверхности 150–158 м<sup>2</sup>/г, которая определяется количеством тонких пор. В результате изучения пористой структуры образцов ЖМК методом адсорбции азота и определения объема пор по воде показано, что при

повышении температуры прокаливания от 100 до 400 °С уменьшается количество тонких пор с размером 40 Å, а общий объем пор повышается от 0.65 до 0.89 см<sup>3</sup>/г. Это связано не столько с трансформированием скелета образцов ЖМК, вызванным спеканием тонких

ТАБЛИЦА 2

Физико-химические свойства порошка ЖМК

Режим обработки*	$\Sigma_{\text{вл}}$ , %	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	Фазовый состав	Химический состав (550 °С), мас. %
Исходный	20.5	н. о.	Рентгеноаморфная фаза; фазы, неидентифицированные по базе рентгенографических данных	Fe 25.13 Mn 23.39 Al 4.91 Si 10.75
25/24	17.8	113	не опр.	P 4.98
100/3	14.3	153	не опр.	S 1.01
200/3	9.0	155	$\alpha$ -SiO <sub>2</sub> ; следы магнетита; неидентифицированная фаза	K 3.31 Mg <2 Na <3 Ca 1–2
300/3	1.6	158		
400/3	1.0	150		
550/3	0	65	$\alpha$ -SiO <sub>2</sub> ; следы магнетита; рентгеноаморфная фаза; фаза, неидентифицированная по базе рентгенографических данных и близкая по составу к KFeSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	
700/3	не опр.	12	гематит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; магнетит Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> ; неидентифицированная фаза	
1000/3	не опр.	1.0	гематит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; магнетит Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> ; две неидентифицированные фазы	

\* Первое значение – температура обработки, °С; вторая – продолжительность, ч.



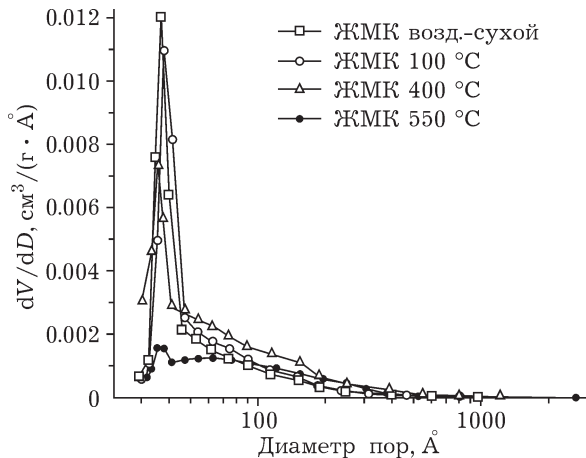


Рис. 2. Дифференциальное распределение пор по размерам в образцах ЖМК в зависимости от температуры обработки.

пор, но в большей степени с выгоранием органических включений и образованием пустот в теле гранул. При повышении температуры прокаливания выше 550 °C происходит резкое снижение объема мезопор и постепенное спекание крупных пор, сопровождающееся снижением всех параметров пористой структуры, – и удельной поверхности, и суммарного объема пор.

Фазовый состав сухого образца руды ЖМК характеризуется рентгеноаморфной фазой и фазами, которые не идентифицируются по рентгенографической базе данных. Для идентификации этих фаз образец ЖМК подвергли термообработке при температурах 200–1000 °C. Мы предполагали, что в результате этих обработок произойдет кристаллизация соединений – компонентов руды, которые могли проявиться на дифракционной картине. В результате этого эксперимента были выявлены окристаллизованные фазы гематита, магнетита и кварца в образцах, прокаленных при 700 °C, хотя фаза магнетита в следовых количествах присутствует и в низкотемпературных образцах ( $T_{\text{прок}}$  составляет 300 и 500 °C). Фазовый состав образцов, прокаленных при температурах 1000 и 700 °C, аналогичны, за исключением появления дополнительной фазы, которую не удалось идентифицировать по рентгенографической базе данных. Окристаллизованные фазы соединений марганца на дифрактограммах образцов, прокаленных до температур ниже 1000 °C, не проявляются.

Исследования образцов методом сканирующей электронной спектроскопии проводились при различных увеличениях с изучением морфологии поверхности окатышей и внутренней их части (рис. 3).

По данным СЭМ установлено, что морфология поверхности окатышей ЖМК неоднородна, часть поверхности имеет плотную текстуру в виде глобул, собранных в крупные блоки округлой формы (см. рис. 3, б), между

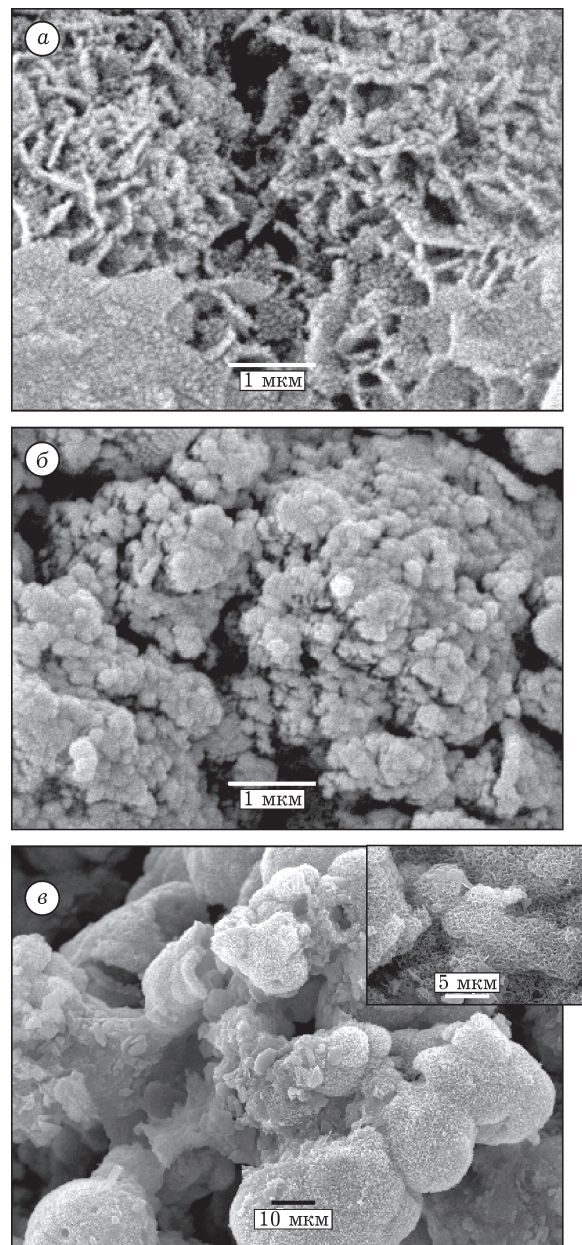


Рис. 3. СЭМ-снимки окатышей руды ЖМК: а и б – поверхности, в – скола (внутренней части).

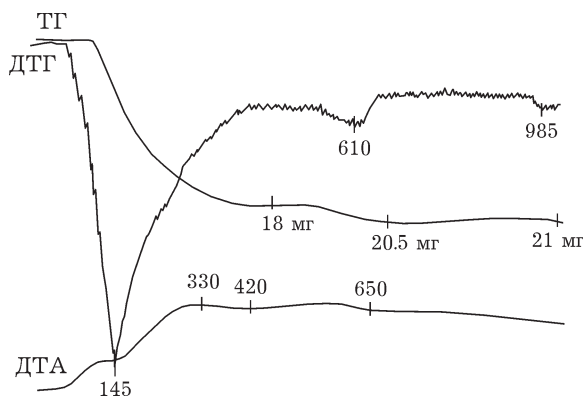


Рис. 4. Термограмма исходного образца руды сухого ЖМК.

которыми имеются поры микронного размера. Другая часть поверхности представляет собой ячеистую структуру (см. рис. 3, а), образованную тонкими пластинками. На сколе морфология ЖМК более рыхлая по сравнению с поверхностью. На рис. 3, в хорошо просматриваются крупнопористые образования (размер пор 10–30 мкм), покрытые сеткой тонких пластинок.

На термограмме исходного образца руды ЖМК (рис. 4) наблюдается несколько областей потери массы образца и термоэффектов. Потери массы зафиксированы на кривой ДТГ в областях 125, 610, 985 °С. Количественно потери массы вычисляли по снижению уровня кривой ТГ, которые составляют 18, 2,5 и 0,5 мас. % соответственно. На кривой ДТА наблюдаются несколько малозначительных по интенсивности термоэффектов при температурах 145, 330, 420, 650 °С. Исходя из анализа термограммы, можно предположить, что в области температур от 20 до 250 °С из образца удаляются адсорбированная и кристаллическая вода и органические примеси. От

250 до 650 °С могут выгорать сера, сажа и происходить фазовые превращения, например переходы гидроксидов в оксиды (в этом интервале наблюдается снижение массы примерно на 3 %). При температуре около 600 °С может выгорать конденсированный углерод. И при температурах 850–1000 °С обычно разлагаются сульфаты или фосфаты металлов.

На основании проведенных исследований установлено, что руда железомарганцевых конкреций характеризуется развитой системой пор, рыхлой морфологической структурой и высоким содержанием соединений Mn и Fe в аморфном состоянии. Это можно использовать, например, в качестве перспективных сорбентов кислых газов.

#### Исследование сорбционных свойств ЖМК

В ходе экспериментов исследована зависимость сорбционной емкости ЖМК в отношении SO<sub>2</sub> от влажности исходного ЖМК при температуре адсорбции 25 °С и от температуры проведения процесса адсорбции на сухих и увлажненных образцах.

Зависимость сорбционных свойств образцов ЖМК от их влажности исследовали на образцах ЖМК: на исходном с влажностью 43 %; высушенном при 100 °С, к которому была добавлена вода до влажности 43 %; высушенном на воздухе до влажности 18 %; высушенном при 100 °С до влажности 14 %. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Зависимость сорбционных свойств образцов от температуры процесса сорбции исследовали на образцах ЖМК: на влажном с влажностью 43 %; высушенном при 100 °С до влажности 14 %; высушенном при 100 °С, к кото-

ТАБЛИЦА 3

Сорбционная емкость образцов ЖМК в отношении SO<sub>2</sub> в зависимости от их влажности (температура адсорбции 25 °С)

Образцы	Навеска, г	Влажность, %	Продолжительность сорбции, мин	Сорбционная емкость, г SO <sub>2</sub> /г безв. сорбента (гранулы 0,5–1 мм)
ЖМК влажный	1,5	43	111	0,22
ЖМК, 100 °С + H <sub>2</sub> O	1,5	43	107	0,21
ЖМК, 100 °С	1,1	14	26	0,05
ЖМК воздушно-сухой	1,1	18	32	0,06

ТАБЛИЦА 4

Сорбционная емкость образцов ЖМК в отношении  $\text{SO}_2$  в зависимости от температуры сорбции

Образцы	Навеска, г	Температура адсорбции, °С	Продолжительность сорбции, мин	Сорбционная емкость, г $\text{SO}_2$ /г безв. сорбента (гранулы 0,5–1 мм)
ЖМК, 100 °С, Вл = 14 %	1.1	25	25	0.05
		50	34	0.06
		90	12	0.02
		150	10	0.02
		350	46	0.08
ЖМК влажный, Вл = 43 %	1.5	25	111	0.22
		90	47	0.09
		350	53	0.10
ЖМК, 100 °С + $\text{H}_2\text{O}$ , Вл = 43 %	1.5	25	107	0.21
		50	76	0.15
		90	33	0.07
		150	27	0.05
		350	44	0.09

рому была добавлена вода до влажности 43 %. Результаты приведены в табл. 4 и на рис. 5.

Показано, что сорбционная емкость образцов ЖМК в отношении  $\text{SO}_2$  возрастает с повышением влажности сорбентов. При подаче сухой, содержащей  $\text{SO}_2$  газовой смеси на сухие адсорбенты при 25 °С емкость образцов составляет 0.05–0.06 г  $\text{SO}_2$ /г безводного адсорбента. Сорбционная емкость, измеренная до проскока  $\text{SO}_2$ , образцов влажного ЖМК или увлажненного водой сухого ЖМК до Вл = 43 % составляет 0.21–0.22 г  $\text{SO}_2$ /г без-

водного сорбента. Вероятно, в начале процесса  $\text{SO}_2$  окисляется кислородом воздуха до  $\text{SO}_3$ , который хорошо растворяется в воде с образованием серной кислоты. В дальнейшем  $\text{H}_2\text{SO}_4$  поглощается оксидами Mn и Fe с образованием соответствующих сульфатов до дезактивации образцов. При повышении температуры сорбции до 90 и 150 °С и, соответственно, уменьшении влажности образцов сорбционная емкость в отношении  $\text{SO}_2$  снижается (см. табл. 3, рис. 5). Дальнейшее увеличение температуры до 350 °С приводит к повышению сорбционной емкости образцов, что связано, вероятно, с увеличением объема пор в 1.5 раза.

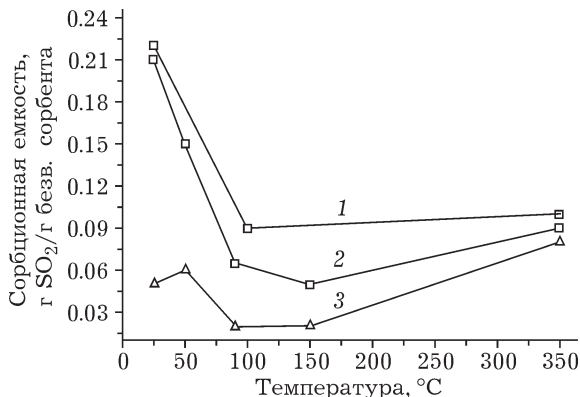


Рис. 5. Зависимость сорбционной емкости образцов ЖМК от влажности материала и температуры сорбции: 1 – влажный (Вл = 43 %); 2 – 100 °С +  $\text{H}_2\text{O}$  (Вл = 43 %); 3 – 100 °С (Вл = 14 %).

#### Исследование свойств отработанных сорбентов

Отработанные образцы ЖМК (влажностью 43 %) были исследованы методом рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота (измерение удельной поверхности). Данные исследований приведены в табл. 5. Показано, что после сорбции  $\text{SO}_2$  при комнатной температуре образцы содержат фазы кристаллогидратов сульфатов  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{MnSO}_4$ , после адсорбции при 350 °С – фазы безводных сульфатов  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{MnSO}_4$ . Наличие сульфатов в отработанных образцах подтверждается данными термогравиметрического анализа (рис. 6).



ТАБЛИЦА 5

Исследование свойств отработанных образцов ЖМК (Вл = 43 %) после сорбции SO<sub>2</sub>

Номер образца	Температура сорбции, °С	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Фазовый состав
1	25	7	Смесь фаз FeSO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O и MnSO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O α-SiO <sub>2</sub> неидентифицируемая фаза Ф1
2	100	39	α-SiO <sub>2</sub> неидентифицируемая фаза Ф1 неидентифицируемая фаза Ф
3	150	33	Смесь фаз β-FeSO <sub>4</sub> и β-MnSO <sub>4</sub> α-SiO <sub>2</sub> неидентифицируемая фаза Ф1
4	250	28	Следы гематита Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-SiO <sub>2</sub> неидентифицируемая фаза Ф1
5	350	15	Смесь фаз β-FeSO <sub>4</sub> и β-MnSO <sub>4</sub> α-SiO <sub>2</sub> неидентифицируемая фаза Ф1

Удельная поверхность отработанных образцов отражает изменения пористой структуры и состава содержимого пор.

Согласно данным термогравиметрического анализа (см. рис. 6), при нагревании отработанного образца ЖМК (см. табл. 5, образец 1) на кривых ТГ и ДТГ можно выделить три ярко выраженные области потери массы образцом – при температурах 80, 125–260 и 845–855 °С. Область до 100 °С соответствует

удалению SO<sub>2</sub> из пор адсорбента и выгоранию легкой органики; область от 100 до 260 °С – удалению адсорбированной и кристаллической воды, а также высокомолекулярных органических включений; область 845–855 °С – разложению сульфатов.

Результаты, полученные методом ТГА, хорошо согласуются с результатами РФА и дополняют рентгенографические исследования.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Исследованы физико-химические свойства образцов ЖМК (в виде окатышей и порошка) в зависимости от температуры прокаливания. Показано, что образцы ЖМК, прокаленные в интервале температур 100–400 °С, характеризуются достаточно высокими значениями удельной поверхности (150–158 м<sup>2</sup>/г), которая определяется количеством тонких мезопор. При повышении температуры прокаливания выше 550 °С происходит резкое снижение объема мезопор и постепенное спекание крупных пор, сопровождающееся снижением всех параметров пористой структуры, – и удельной поверхности, и суммарного объема пор. По данным рентгенофазового анализа, исходный образец ЖМК характеризует

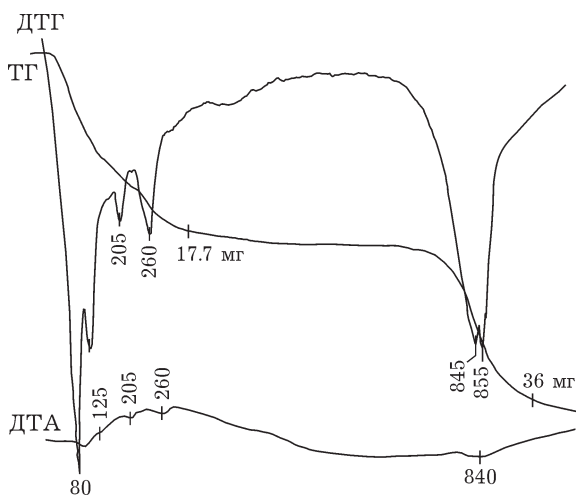


Рис. 6. Термограмма отработанного образца ЖМК после сорбции SO<sub>2</sub>.

ся рентгеноаморфной фазой. Хорошо окристаллизованные фазы оксидов железа в форме гематита и магнетита проявляются в образцах, прокаленных при 700 °С и выше.

Образцы ЖМК были испытаны в процессе сорбции SO<sub>2</sub>. Установлено, что сорбционная емкость образцов ЖМК в отношении SO<sub>2</sub> возрастает с повышением влажности адсорбентов и показана перспективность использования образцов ЖМК с влажностью более 40 % для процессов очистки газов от SO<sub>2</sub>. Сорбционная емкость влажных ЖМК может достигать 0.22 г SO<sub>2</sub>/г безводного сорбента, что является хорошим показателем, обуславливающим экономическую целесообразность промышленного использования железомарганцевых конкреций в процессах очистки отходящих газов от SO<sub>2</sub>.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Боресков Г. К., Левицкий Э. А., Исмагилов З. Р. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. XXIX, № 4. С. 379–385.
- 2 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1990. Т. XXXV, № 1. С. 43–53.
- 3 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. // Catal. Rev. Sci. & Eng. 1990. Vol. 32, No. 1–2, P. 51–103.
- 4 Исмагилов З. Р., Щипко М. Л., Богомолов С. В., Керженцев М. А. // Химия уст. разв. 1996. Т. 4, № 6. С. 473–480.
- 5 Tarelho L. A. C., Matos M. A. A., Pereira F. J. M. A. // Fuel Process. Technol. 2005. Vol. 86. No. 12–13. P. 1385.
- 6 Ridha F. N., Manovic V., Macchi A., Anthony E. J. // Appl. Energy. 2012. Vol. 92. P. 415.
- 7 Yan L., Lu X., Wang Q., Kang Y., Xu J., Chen Ye. // Appl. Therm. Eng. 2014. Vol. 65. P. 487.
- 8 Иванов И. П., Шарыпов В. И., Рудковский А. В., Таран О. П., Страховенко В. Д., Кузнецов Б. Н. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 3. С. 275.
- 9 Эпова Е. С., Еремин О. В., Филенко Р. А., Юргенсон Г. А. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 2. С. 207.
- 10 Солоненко А. П., Голованова О. А. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 2. С. 227.
- 11 Семушина М. П., Боголицын К. Г., Кожевников А. Ю., Косяков Д. С. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 5. С. 551.
- 12 Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Исмагилов З. Р., Шикина Н. В., Болдырев Г. В. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 3. С. 257.
- 13 Ansari A., Bagreev A., Bandoz T. J. // Carbon. 2005. Vol. 43, No. 2. P. 359.
- 14 Bandoz T. J., Block K. // Ind. Chem. Eng. Res. 2006. Vol. 45, No. 10. P. 3666.
- 15 Bagreev A., Bandoz T. J. // J. Colloid Interface Sci. 2002. Vol. 252. P. 188.
- 16 Bagreev A., Bashkova S., Locke D.C., Bandoz T. J. // Fundamentals of Adsorption-7, by K. Kaneko, H. Kanoh, Y. Hanzawa (Eds.), IK International, Chiba, Japan. 2002. P. 239.
- 17 Bashkova S., Bagreev A., Locke D. C., Bandoz T. J. // Environ. Sci. Technol. 2001. Vol. 35. P. 3263.
- 18 Маликов Ф. Л., Мухленов И. П., Мирзарахимов М. С. // ЖПХ. 1981. Т. 64. С. 2296.
- 19 Пат. № 2164445 РФ, 2001.
- 20 Jang H. T., Kim S. B., Doh D. S. // Korean J. Chem. Eng. 2003. Vol. 20, No. 1. P. 116.
- 21 Yoon Y. I., Kim M. W., Yoon Y. S., Kim S. H. // Chem. Eng. Sci. 2003. Vol. 58, No. 10. P. 2079.
- 22 Jeong S. K., Park T. S., Hong S. C. // J. Chem. Techn. & Biotechn. 2001. Vol. 76, No. 10. P. 1080.
- 23 Nitta M. // Appl. Catal. 1984. Vol. 9. P. 151
- 24 US Pat. No. 3330096, 1967.
- 25 Романчук А. И., Ивановская В. П., Матевич Т. Н., Королев А. Б. // Руды и металлы. 1995. № 4. С. 100.
- 26 Иванова А. М., Смирнов А. Н., Рогов В. С., Мотов А. П., Никольская Н. С., Пальшин К. В. // Минер. ресурсы России. 2006. № 6. С. 14.
- 27 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Яшник С. А., Илюхин И. В., Пармон В. Н. // Катализ в пром-сти. 2008. Спецвыпуск. С. 73–79.