Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 628.474.76, 544.723.5 DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17012

Очистка газовых выбросов от диоксида серы с помощью активированного гранулированного сорбента

М. А. Эшмухамедов[1], Т. В. Понамарева[1]✉, Е. Г. Раевская[2]

[1]Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, г. Ташкент, Узбекистан, e-mail: tatyana111183@mail.ru
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 12.08.2019 г., после доработки: 01.06.2020 г., принята в печать: 09.06.2020 г.

Аннотация – Для очистки газовых выбросов промышленных предприятий от опаснейших загрязнителей атмосферы – сернистого ангидрида и других соединений серы разработана каталитическая хемосорбционная система на основе ангренского каолина, содержащая оксиды металлов. Основными компонентами системы являются оксид алюминия (13–15% масс.) и оксид железа(III) (13–18% масс.). Система используется в виде гранул, предварительно активированных методом термопаровой обработки. Изучено влияние температуры, времени и предварительной обработки парами воды и азота на эффективность извлечения диоксида серы из газовых выбросов с помощью разработанной каталитической хемосорбционной системы. Продемонстрированная возможность применения для очистки газовых выбросов полиметаллического материала природного происхождения открывает перспективу использовать для этой же цели золошлаковые отходы металлургической промышленности. Это позволит извлекать из них ценные металлы, а отработанную каталитическую систему использовать для получения удобрений или в качестве коагулянта для очистки сточных вод того же предприятия. Все это делает предложенную технологию практически полностью безотходной.

Ключевые слова: очистка газовых выбросов, диоксид серы, сернистый ангидрид, адсорбция, хемосорбция, катализатор, каолин.

Purification of gas emissions from sulfur dioxide by means of activated granulated sorbent

Murad A. Eshmukhamedov[1], Tatiana V. Ponamaryova[1]✉, and Elena G. Raevskaya[2]

[1]Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Tashkent, Republic of Uzbekistan, e-mail: tatyana111183@mail.ru
[2]N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received: August 12, 2020, Revised: June 1, 2020, Accepted: June 9, 2020

Abstract – A catalytic chemisorption system based on Angren kaolin containing metal oxides has been developed intended for purification of gas emissions of industrial enterprises from the most dangerous atmospheric pollutants - sulfur dioxide and other volatile sulfur-containing compounds. The main components of the system are aluminium oxide (13–15% wt.) and iron(III) oxide (13–18% wt.). The system is used in the form of granules obtained by preliminary thermal-stream activation. The influence of temperature, time and pre-treatment with water and nitrogen vapors on the efficiency of sulfur dioxide extraction from gas emissions using the developed catalytic chemisorption system has been studied. The demonstrated possibility of applying polymetallic material of natural origin for cleaning gas emissions opens up new opportunities for using ash and slag based waste produced by metallurgical industrial enterprises, for the same purpose. This would make it possible to extract valuable metals from the waste, and also use the spent catalytic system for producing fertilizers or as a coagulant for wastewater treatment of the same enterprise. All these potential benefits could make the proposed technology almost completely wasteless.

Keywords: gas emission treatment, sulfur dioxide, sulfurous acid anhydride, adsorption, chemisorption, catalyst, kaolin.

ВВЕДЕНИЕ

Среди химических веществ, загрязняющих атмосферу, диоксид серы (сернистый ангидрид) является одним из самых токсичных загрязнителей [1–3]. По данным ВОЗ, диоксид серы – одна из основных причин высокой заболеваемости и смертности во всем мире, вызванных загрязнением воздуха, поскольку его воздействие на человека в концентрациях, выше предельно допустимых, может приводить к существенному увеличению различных болезней дыхательных путей [3]. Он также является главным фактором выпадения кислотных дождей (при соединении SO_2 с парами воды образуются сернистая и серная кислоты), которые оказывают негативное влияние на здоровье людей и окружающую среду [4].

В то же время SO_2 является одним из самых распространенных компонентов вредных выбросов промышленности [5]. Так, общее количество выбросов диоксида серы антропогенного происхождения в атмосферу превышает значения его выбросов природного происхождения и составляет 60% от общего объема выбросов. В 2018 году общий объем выбросов SO_2 в мире составил 29818 кт/год, в том числе в Узбекистане 381 кт/год (18-е место среди других стран) [3].

Поэтому контроль за выбросами диоксида серы рассматривается как вопрос, имеющий большое значение, как со стороны государственных регулирующих органов, так и широкой общественности. В связи с этим все более актуальной становится задача очистки выбросов промышленных предприятий от сернистого ангидрида и других соединений серы [6].

Одним из эффективных путей снижения содержания SO_2 в промышленных газовых выбросах является сорбционный метод очистки, в частности, метод хемосорбции [7]. Метод хемосорбции основан на поглощении газов и паров твердыми или жидкими сорбентами с образованием малолетучих или малорастворимых химических соединений [8]. Несмотря на большое количество работ посвященных проблемам очистки газов от SO_2 с помощью

различных сорбентов [9–11], поиск новых сорбентов и повышение их эффективности являются весьма актуальными.

В то же время одним из путей решения указанной проблемы очистки промышленных газовых выбросов является разработка и реализация безотходных и малоотходных экологически сбалансированных технологий, поэтому следует обратить внимание на использование в качестве сорбентов материалов природного происхождения и отходов различных отраслей промышленности.

Цель настоящей работы состояла в разработке малоотходной технологии очистки газовых выбросов от диоксида серы методом хемосорбции с использованием сорбентов природного (вторичного) происхождения. Для этого был применен комплексный метод, включающий предварительное доокисление диоксида серы каталитической системой и сорбционное улавливание образующегося триоксида серы активированной твердой адсорбционно-хемосорбционной системой на основе каолина ангренского месторождения, обогащенного оксидом железа.

КОМПЛЕКСНЫЙ ХЕМОСОРБЦИОННЫЙ-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ

Примененный нами метод хемосорбционно-каталитической очистки газовых выбросов от диоксида серы описан в наших предыдущих работах [8, 12, 13].

Суть комплексного метода и технологии очистки заключается в предварительном доокислении диоксида серы каталитической системой с последующим сорбционным улавливанием образующегося триоксида серы твердой адсорбционно-хемосорбционной системой. При этом в качестве сорбентов предлагается использовать местный природный материал ангренский каолин с извлечением из него активного вещества, обогащенный оксидом железа Fe_2O_3. Предложенная сорбционная система обеспечивает хемосорбцию диоксида и триоксида серы на полиметаллических оксидах, обладающих развитой поверхностью пор [14–16]. Систему предварительно активируют путем обработки гранул паровоздушной смесью, что положительно влияет на механическую прочность и увеличивает сорбционные свойства.

Хемосорбционный способ очистки отходящих газов от диоксида серы на оксидах металлов включает следующие стадии:

а) сорбция диоксида серы;

б) доокисление диоксида серы в триоксид серы на поверхности каталитической адсорбционно-хемосорбционной системы;

в) синтез (образование) сульфатов металлов на поверхности указанной системы;

Примененная система обеспечивает образование сернокислотных солей металлов, которое осуществляется за счет поверхностных атомов кислорода оксида металла по следующей схеме:

$$2MeO_x + SO_2 \rightarrow MeO_{x-1} + SO_3 \rightarrow MeSO_4 + MeO_{x-2}.$$

Важным преимуществом способа является то, что он не требует регенерации сорбционно-каталитической системы, поскольку синтезированные в процессе очистки сернокислые соли вторичных материалов (из исходной смеси полиметаллических оксидов) могут быть применены в качестве коагулянтов при очистке сточных вод на тех же самых промышленных предприятиях, на которых они производятся. Кроме того, метод позволяет одновременно с очисткой газов выделять металлы из отходов производства металлургических предприятий и тем самым утилизировать эти отходы, которые ранее из-за малого содержания металлов не имели применения. Таким образом, благодаря этим преимуществам разработанный способ можно считать безотходным.

В данной работе было изучено влияние температуры, времени и предварительной обработки парами воды и азота на эффективность извлечения диоксида серы из газовых выбросов с помощью разработанной абсорбционно-каталитической-хемосорбционной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка для проведения экспериментов по очистке газовых смесей описана в работе [13]. Методика эксперимента описана ранее [12]. Эксперименты проводили с адсорбционно-каталитической-хемосорбционной системой, предварительно термически обработанной при 500°С. Температура экспериментов по очистке газовой смеси варьировалась от 150 до 450°С.

В качестве каталитической хемосорбционной системы применялась полиметаллическая смесь вторичного происхождения – алюможелезная система, которая является основным компонентом ангренского каолина.

Исходный каолин ангренского месторождения (Узбекистан) имел нижеследующий химический состав: массовая доля оксида алюминия – до 35%, массовая доля оксида железа Fe_2O_3 – в интервале 0,4–0,6%, массовая доля оксида кремния 47,0–48,0%, массовая доля влаги – до 12%.

На ее основе была синтезирована каталитическая хемосорбционная система, обогащенная оксидом железа(III). Основными компонентами полученной системы были оксид железа Fe_2O_3 (13–15% масс.) и оксид алюминия Al_2O_3 (13–18% масс.) [14]. Кроме этих оксидов в смеси содержались оксиды CaO, MgO, SiO_2, а также в малых количествах оксиды I и VIII группы периодической системы химических элементов.

Сорбционная система использовалась в виде гранул со средними размерами 3 х 3 мм или 4 х 4 мм. Гранулы подвергались предварительной термопарогазовой активации путем пропускания через стационарный слой сорбционно-каталитической системы водяного пара при соотношении 1 : 10 (адсорбент-вода) при скорости воздушного потока 2000 $час^{-1}$ при 170–250°С.

В исследовании также применялась модельная бинарная система Al_2O_3–Fe_2O_3 с содержанием последнего 10%.

Концентрацию оксидов серы в модельных газовых смесях определяли иодометрическим методом, как описано в [17].

Поглотительную способность (сероемкость) сорбционной системы рассчитывали по формуле:

$$a_i = \frac{(C^H_{SO_2} - C^K_{SO_2}) \cdot V \cdot M_{SO_2} \cdot 100}{100 \cdot 22{,}4 \cdot G} = \%масс.$$

где i – промежуток времени, в течение которого протекает сорбция диоксида серы, мин; V – объем очищенного газа, л; M_{SO_2} – относительная молекулярная масса SO_2; $C^н$ и $C^к$ – начальная и конечная концентрация диоксида серы, соответственно; G – навеска сорбционной системы, г.

Степень очистки газа от кислых газов рассчитывалась, исходя из концентрации диоксида серы до и после очистки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс очистки был изучен на модельных газовых смесях с содержанием диоксида серы от 0,26 до 0,65% об., остальные компоненты модельных смесей – CO_2 (до 8% об.), водяной пар и воздух.

В предварительных экспериментах было установлено, что наибольшая эффективность очистки с помощью указанной выше адсорбционной каталитической системы достигается, если систему подвергают предварительному прокаливанию при температуре 500°С, а температуру сорбции устанавливают равной 200°С, поэтому для проведения экспериментов выбрали температуру 200°С как оптимальную для проведения процесса очистки. Более подробно влияние температуры на эффективность извлечения SO_2 из модельных газовых смесей будет рассмотрено ниже.

Ранее было показано, что интенсивность образования сульфатов металлов может увеличиваться в присутствии азота и паров воды [12]. Поэтому с целью повышения эффективности очистки с помощью указанной системы были проведены эксперименты по изучению хемосорбции диоксида серы в потоке азота, однако при этом степень очистки была незначительной - до 5% при продолжительности процесса 60 мин. Возможно, отсутствием кислорода объясняется то, что очистка газа от диоксида серы в потоке азота идет очень слабо и при этом образуется лишь незначительное количество сернокислотных солей металлов.

Напротив, введение паров воды в зону реакции оказало положительное влияние на эффективность очистки. На рис. 1 показано изменение степени очистки в принятых условиях без введения и с введением паров воды. Воду вводили в количестве 10% от количества исходного кислого газа. В качестве сорбента использовали модельную бинарную смесь $A1_2O_3$-Fe_2O_3 (содержание Fe_2O_3 10%).

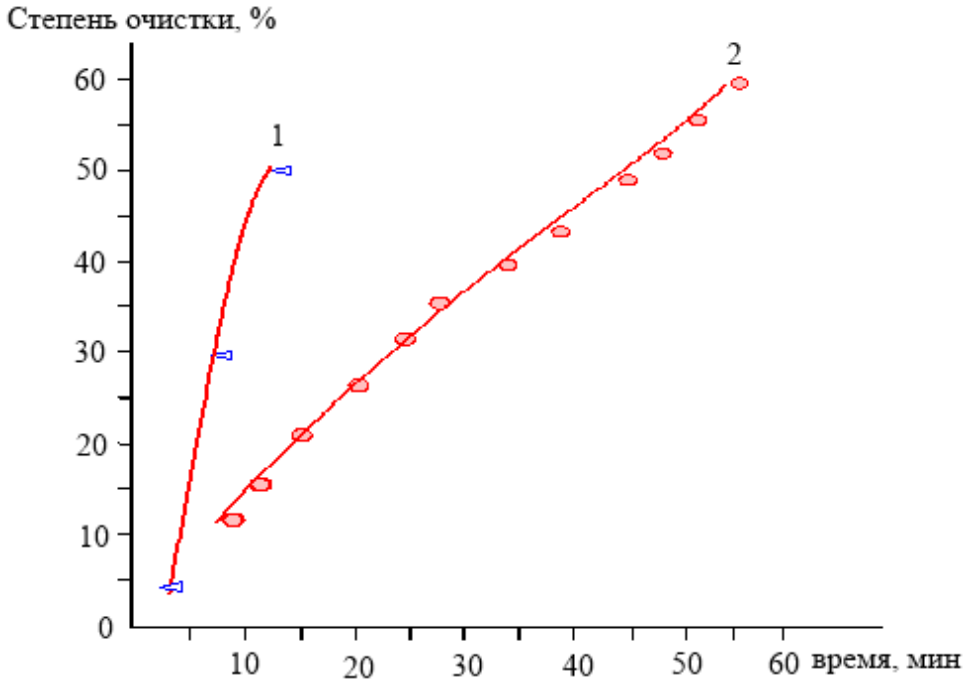

Рис. 1. Зависимость степени очистки газовой смеси от диоксида серы во времени при температуре опыта 200°С с применением хемосорбционной системы, состоящей из $A1_2O_3$–Fe_2O_3. Обозначения: 1 – с парами воды (воду вводили в количестве 10% об. от общего количества кислого газа, содержание SO_2 в исходном газе 0,65%); 2 – без воды.

Fig. 1. Time dependence of degree of purification from sulfur dioxide at 200°C for model gas mixture by means of chemisorption system based on $A1_2O_3$–Fe_2O_3. Designations: Θ–Θ – without water; Δ–Δ – with water vapor (amount of added water is 10% vol. from the total volume of acidic gas, the content of SO_2 in the feed gas is 0.65%).

Как видно из рисунка, в присутствии паров воды за счет увеличения скорости очистки 50%-ная степень очистки достигается за значительно более короткое время, что говорит в пользу предположения о том, что образование конечного продукта протекает в направлении образования сульфит-сульфатов металлов. Таким образом, полученные результаты показывают, что в присутствии паров воды продолжительность достижения одной и той же степени очистки сокращается приблизительно в 3 раза. Поэтому все дальнейшие эксперименты проводили с введением в газовую смесь 10% паров воды.

Результаты изменения степени очистки газа и количества хемосорбированного диоксида серы с нарастанием времени при варьировании концентраций SO_2 в газовой смеси приведены в табл. 1. Хемосорбцию определяли как количество образующихся сернокислых солей металлов по формуле:

$$\mathbf{M_n = N_m \cdot M/m}$$

где M_n – масса образующихся сернокислых солей металлов, N_m – масса исходного сорбента, M – масса поглощенного газа; m – общая масса хемосорбента.

Из таблицы видно, что при концентрации SO_2 в газовой смеси 0,65% степень очистки составляет – 54% об. Снижение содержания SO_2 в газе приводит к увеличению степени очистки, однако в интервале концентраций SO2 от 0,44 до 0,26% об., степень очистки практически не меняется и составляет 57–58% об. (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость степени очистки газа от концентрации SO_2 в исходном газе

Table 1. Dependence of the degree of gas purification on the concentration of SO_2 in the feed gas

№	Содержание диоксида серы, %		Количество хемосорбированного SO_2 в виде солей $MeSO_n$, г	Степень очистки, % об.	Время снижения степени очистки до 0-10%, мин
	До очистки	Через 5 мин после начала очистки			
1	0,65	0,30	0,35	54	55
2	0,44	0,19	0,25	57	55
3	0,33	0,14	0,19	57	100
4	0,26	0,11	0,15	58	125

Опыты по кинетике хемосорбции проводили с модельными газовыми смесями, содержащими от 0,26 до 0,65% об. диоксида серы при температуре процесса 200°С в присутствии в газовой смеси паров воды в количестве 10 об.% от общего количества кислого газа. Кинетика хемосорбции диоксида серы на примененной хемосорбционной системе приведена на рисунке 2.

Как видно из рисунка, снижение содержания диоксида серы в исходном газе приводит к увеличению степени очистки, однако в интервале концентраций SO_2 от 0,44 до 0,26% об., степень очистки через 45–60 мин практически одинакова и составляет 57–58% об., что аналогично данным таблицы 1.

Установлено, что с понижением исходной концентрации диоксида серы в газовой смеси в диапазоне 0,65–0,26% об. сероемкость (т.е поглотительная способность сорбента) увеличивается. С течением времени сероемкость при всех концентрациях SO_2 в газовой смеси линейным образом снижается. Важно отметить, что количество вступающего в химическое взаимодействие молекулярного диоксида серы остается постоянным независимо от концентрации газа. Это условие является существенным для внедрения разрабатываемого способа в промышленность.

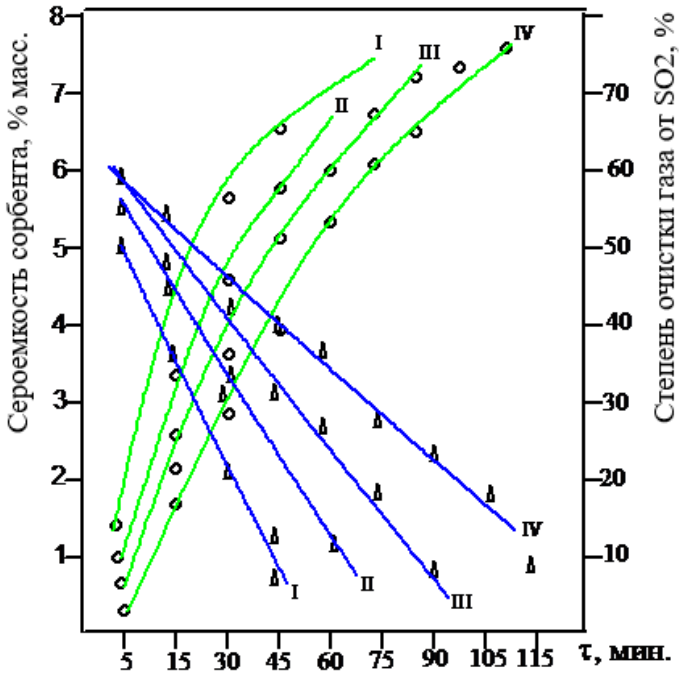

Рис. 2. Изменение степени очистки и сероемкости сорбента во времени в присутствии паров воды в газе (10% об. от общего количества кислого газа) при различных концентрациях SO_2 в газовой смеси: 0,65 (I), 0,44 (II), 0,33 (III), 0,26 (IV) об.%. Температура опыта – 200°С, температура прокаливания сорбента 500°С, сорбент – обогащенный железом ангренский каолин.

Fig. 2. Change in degree of purification and SO_2 adsorption capacity of the sorbent over time in the presence of water vapor in the gas mixture (10% vol. from the total volume of acidic gas) at various concentrations of SO_2 in the gas mixture: 0.65 (I), 0.44 (II), 0.33 (III), 0.26 (IV) vol.%. The temperature is 200°C, the sorbent is iron-enriched Angren kaolin, preliminarily annealed at 500°C.

Результаты изучения кинетики позволяют сделать предположения о возможном механизме процесса. Мы предполагаем, что в примененных нами условиях очистки газовых выбросов от диоксида серы в присутствии водяного пара с помощью разработанной каталитической хемосорбционной системы возможно присутствие следующих механизмов.

Во-первых, вероятно, в присутствии воды в исходной газовой смеси направление обратимой реакции окисления диоксида серы сдвигается в сторону образования сульфатов. Образованию сульфата в этом случае могут предшествовать реакции согласно схеме:

$$SO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2SO_3 \leftrightarrow HSO_3^- + H^+;\ HSO_3^- \leftrightarrow SO_3^{2-} + H^+.$$

Не исключена возможность одновременного протекания реакций по другим схемам, например:

$$\text{а)}\ MeO + SO_2 \rightarrow MeSO_3;$$
$$MeSO_{3\,(р\text{-}р)} + H_2O \rightarrow MeSO_4$$

или

$$\text{б)}\ SO_2 \xrightarrow{\text{кат-р MeOx}} SO_3;$$
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4;$$
$$H_2SO_4 + MeO \rightarrow MeSO_4 + H_2O.$$

где Me – металл.

Возможно одновременное протекание реакций по всем или многим из вышеперечисленных направлений с образованием в качестве конечного продукта соответствующих сульфатов металлов. Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что присутствие водяных паров в газовых выбросах положительно сказывается на степени их очистки.

Обобщение полученных экспериментальных данных позволило раскрыть взаимосвязь влияния температуры, влажности, концентрации и времени на кинетику процесса хемосорбции и сформулировать положения о возможности дальнейшего повышения эффективности степени очистки.

Из результатов экспериментальных данных следует, что уменьшение концентрации диоксида серы в исходном газе, а также увеличение температуры предварительной активации используемого сорбента приводит к повышению степени очистки. Были исследованы разные тепловые режимы очистки, ориентируясь на температуру газового потока выбросов энергетических установок. Наиболее высокая исследованная температура была равна 700°C. Было выбрано два оптимальных режима температур для активации системы и процесса очистки. Для очистки газовых смесей с температурой газового потока около 400°C наилучшие результаты по очистке достигаются, если проводить предварительную термохимическую активацию сорбционной системы в интервале температур 800–900°C. А при температуре газового потока на выходе из выбросной трубы и при температуры в реакторе 200–250°C следует проводить активацию в интервале температурного режима 400–600°C. После активации механическая прочность гранул сорбционной системы увеличивается до 3,0 кг на гранулу (прочность исходных гранул составляла 1,2–1,7 кг на гранулу). Таким образом, значение прочности увеличивалось в 1,5 раза, что соответственно изменяло количество микропор и макропор, общий объем, которых возрастал от 0,2 $см^3$/г до 0,3 $см^3$/г.

Экспериментальным путем подтверждено, что полученная хемосорбционная система на базе природных сырьевых ресурсов с активной поверхностью частиц не менее 800 $м^2$/г с хорошо развитой пористостью приводит к увеличению динамической емкости сорбционной способности образцов приблизительно в 2 раза.

С одной стороны, повышение температуры процесса хемосорбции, благодаря активации оксида металла, благоприятствует повышению скорости окисления диоксида серы до триоксида серы, что увеличивает как количество образующегося сульфата, так и, соответственно, степень очистки газа. С другой стороны, повышение температуры выше 700°C представляется нецелесообразным, поскольку при температуре 880°C образовавшиеся сульфаты металлов разлагаются с получением исходных компонентов.

Таким образом, в результате проведенных нами исследований рекомендуемая температура очистки в данных условиях – 200°C. Оптимальной влажностью газовой смеси для высокотемпературной очистки следует считать влажность 10–20% от содержания кислых газов.

Важно отметить, что очистка промышленных газовых выбросов от оксидов серы на пористом полиметаллическом оксиде сопровождается

одновременным увеличением содержащихся в нем оксидов металлов в виде сульфатов. Это дает возможность использовать отработанную каталитическую систему для получения удобрений для щелочных почв - сульфата аммония при применении аммонийных удобрений. Установлено, что для практически полного извлечения оксидов металлов требуется при концентрации диоксида серы 0,58% – 7; 0,34% – 9; 0,16 – 14 циклов работы, состоящих из чередующихся процессов адсорбции оксидов серы и извлечения сульфатов металлов. При большом содержании оксидов серы в отходящем газе наряду сокращением цикла «хемосорбция-регенерация», значительно увеличивается степень извлечения металлов.

Предложенный хемосорбционный способ очистки отходящих газовых смесей от диоксида серы не требует специальной подготовки выбрасываемого газового потока. При этом ангренский каолин может быть рекомендован для очистки выбросных газовых потоков химической, металлургической, горно-обогатительной промышленности и теплоэнергетики. Более того, примененный хемосорбционный метод позволяет использовать различные шлаки металлургической промышленности и извлекать из них ценные металлы, которые из-за их малого содержания нецелесообразно извлекать из породы известными методами, что делает данную технологию практически полностью безотходной.

ВЫВОДЫ

1. Предложена оптимальная технология очистки отработанных газовых смесей от сернистого ангидрида с помощью активированной каталитической хемосорбционной системы на основе природных сырьевых ресурсов местного происхождения.

2. Каталитическая хемосорбционная система представляет собой обогащенный оксидом железа(III) каолин ангренского месторождения в виде гранул с активной поверхностью частиц не менее 800 $м^2/г$ с хорошо развитой пористостью, что обеспечивает увеличение динамической емкости сорбционной способности образцов приблизительно в 2 раза.

3. Изучена взаимосвязь влияния температуры, влажности, концентрации SO_2 в газовой смеси и времени на процесс хемосорбции. Рекомендуемая температура очистки газовых выбросов в примененных экспериментальных условиях – 200°С. Каталитическую хемосорбционную систему предварительно активируют термопаровой обработкой в присутствии 10% водяного пара.

4. Уточнены оптимальные параметры предварительной активации сорбционной системы при очистке газовых смесей: при температуре газового потока около 400°С температура термохимической активации должна быть в интервале температур 800–900°С. А при температуре газового потока на выходе из выбросной трубе и в при температуры в реакторе 200–250°С следует производить активацию в интервале температур 400–600°С.

5. Оптимальным следует считать однократное использование каталитической хемосорбционной системы с последующим возвращением

смеси в композицию сернокислотных солей металлов, содержащихся в исходном материале, в качестве коагулянта для очистки сточных вод.

6. В перспективе предполагается использовать в качестве такой системы золошлаковые отходы ангренской тепловой энергостанции, что может сделать предлагаемую технологию практически полностью безотходной.

Список литературы:

1. Slack A.V., Hollinden G.A. (1975). *Sulfur dioxide removal from waste gases*. 2nd Ed. Park Ridge, N.J.: Noyes Data Corporation.
2. Петросян В.С., Шувалова Е.А. (2017). *Химия, человек и окружающая среда*. М.: Буки Веди. С. 88.
3. Dahiya S., Myllyvirta L. (2019). *Global SO_2 emission hotspot database. Ranking the world's worst sources of SO_2 pollution*. Greenpeace Environment Trust, released in August 2019.
4. Бубнов В.П., Довнар Д.А. (2013). Исследование эколого-экономических показателей систем очистки газовых выбросов от диоксида серы. *Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ*, 1, 65 - 72.
5. Klimont Z., Smith S.J., Cofala J. (2013). The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions. *Environ. Res. Lett.*, *8*(1), 1 - 6. https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/1/014003
6. Хайруллин С.Р., Керженцев М.А., Яшник С.А., Сальников А.В., Теряева Т.Н., Илюхин И.В., Садыков Р.Р, Исмагилов З.Р. (2015). Процессы очистки газовых выбросов предприятий цветной металлургии от диоксида серы. Применяемые технологии и катализаторы. *Химия в интересах устойчивого развития*, *23*(4), 469 - 489. DOI: 10.15372/KhUR20150417
7. Шикина Н.В., Хайруллин С.Р., Кузнецов В.В., Рудина Н.А., Исмагилов З.Р. (2015). Разработка и исследование адсорбентов на основе рудных материалов для очистки дымовых газов ТЭС от диоксида серы. *Химия в интересах устойчивого развития, 23*(2), 199 - 208. DOI: 10.15372/KhUR20150215
8. Сафаев М.М., Понамарева Т.В., Каюмова И.К., Эгамова Д.К., Эшмухамедов М.А. (2019). Применение оксидов металлов природного и вторичного происхождения при очистке отходящих газов от кислых компонентов. *Universum: химия и биология, 8*(62), 54 - 58. http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7655
9. Кожанова Е.А., Черных А.А., Рубанов Ю.К., Токач Ю.Е. (2015). Состояние вопроса очистки дымовых газов от диоксида серы. *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*, 3, 180 - 182.
10. Лазарев М.Ю., Зайнуллин А.М., Ретунская Е.Ю. (2019). Закономерности процесса очистки газов от диоксида серы на твердых катализаторах на основе отходов металлообрабатывающих производств. В сборнике: *Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды*. Сборник докладов Международной научно-технической конференции. 2019. С. 209.
11. Магзюмова Г.А., Мусина С.А., Красногорская Н.Н. (2018). Очистка выбросов от следовых количеств диоксида серы сорбентами. В сборнике: *Наука, образование, производство в решении экологических проблем (ЭКОЛОГИЯ-2018).* Материалы XIV Международной научно-технической конференции. 2018. С. 41.
12. Агзамходжаев А.А., Сафаев М.М., Мирзарахимов А.А., Хамраев С.С. (2008). Хемосорбционно-каталитический метод очистки газовых смесей от диоксида серы бинарными и полиметаллическими оксидами вторичного происхождения. *Узбекский химический журнал*, 2, 46 - 49.
13. Мирзарахимов М.С., Сафаев М.А., Шарипов А.А., Агзамходжаев А.А., Сафаев М.М., Хамраев С.С. (2007). Адсорбционный способ очистки отходящих газов производства от

диоксида серы. Сб. мат-лов Респ. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана», Ташкент, 2007. С. 349 - 351.
14. Сафаев М.М., Шарипов А.А., Агзамходжаев А.А., Турсунов М.А., Сафаев М.А., Хамраев С.С. (2007). Композиции адсорбентов на основе полиметаллических оксидов для очистки отходящих газов производства от диоксида серы. *Композиционные материалы. Ташкент*, 4, 63 - 65.
15. Мирзарахимов М.С., Сафаев М.М., Эшмухамедов М.А., Сафаев М.А. (2013). *Очистка от кислых компонентов выбросов энергетических и вентиляционных установок*. Ташкент: ТашГТУ. С. 114.
16. Эшмухамедов М., Мирзарахимов М., Сафаев М. (2014). *Технология очистки выбросов от кислых компонентов*. Ташкент: ТашГТУ.
17. Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. С. 12.

References:

1. Slack, A.V., & Hollinden, G.A. (1975). *Sulfur dioxide removal from waste gases*. 2nd Ed. Park Ridge, N.J.: Noyes Data Corporation.
2. Petrosyan, V.S., & Shuvalova, E.A. (2017). *Chemistry, people, and environment*. M.: Buki Vedi. P. 88 (in Russ.).
3. Dahiya, S., & Myllyvirta L. (2019). *Global SO_2 emission hotspot database. Ranking the world's worst sources of SO_2 pollution*. Greenpeace Environment Trust, released in August 2019.
4. Bubnov, V.P., & Dovnar, D.A. (2013). Investigation of ecological and economical characteristics of systems of gas outburst cleaning from dioxide sulphur. *Energetika. Izvestia vysshykh uchebnykh zavedenij energeticheskikh ob'edinenii SNG = Energetics. Proceedings of CIS higher education institutions and power engineering associations*, 1, 65 - 72 (in Russ.).
5. Klimont, Z., Smith, S.J., & Cofala, J. (2013). The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions. *Environ. Res. Lett.*, *8*(1), 1 - 6. https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/1/014003
6. Khairullin, S.R., Kerzhentsev, M.A., Yasnik, S.A., Salnikov, A.V., Teryaeva, T.N., Ilukhin, I.V., Sadykov, R.R., & Ismagilov, Z.R. (2015). Sulfur dioxide purification processes for gas emissions from non-ferrous metallurgy enterprises. Applied technologies and catalysts. *Khimia v interesakh ustoichivogo razvitia = Chemistry for sustainable development*, *23*(4), 469 - 489 (in Russ.). DOI: 10.15372/KhUR20150417
7. Shikina, N.V., Khairullin, S.R., Kuznetsov, V.V., Rudina, N.A., & Ismagilov, Z.R. (2015). Development and investigation of adsorbents based on ore materials for the purification of flue gas from sulphur dioxide. *Khimia v interesakh ustoichivogo razvitia = Chemistry for sustainable development*, *23*(2), 199 - 208 (in Russ.). DOI: 10.15372/KhUR20150215
8. Safaev, M.M., Ponamaryova, T.V., Kayumova, I.K., Egamova, D.K., & Eshmukhamedov, M.A. (2019). Applications of metal oxides of natural and secondary origin in the purification of waste gases from acidic components. *Universum: khimiya I biologiya = Universum:chemistry and biology*, *8*(62), 54 - 58 (in Russ.). http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7655
9. Kozhanova, M.A., Chernykh, A.A., Rubanov, Yu.K., & Tokach, Yu.E. (2015). State of the art of flue gas purification from sulfur dioxide. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova = Bulletin of V.G. Shukhov Belgorod State Technological University*, 3, 180 - 182 (in Russ.).
10. Lazarev, M.Yu., Zainullin, A.M., & Retunskaya, E.Yu. (2019). Characteristics of the process of gas purification from sulfur dioxide on solid catalysts based on waste from metalworking industries. In: Proceedings of Int. Scient. Techn. Conf. *Innovative approaches to solving modern problems of rational use of natural resources and environmental protection*, 2019. P. 209 (in Russ.).

11. Mazgyumova, G.A., Musina, S.A., & Krasnogorskaya, N.N. (2018). Purification of emissions from sulfur dioxide trace amounts by sorbents. In: Proceedings of XIV Int. Scient. Techn. Conf *Science, education, production in solving environmental problems (ECOLOGY -2018).* P. 41 (in Russ.).
12. Aghzamkhodzhaev, A.A., Safaev, M.M., Mirzarakhimov, A.A., & Kramraev, S.S. (2008). Chemisorption-catalytic method for purification of gas mixtures from sulfur dioxide by binary and polymetallic oxides of secondary origin. *Uzbekskii khimicheskii zhurnal = Uzbek chemical journal*, 2, 46 - 49 (in Russ).
13. Mirzarakhimov, M.S., Safaev, M.A., Sharipov, A.A., Aghzamkhodzhaev, A.A., Safaev, M.M., & Khamraev, S.S. (2007). Adsorption method for purification of waste gases from sulfur dioxide production. Proceedings of Republican Scient. Techn. Conf. “Actual problems of creation and use of high technologies of processing of mineral and raw materials of Uzbekistan”, Tashkent, 2007. P. 349 - 351 (in Russ.).
14. Safaev, M.M., Sharipov, A.A., Aghzamkhodzhaev, A.A., Tursunov, M.A., Safaev, M.A., & Khamraev, S.S. (2007). Polymetallic oxide-based adsorbent compositions for purification of exhaust gases from sulfur dioxide. *Kompositsionnye materialy. Taskent = Composite materials. Tashkent*, 4, 63 - 65 (in Russ.).
15. Mirzarakhimov, M.S., Safaev, M.A., Eshmukhamedov, M.A., & Safaev, M.A. (2013). *Purification of emissions of power and ventilation installations from acid components.* Tashkent: TashGTU. P. 114 (in Russ.).
16. Eshmukhamedov, M., Mirzarakhimov, M., & Safaev, M. (2014). *Technology for cleaning emissions from acidic components.* Tashkent: TashGTU (in Russ.).
17. Collection of methods for determining concentration of pollutants in industrial emissions. L.: Gidrometeoizdat, 1987. P. 12 (in Russ.).