

УДК 544.3

DOI: 10.15372/KhUR20150418

Расчет термодинамических констант процесса восстановления диоксида серы при вариации химической природы восстановителя, температуры процесса, соотношения реагентов

М. А. КЕРЖЕНЦЕВ¹, С. Р. ХАЙРУЛИН¹, С. А. ЯШНИК¹, А. В. САЛЬНИКОВ¹, 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 углекислоты и химического материаловедения, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: zinfer1@mail.ru

Аннотация

Приводятся результаты термодинамического анализа промышленно значимого процесса низкотемпературного восстановления диоксида серы различными восстановителями: водородом, монооксидом углерода, синтез-газом при вариации восстановителя, температуры и соотношения CO/H_2 . Представлены составы равновесных смесей и динамика их изменения в зависимости от температуры процесса.

Ключевые слова: диоксид серы, восстановление, термодинамика

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно большое число методов удаления диоксида серы из отработанных газов различных производств. Однако практическое значение имеют те процессы, которые наряду с решением экологических проблем позволяют извлекать серу из отходящих газов в виде товарных продуктов, серной кислоты или элементарной серы. Перспективность применения того или иного метода извлечения серы в большинстве случаев зависит от состава отходящих газов: содержания серосодержащих соединений и их природы, содержания восстановителей (водород, CO , метан и другие углеводороды), кислорода и воды. Содержание диоксида серы в отходящих газах может варьироваться в широких пределах (3–40 об. %). Отходящие газы металлургических производств содержат также SO_3 (0.2–1 об. %), кислород (4–7 об. %) и

пары воды (до 8 об. %). Следует отметить, что при разработке катализаторов и процессов удаления диоксида серы необходимо учитывать наличие этих соединений, поскольку каждое из них может участвовать в побочных реакциях, снижая тем самым эффективность каталитической очистки. Так, SO_3 при взаимодействии с водой становится источником образования серной кислоты, что приводит к коррозии оборудования и к дезактивации катализатора вследствие образования сульфатов. Присутствие кислорода в отходящих газах снижает эффективность использования восстановителей, таких как монооксид углерода, водород и метан. Ранее на основании анализа литературных и прямых экспериментальных данных лабораторных и пилотных исследований был сделан вывод о перспективности процесса низкотемпературного восстановления диоксида серы синтез-газом [1–13].

Для разработки процессов каталитической очистки, максимально отвечающих специфике конкретного предприятия, необходим термодинамический анализ химических процессов, протекающих в системе [14, 15]. В настоящей работе приведены результаты систематических расчетов, позволивших определить влияние различных факторов на состав реакционной смеси в условиях низкотемпературного восстановления диоксида серы.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ SO₂ СИНТЕЗ-ГАЗОМ

Исходные данные для расчета

Расчет равновесного состава газовой смеси при взаимодействии диоксида серы с синтез-газом проводился с помощью программы ИВТАНТЕРМО [16].

Для расчета равновесного состава реакционной смеси выбраны следующие ключевые компоненты, образование которых возможно в результате взаимодействия SO₂ и синтез-газа: SO₂, CO, H₂, S₂, H₂S, COS, CS₂, CO₂, H₂O, C. В качестве исходных значений использовались величины $\Delta H_{f,298}^0$, $S_{f,298}^0$ и C_p^0 (табл. 1) и их температурные зависимости.

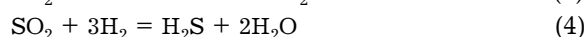
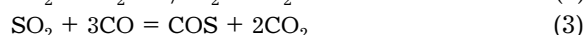
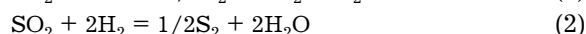
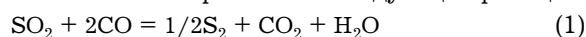
Выбор базисных компонентов для термодинамических расчетов сделан на основании предположения о возможном составе продуктов взаимодействия SO₂ с CO и водородом.

Расчет равновесного состава реакционной смеси проводили в диапазоне температур

200–1000 °С, при давлении 1 атм и варьировании состава исходной реакционной смеси.

Константы равновесия и тепловые эффекты реакций

В процессе восстановления SO₂ синтез-газом возможно протекание следующих реакций:



Реакции (1) и (2) являются целевыми реакциями процесса и протекают с образованием элементарной серы, CO₂ и H₂O. Кроме того, в процессе восстановления диоксида серы синтез-газом возможно образование побочных продуктов восстановления: COS и H₂S по реакциям (3) и (4), а также равновесие Клауса (5).

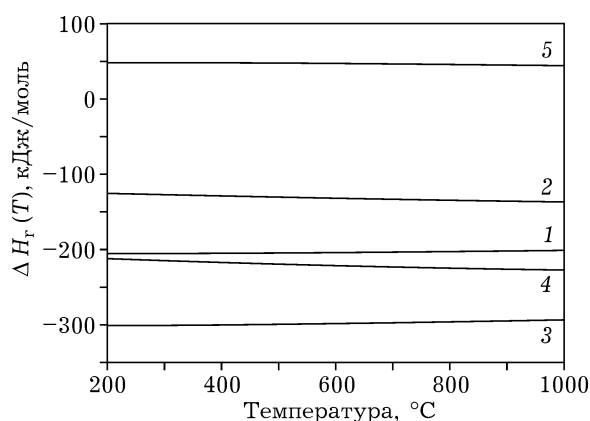


Рис. 1. Зависимость теплового эффекта реакций (1)–(5) от температуры: 1–5 – реакции (1)–(5) соответственно.

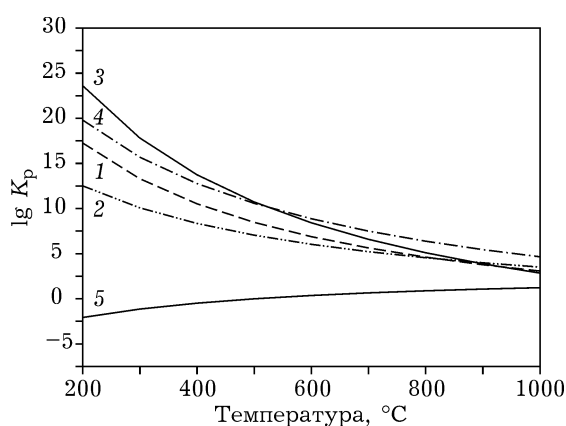


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакций (1)–(5) от температуры: 1–5 – реакции (1)–(5) соответственно.

ТАБЛИЦА 1

Значения стандартных термодинамических величин, применяемых в расчетах

Соединения	$\Delta H_{f,298}^0$	$S_{f,298}^0$	C_p^0
SO ₂	-296.81	248.11	39.842
CO	-110.53	197.549	29.141
H ₂	0	130.570	28.836
S ₂	128.6	228.050	32.505
H ₂ S	-20.6	205.694	34.248
COS	-141.7	231.535	41.548
CS ₂	116.7	237.770	45.483
CO ₂	-393.51	213.674	37.135
H ₂ O	-241.826	188.720	33.598
C	716.68	157.990	20.838

Зависимости тепловых эффектов и констант равновесия перечисленных реакций от температуры приведены на рис. 1 и 2. Видно, что теплоты всех перечисленных реакций слабо зависят от температуры. Все рассмотренные реакции (1)–(4) за исключением реакции Клауса (5) экзотермические. Наибольшим тепловым эффектом ($\Delta H_r \approx -300$ кДж/моль) характеризуется взаимодействие SO_2 с CO с образованием COS (реакция (3)). Суммарный тепловой эффект процесса будет определяться равновесным составом продуктов реакции.

Реакции (1)–(4) практически необратимы во всем диапазоне температур (см. рис. 2). Равновесный состав продуктов реакции должен определяться равновесием Клауса (реакция (5), см. рис. 2).

Взаимодействие SO_2 с CO

Термодинамические особенности взаимодействия SO_2 с синтез-газом определяются реакцией SO_2 с монооксидом углерода и водородом. Для начала рассмотрим особенности взаимодействия SO_2 с монооксидом углерода.

Расчет состава реакционной смеси от температуры при взаимодействии SO_2 с CO проводился при варьировании отношения CO/SO_2 в исходной реакционной смеси. Для расчетов использовались отношения $\text{CO}/\text{SO}_2 = 1, 1.5, 2, 2.5, 3$.

На рис. 3–7 приведены зависимости концентрации компонентов реакции, выраженной в молярных долях от температуры.

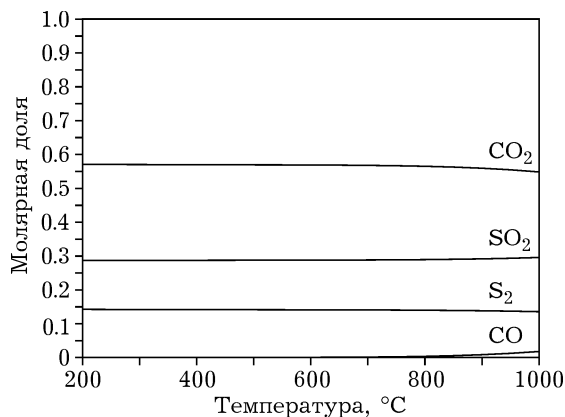


Рис. 3. Зависимость равновесного состава продуктов реакции восстановления SO_2 монооксидом углерода. Состав исходной реакционной смеси, моль: SO_2 1, CO 1. $\text{CO}/\text{SO}_2 = 1$.

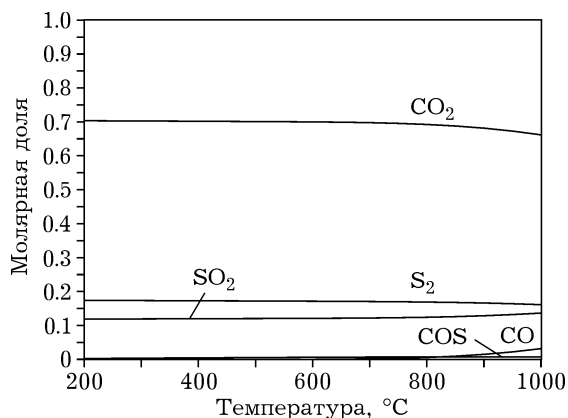


Рис. 4. Зависимость равновесного состава продуктов реакции восстановления SO_2 монооксидом углерода. Состав исходной реакционной смеси, моль: SO_2 1, CO 1.5. $\text{CO}/\text{SO}_2 = 1.5$.

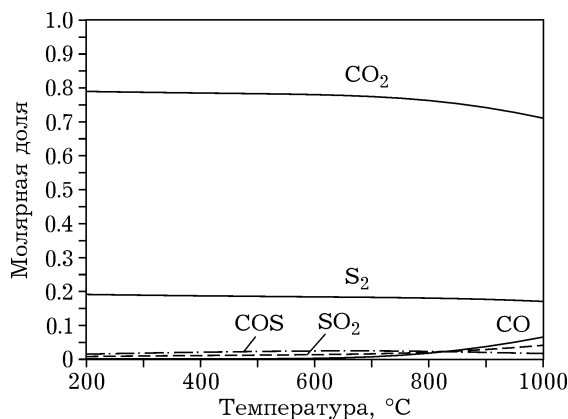


Рис. 5. Зависимость равновесного состава продуктов реакции восстановления SO_2 монооксидом углерода. Состав исходной реакционной смеси, моль: SO_2 1, CO 2. $\text{CO}/\text{SO}_2 = 2$.

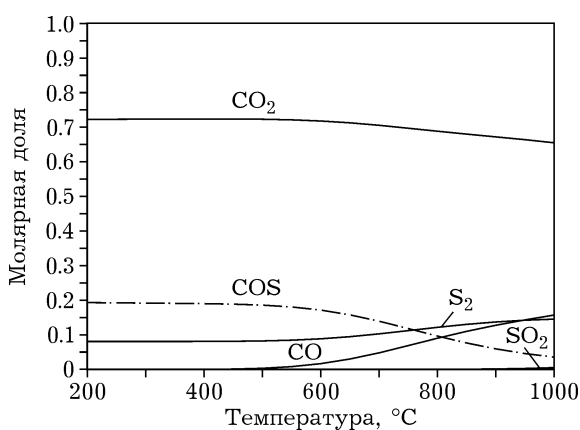


Рис. 6. Зависимость равновесного состава продуктов реакции восстановления SO_2 монооксидом углерода. Состав исходной реакционной смеси, моль: SO_2 1, CO 2.5. $\text{CO}/\text{SO}_2 = 2.5$.

Видно, что при отношениях CO/SO_2 , равных 1 и 1.5, равновесный состав представлен смесью CO_2 , S_2 и SO_2 . Наблюдается постоян-

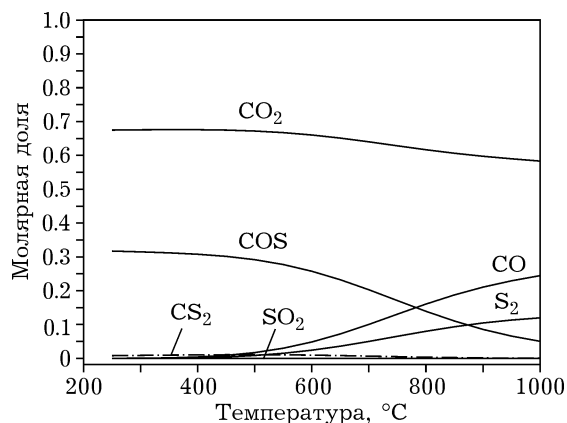


Рис. 7. Зависимость равновесного состава продуктов реакции восстановления SO_2 монооксидом углерода. Состав исходной реакционной смеси, моль: SO_2 1, CO 3. $\text{CO}/\text{SO}_2 = 3$.

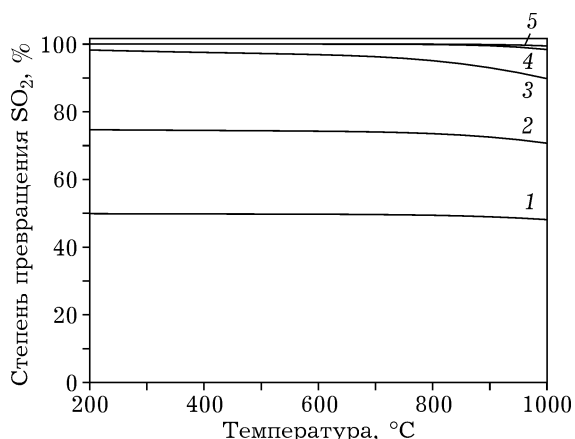


Рис. 8. Зависимость степени превращения SO_2 от температуры при различных отношениях CO/SO_2 в исходной реакционной смеси: 1 (1), 1,5 (2), 2 (3), 2,5 (4), 3 (5).

ство состава равновесной смеси практически во всем диапазоне температур. Только при температуре выше $800\text{ }^\circ\text{C}$ в реакционной смеси появляется CO . При $\text{CO}/\text{SO}_2 > 2$ в равновесной смеси идентифицируются COS и CS_2 . Дальнейшее увеличение отношения CO/SO_2 сопровождается уменьшением равновесной концентрации SO_2 . Так, при $\text{CO}/\text{SO}_2 > 2,5$ равновесная концентрация SO_2 в газовой смеси практически равна нулю.

На рис. 8 приведены зависимости равновесной степени превращения SO_2 от температуры, полученные при различных отношениях CO/SO_2 в исходной реакционной смеси. Видно, что

в диапазоне температур $200\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ степень превращения SO_2 практически не зависит от температуры. При $\text{CO}/\text{SO}_2 = 1\text{--}3$ она возрастает. Равновесная степень превращения SO_2 составляет 50, 75, 97 и 99 % при отношении CO/SO_2 в исходной смеси, равном 1, 1,5, 2 и 2,5 соответственно.

На рис. 9 представлены зависимости селективностей процесса в отношении к образованию серосодержащих соединений S_2 , COS и CS_2 . Селективность к образованию S_2 при отношениях CO/SO_2 , равных 1 и 1,5, близка к 100 % во всем диапазоне температур. При увеличении отношения CO/SO_2 в реакцион-

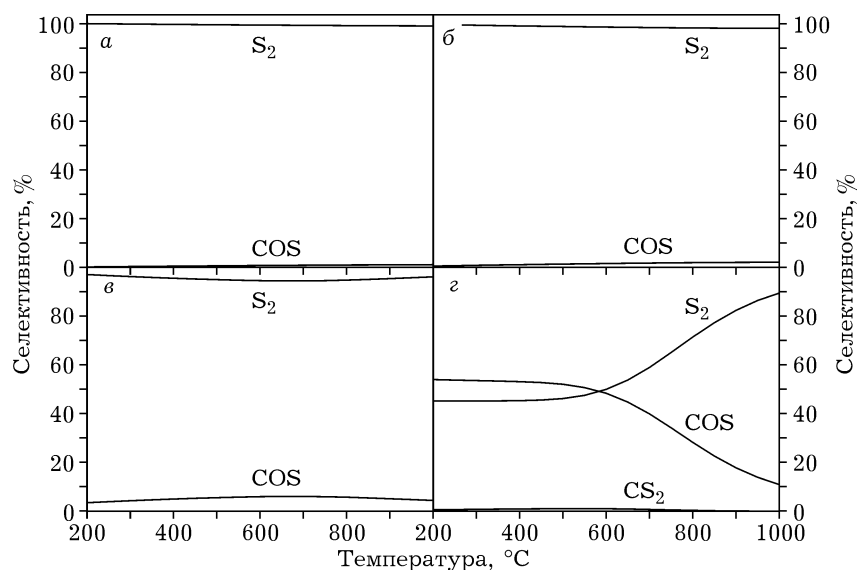


Рис. 9. Зависимости селективностей образования серосодержащих соединений от температуры при различных отношениях CO/SO_2 : 1 (а), 1,5 (б), 2 (в), 2,5 (г).

ной смеси образуются побочные продукты восстановления SO_2 (COS и CS_2), что приводит к уменьшению селективности в отношении к образованию элементарной серы. При $\text{CO}/\text{SO}_2 = 2$ селективность по отношению к образованию элементарной серы превышает 90 % во всем диапазоне температур. При $\text{CO}/\text{SO}_2 = 2.5$ в продуктах реакции в больших количествах образуется COS , а селективность по элементарной сере при температурах $< 600^\circ\text{C}$ составляет примерно 45 %.

На рис. 10 представлены зависимости выхода элементарной серы от температуры, полученные при различных отношениях CO/SO_2 в исходной реакционной смеси. Видно, что максимальный выход элементарной серы в диапазоне температур $200\text{--}800^\circ\text{C}$ наблюдается при $\text{CO}/\text{SO}_2 = 2$ и превышает 90 %.

Анализ полученных зависимостей равновесного состава реакционной смеси от состава исходной смеси позволяет заключить, что максимальный выход элементарной серы (более 90 %) в процессе восстановления SO_2 монооксидом углерода может быть получен при следующих условиях: отношение $\text{CO}/\text{SO}_2 = 2$, диапазон температур $200\text{--}800^\circ\text{C}$.

Взаимодействие SO_2 с H_2

При взаимодействии SO_2 с H_2 состав продуктов реакции будет включать только компоненты, содержащие S, O и H. Для расче-

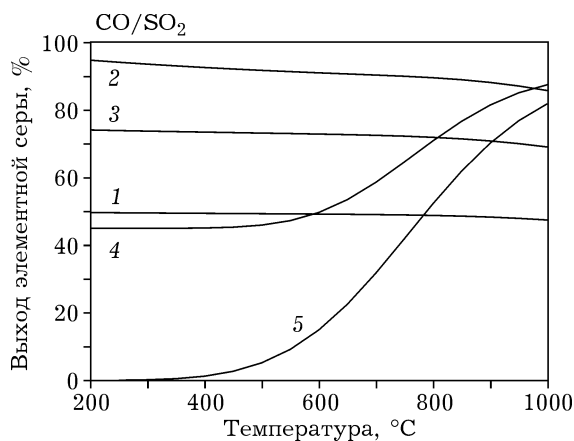


Рис. 10. Зависимость выхода элементарной серы от температуры при различных отношениях CO/SO_2 в исходной реакционной смеси: 1 (1), 1.5 (2), 2 (3), 2.5 (4), 3 (5).

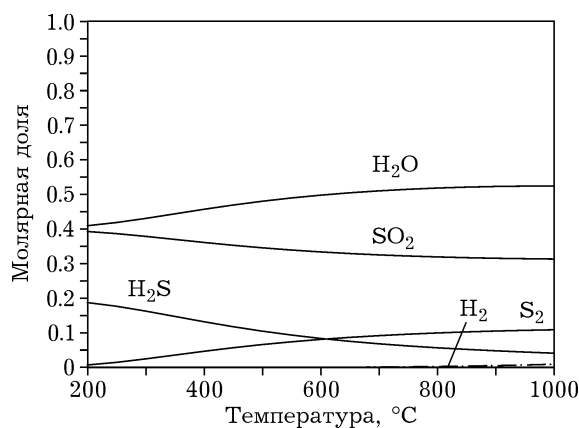


Рис. 11. Зависимость равновесного состава продуктов реакции восстановления SO_2 водородом. Состав исходной реакционной смеси, моль: SO_2 1, H_2 1. $\text{H}_2/\text{SO}_2 = 1$.

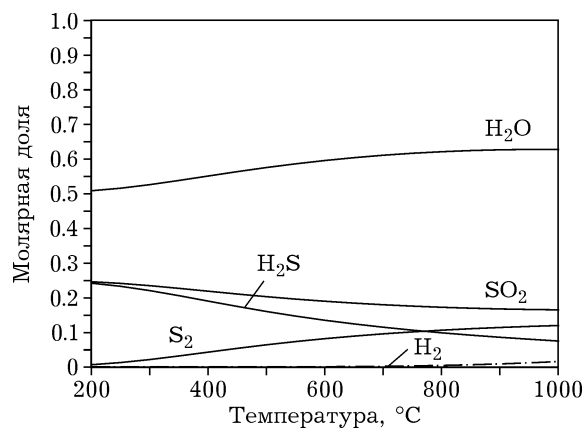


Рис. 12. Зависимость равновесного состава продуктов реакции восстановления SO_2 водородом. Состав исходной реакционной смеси, моль: SO_2 1, H_2 1.5. $\text{H}_2/\text{SO}_2 = 1.5$.

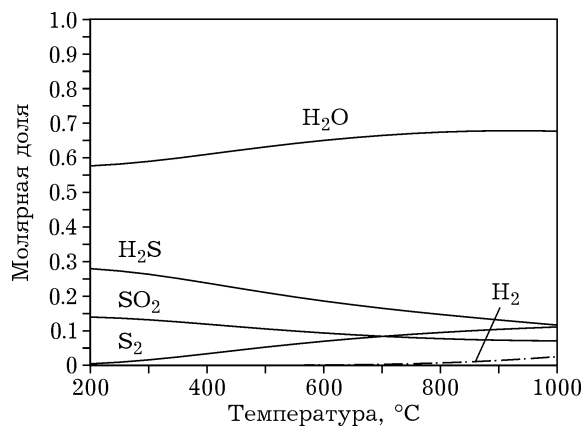


Рис. 13. Зависимость равновесного состава продуктов реакции восстановления SO_2 водородом. Состав исходной реакционной смеси, моль: SO_2 1, H_2 2. $\text{H}_2/\text{SO}_2 = 2$.

тов, описанных в данном подразделе, использовалась смесь компонентов реакции, включая SO_2 , H_2 , S_2 , H_2S и H_2O . Расчет состава реакционной смеси от температуры при взаимодействии SO_2 с H_2 проводился при варьировании отношения H_2/SO_2 в исходной реакционной смеси: 1, 1.5, 2, 2.5, 3.

На рис. 11–15 приведены зависимости концентрации компонентов реакции от температуры. Видно, что в состав равновесной смеси входят H_2O , SO_2 , H_2S , S_2 и H_2 . Повышение температуры от 200 до 1000 °С приводит к увеличению концентраций H_2O и S_2 и одновременному уменьшению концентраций H_2S и SO_2 . Равновесная концентрация SO_2 уменьшается с ростом отношения H_2/SO_2 , но все же значительно превышает концентрации

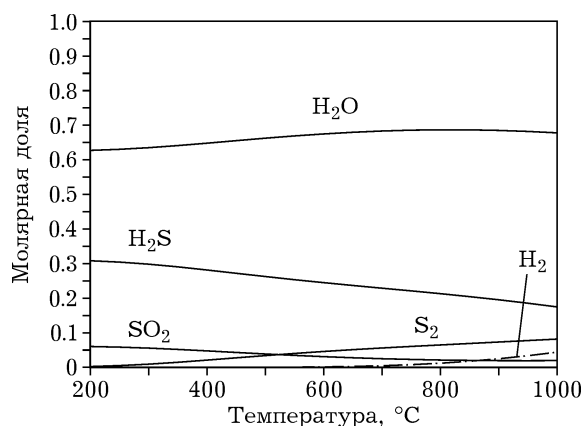


Рис. 14. Зависимость равновесного состава продуктов реакции восстановления SO_2 водородом. Состав исходной реакционной смеси, моль: SO_2 1, H_2 2.5. $\text{H}_2/\text{SO}_2 = 2.5$.

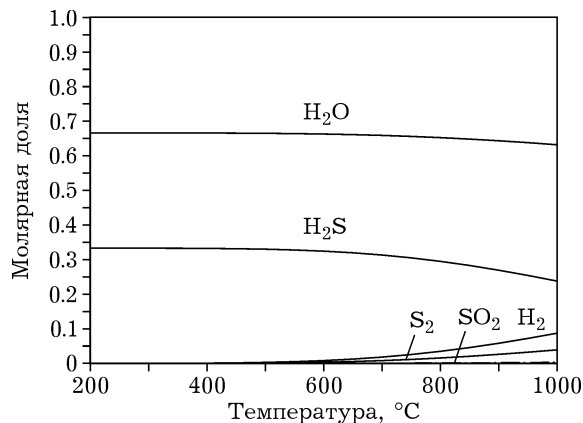


Рис. 15. Зависимость равновесного состава продуктов реакции восстановления SO_2 водородом. Состав исходной реакционной смеси, моль: SO_2 1, H_2 3. $\text{H}_2/\text{SO}_2 = 3$.

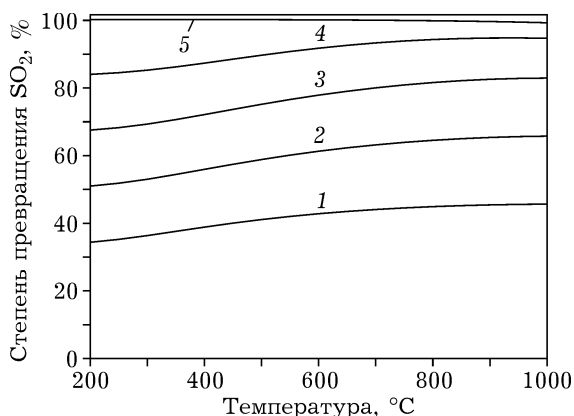


Рис. 16. Зависимость степени превращения SO_2 от температуры при различных отношениях H_2/SO_2 в исходной реакционной смеси: 1 (1), 1.5 (2), 2 (3), 2.5 (4), 3 (5).

других продуктов взаимодействия. Только при $\text{H}_2/\text{SO}_2 = 3$ концентрация SO_2 близка к нулю во всем диапазоне температур.

На рис. 16 приведены зависимости равновесной степени превращения SO_2 от температуры, полученные при различных отношениях H_2/SO_2 в исходной реакционной смеси. При повышении температуры степень превращения SO_2 для всех вариантов отношения H_2/SO_2 в исходной реакционной смеси незначительно (около 10 %) возрастает. Видно, что с увеличением отношения H_2/SO_2 в исходной смеси степень превращения возрастает. Максимальное ее значение (~100 %) наблюдается при $\text{H}_2/\text{SO}_2 = 3$ во всем диапазоне температур.

На рис. 17 представлены зависимости селективности процесса в отношении образования серосодержащих соединений, S_2 и H_2S . Видно, что селективность к образованию S_2 с ростом отношения H_2/SO_2 снижается. С повышением температуры растет селективность к образованию элементарной серы, однако при $\text{H}_2/\text{SO}_2 = 3$ она составляет 24 % при 1000 °С.

На рис. 18 представлены зависимости выхода элементарной серы от температуры, полученные при различных отношениях H_2/SO_2 в исходной реакционной смеси. Как видно, с увеличением температуры растет выход элементарной серы для всех отношений H_2/SO_2 . Максимальный выход серы наблюдается при отношениях H_2/SO_2 , равных 1.5 и 2, и составляет 34 % при 600 °С и почти 50 % при 1000 °С.

Таким образом, результаты расчетов равновесного состава реакционной смеси при вза-

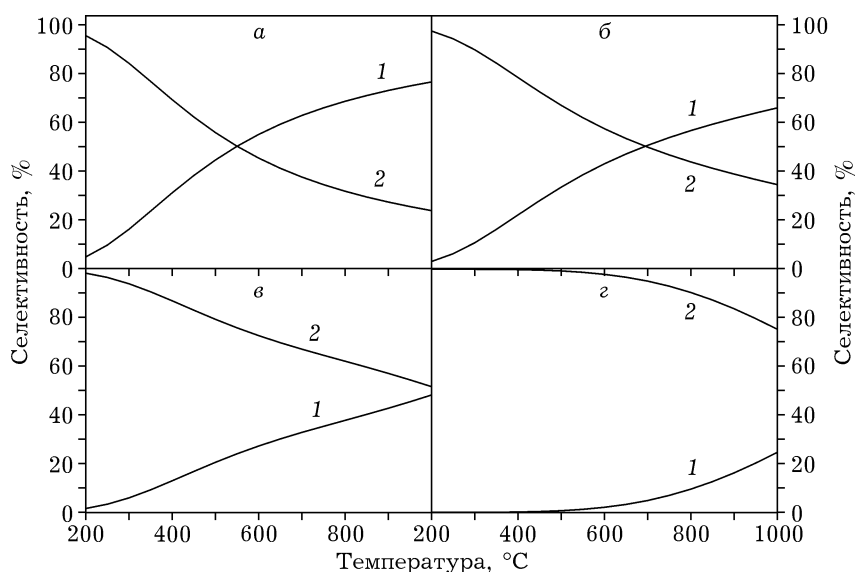


Рис. 17. Зависимости селективностей образования серосодержащих соединений S_2 (1) и H_2S (2) от температуры при различных отношениях H_2/SO_2 : 1.5 (а), 2 (б), 2.5 (в), 3 (г).

имодействия SO_2 с водородом показывают, что минимальная концентрация SO_2 в реакционной смеси возможна только при отношении $H_2/SO_2 = 3$, а максимальный выход элементарной серы наблюдается при отношениях H_2/SO_2 , равных 1.5 и 2.

Восстановление SO_2 синтез-газом

При взаимодействии SO_2 с синтез-газом на состав продуктов реакции и, следовательно, на основные показатели процесса может влиять как состав синтез-газа, так и отношение

синтез-газа к SO_2 . Для упрощения задачи сначала исследовали влияние состава синтез-газа (отношение H_2/CO) на термодинамику процесса при фиксированном отношении синтез-газ/ $SO_2 = 2$ и варьировании температуры от 200 до 1000 °C. Затем определяли влияние отношения синтез-газ/ SO_2 на равновесный состав при оптимальном составе синтез-газа и фиксированной температуре.

Для расчетов использовался набор компонентов, которые могут образоваться в результате взаимодействия SO_2 с синтез-газом: SO_2 , CO , H_2 , S_2 , COS , H_2S , CS_2 , CO_2 , H_2O , C .

Влияние состава синтез-газа

На рис. 19–21 представлены зависимости равновесного состава газа от температуры при различных отношениях H_2/CO в исходной реакционной смеси.

Видно, что в состав равновесной газовой смеси входят преимущественно H_2O , CO_2 , H_2S , S_2 и SO_2 . Заметные количества CO и H_2 наблюдаются только при температурах выше 800 °C. При увеличении температуры растет равновесная концентрация S_2 и уменьшаются равновесные концентрации H_2S и SO_2 .

Зависимость степени превращения SO_2 от температуры при различных составах синтез-газа приведена на рис. 22. Видно, что с увеличением температуры степень превращения

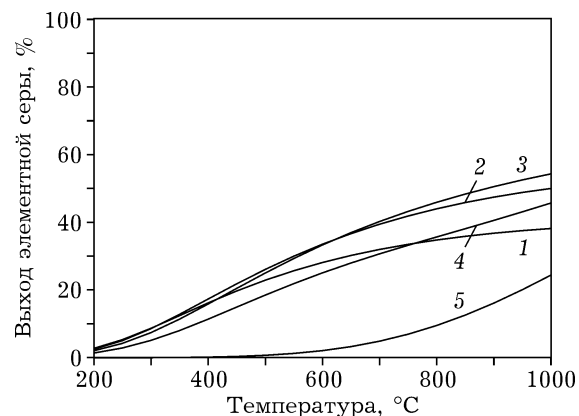


Рис. 18. Зависимость выхода элементарной серы от температуры при различных отношениях H_2/SO_2 в исходной реакционной смеси: 1 (1), 1.5 (2), 2 (3), 2.5 (4), 3 (5).

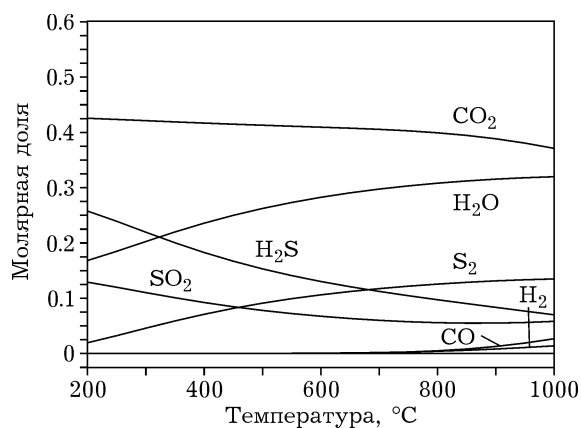


Рис. 19. Зависимость равновесного состава продуктов реакции восстановления SO_2 синтез-газом. Состав исходной реакционной смеси, моль: SO_2 1, CO 1, H_2 1. Отношение синтез-газ/ $\text{SO}_2 = 2$; $\text{H}_2/\text{CO} = 1$.

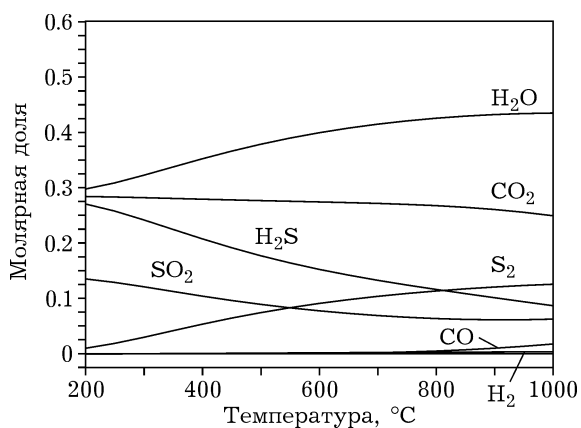


Рис. 20. Зависимость равновесного состава продуктов реакции восстановления SO_2 синтез-газом. Состав исходной реакционной смеси, моль: SO_2 1, CO 0.667, H_2 1.333. Отношение синтез-газ/ $\text{SO}_2 = 2$; $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

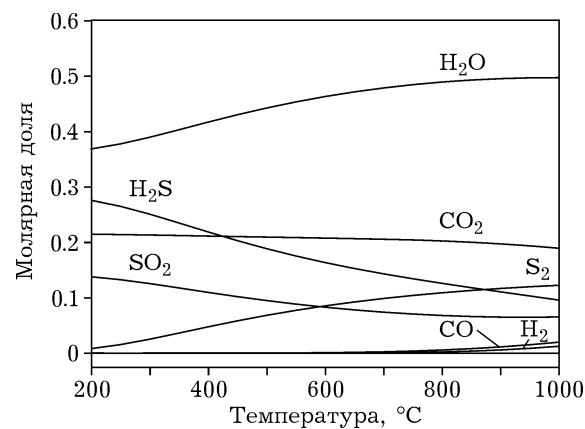


Рис. 21. Зависимость равновесного состава продуктов реакции восстановления SO_2 синтез-газом. Состав исходной реакционной смеси, моль: SO_2 1, CO 0.5, H_2 1.5. Отношение синтез-газ/ $\text{SO}_2 = 2$; $\text{H}_2/\text{CO} = 3$.

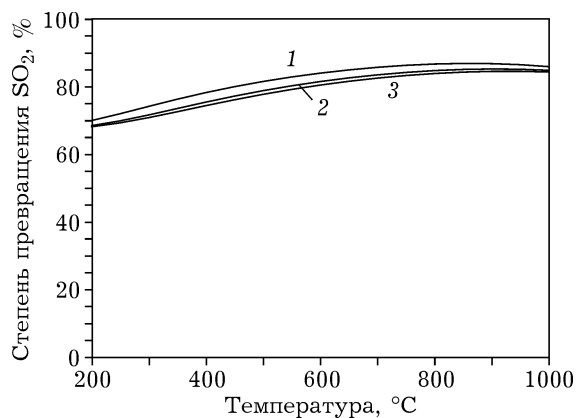


Рис. 22. Зависимость равновесной степени превращения SO_2 от температуры для различных отношений H_2/CO : 1 (1), 2 (2), 3 (3). Отношение синтез-газ/ $\text{SO}_2 = 2$.

SO_2 растет: при 200°C она составляет почти 70 % и достигает 80–82 % при температуре 800°C . Состав синтез-газа слабо влияет на общую равновесную степень превращения SO_2 : при увеличении отношения H_2/CO она незначительно уменьшается.

Зависимости селективностей к образованию серосодержащих продуктов от температуры для различных отношений H_2/CO приведены на рис. 23–25. Для всех исследуемых отношений H_2/CO распределение продуктов реакции носит схожий характер. Повышение температуры приводит к увеличению селективности к образованию элементарной серы и к уменьшению селективности по H_2S . Во всем тем-

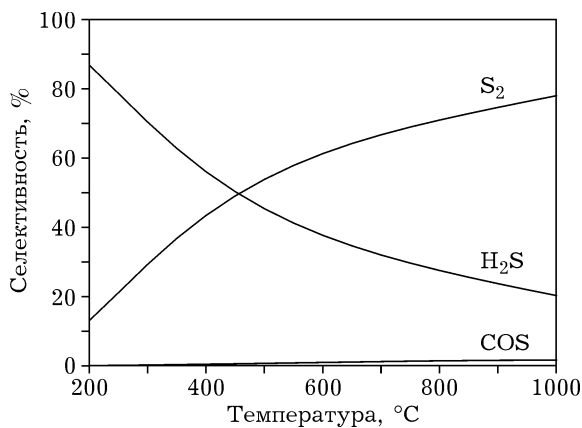


Рис. 23. Зависимости селективностей в отношении к образованию серосодержащих продуктов от температуры при отношении $\text{H}_2/\text{CO} = 1$.

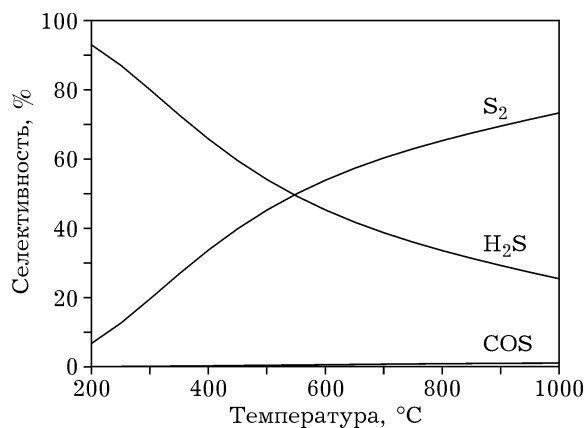


Рис. 24. Зависимость селективности в отношении к образованию серосодержащих продуктов от температуры при отношении $H_2/CO = 2$.

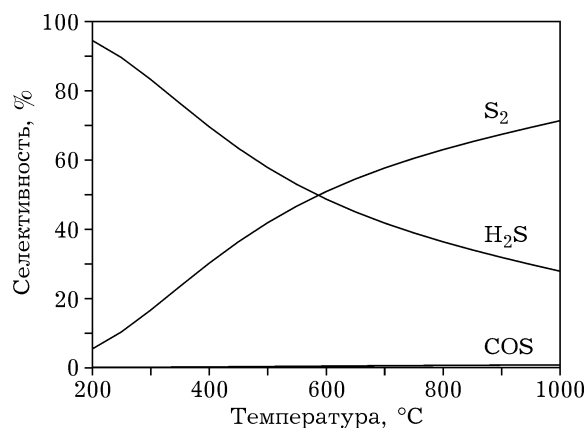


Рис. 25. Зависимость селективности в отношении к образованию серосодержащих продуктов от температуры при отношении $H_2/CO = 3$.

пературном интервале COS образуется в малых количествах.

На рис. 26 представлены зависимости выхода элементарной серы от температуры для различных отношений H_2/CO . Видно, что с ростом температуры повышается выход серы для всех отношений H_2/CO . При варьировании состава синтез-газа максимальный выход серы зафиксирован при $H_2/CO = 1$. Различия между вариантами $H_2/CO = 2$ и $H_2/CO = 3$ незначительны.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что величина отношения H_2/CO незначительно влияет на состав продуктов взаимодействия при восстановлении SO_2 синтез-газом. При изменении отношения H_2/CO от 1 до 3 степень превращения SO_2 изменяется в пределах 2–3 %.

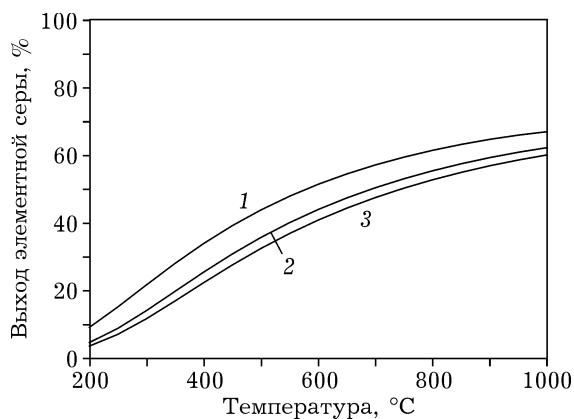


Рис. 26. Зависимость выхода элементарной серы от температуры при различных отношениях H_2/CO : 1 (1), 2 (2), 3 (3).

Влияние отношения синтез-газ/ SO_2

Исследовано влияние отношения синтез-газ/ SO_2 на основные равновесные параметры процесса восстановления SO_2 синтез-газом. С этой целью рассчитан равновесный состав продуктов реакции при температуре $600^\circ C$, отношении $H_2/CO = 3$ (состав синтез-газа, полученного в результате паровой конверсии метана) и варьировании отношения синтез-газ/ SO_2 от 1 до 3.

На рис. 27 представлена зависимость равновесного состава продуктов реакции восстановления SO_2 синтез-газом от отношения синтез-газ/ SO_2 .

На рис. 28–30 приведены зависимости степени превращения SO_2 , селективности образования серосодержащих продуктов и выхода элементарной серы от отношения синтез-газ/

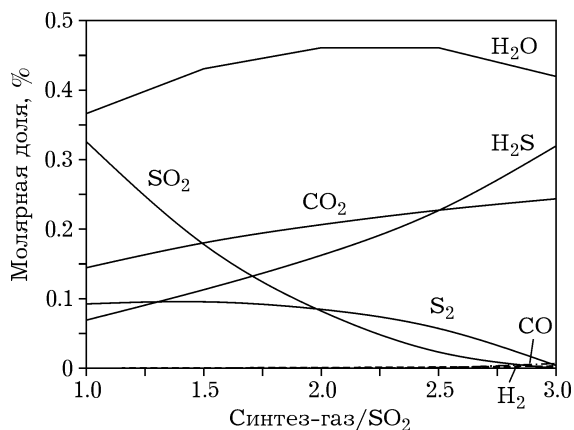


Рис. 27. Влияние отношения синтез-газ/ SO_2 на равновесный состав продуктов взаимодействия SO_2 с синтез-газом состава 75 % H_2 + 25 % CO при температуре $600^\circ C$.

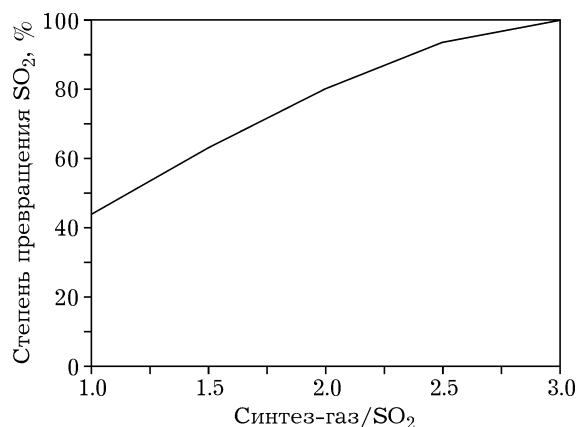


Рис. 28. Зависимость равновесной степени превращения SO_2 от отношения синтез-газ/ SO_2 при взаимодействии SO_2 с синтез-газом состава 75 % H_2 + 25 % CO при температуре 600 °С.

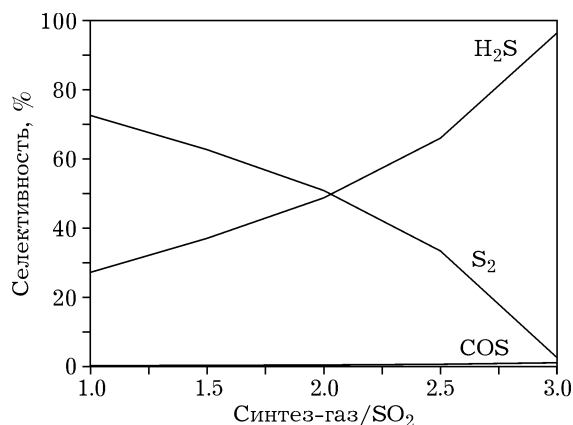


Рис. 29. Зависимость селективности в отношении к образованию серосодержащих продуктов от отношения синтез-газ/ SO_2 при взаимодействии SO_2 с синтез-газом состава 75 % H_2 + 25 % CO при температуре 600 °С.

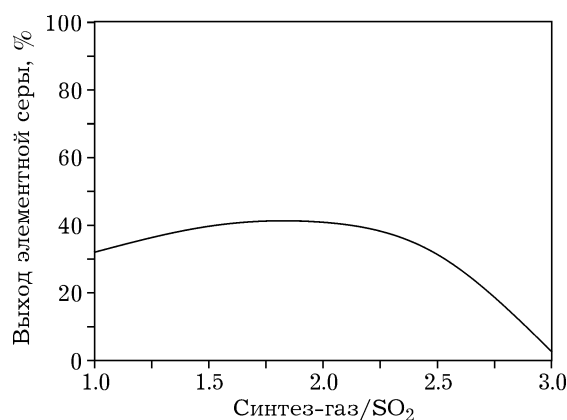


Рис. 30. Зависимость выхода элементарной серы от отношения синтез-газ/ SO_2 при взаимодействии SO_2 с синтез-газом состава 75 % H_2 + 25 % CO при температуре 600 °С.

SO_2 . Видно (см. рис. 28), что с увеличением концентрации синтез-газа в исходной реакционной смеси повышается степень превращения SO_2 . При отношении синтез-газ/ SO_2 более 2 она превышает 80 %. С другой стороны, увеличение отношения синтез-газ/ SO_2 приводит к уменьшению селективности в отношении образования элементарной серы и к одновременному увеличению селективности процесса в отношении образования H_2S (см. рис. 29).

Максимальный выход элементарной серы наблюдается при широком интервале отношений синтез-газ/ SO_2 (1.5–2.2) и равен 40 % (см. рис. 30).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненных термодинамических расчетов процесса восстановления SO_2 синтез-газом можно сделать следующие выводы:

1. В результате взаимодействия SO_2 с синтез-газом в состав равновесной газовой смеси входят преимущественно H_2O , CO_2 , S_2 , H_2S , COS и SO_2 . В заметных количествах CO и H_2 образуются только при температурах выше 800 °С. При увеличении температуры растет равновесная концентрация S_2 и уменьшаются равновесные концентрации H_2S и SO_2 .

2. С увеличением отношения синтез-газ/ SO_2 растет степень превращения SO_2 , одновременно уменьшается селективность процесса по элементарной сере. Отношение синтез-газ/ SO_2 не оказывает существенного влияния на выход серы. Максимальный выход серы обеспечивается при широком диапазоне значений отношения синтез-газ/ SO_2 (1.5–2.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Хайрулин С. Р., Керженцев М. А., Яшник С. А., Сальников А. В., Теряева Т. Н., Илюхин И. В., Садыков Р. Р., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 4. С. 469–489.
- 2 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Яшник С. А., Пармон В. Н., Илюхин И. В. // *Цв. металлы.* 2007. № 7. С. 80–85.
- 3 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Яшник С. А., Илюхин И. В. // *Вестн. КазНУ им. Аль-Фараби. Сер. хим.* 2007. № 3(47). С. 45–63.
- 4 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Яшник С. А., Илюхин И. В., Пармон В. Н. // *Катализ в пром.-сти.* 2008. Спецвыпуск. С. 73–79.
- 5 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Яшник С. А., Керженцев М. А., Коротких В. Н., Пармон В. Н., Илюхин

- И. В., Нафталь М. Н. // Докл. Всерос. конф. "Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта". С.-Петербург, 11–14 декабря 2007.
- 6 Ismagilov Z., Khairulin S., Yashnik S., Parmon V., Plyukhin I. // 14th Int. Congress on Catalysis "Catalysis as the Pivotal Technology for the Future Society". Seoul, Korea, 13–18 July, 2008.
- 7 Пат. 2369435 РФ, 2009.
- 8 Пат. 236943 РФ, 2009.
- 9 Пат. 2372986 РФ, 2009.
- 10 Пат. 2445162 РФ, 2012.
- 11 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Илюхин И. В., Садыков Р. Р., Иванов О. С. // Материалы IV Междунар. конф. "Охрана окружающей среды и промышленная деятельность на Севере". Норильск, 10–12 сентября 2013.
- 12 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Градюшко С. Б., Илюхин И. В. // Цв. металлы. 2013. № 6. С. 89–93.
- 13 Шикина Н. В., Хайрулин С. Р., Керженцев М. А., Яшник С. А., Сальников А. В., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 4. С. 503–510.
- 14 Еремин О. Г. Исследование и разработка эффективной технологии получения элементарной серы из отходящих газов автогенных процессов плавки металлургического сырья: Дис. ... д-ра техн. наук. М., 2005.
- 15 Платонов О. И. Физико-химические основы совершенствования технологии переработки отходящих газов печей Ванюкова: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. С.-Петербург, 2004.
- 16 Электронный ресурс URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/handbook/ivtan/welcome.html>

