

М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян

Раздельное определение SO_2 , NO_2 и NO в газовых смесях

Раздельное определение SO_2 , NO_2 и NO в газовых смесях является одним из основных моментов при изучении химизма и технологического процесса нитрозного метода получения серной кислоты [1, 2, 3].

Как известно, принцип раздельного определения SO_2 , NO_2 и NO основан на способности концентрированной серной кислоты поглощать эквимолекулярную смесь NO_2 и NO [1] из газовых смесей и возможен при условии, когда концентрация окиси азота превышает концентрацию двуокиси азота ($\text{NO} > \text{NO}_2$).

Существуют два метода раздельного определения*:

1. Метод Шульца. По этому методу, после поглощения эквимолекулярной смеси производится отдувка сернистого газа из поглотителя. Однако трудность обеспечения полной отдувки SO_2 приводит к определенным ошибкам [1, 2].

2. Метод эвакуированных колб. Пробу газа набирают в две эвакуированные колбы. В одну колбу газ набирается непосредственно через стеклянную трубку, в другую — через поглотитель с концентрированной серной кислотой [3].

Для предотвращения окисления NO в NO_2 при раздельном определении в присутствии кислорода рекомендуется всасывать газ с большой объемной скоростью (1,0—0,8 л/мин). Но увеличение скорости газа приводит к уменьшению степени абсорбции [4], что сильно увеличивает погрешность опыта, особенно при анализе низкоконтрированных газов. При высоких концентрациях газовых смесей по NO , даже при больших объемных скоростях, значительная часть ее успевает окислиться во время опыта.

В литературе отсутствует метод раздельного анализа SO_2 , NO_2 и NO в газовых смесях при условии $\text{NO}_2 > \text{NO}$, а методы раздельного определения в присутствии кислорода нельзя считать точными.

В данной работе предлагается метод расчета концентраций NO и NO_2 в точке отбора газа при раздельном определении SO_2 , NO_2 и NO в газовых смесях (SO_2 , NO_2 , NO , N_2 , O_2) с учетом окисления NO в NO_2 во время анализа, а также схема прибора для раздельного определения при любых соотношениях NO и NO_2 .

* КолOMETрическое определение NO_2 и NO в случае газовых смесей NO_2 , NO , SO_2 неприемлемо [5].

Известно, что скорость реакции окисления NO в NO₂ выражается уравнением [6]:

$$k^0_0 \tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{(b-a)a}{(1-a)a} + \ln \frac{1-a}{1-\frac{aa}{b}} \right] \quad (1)$$

где k^0_0 — константа скорости, соответствующая концентрациям, выраженным в объемных процентах и времени в секундах (рис. 1),

τ — время окисления в секундах,

$2a$ — начальная концентрация окиси азота в объемных процентах,

b — начальная концентрация кислорода,

α — степень окисления окиси азота.

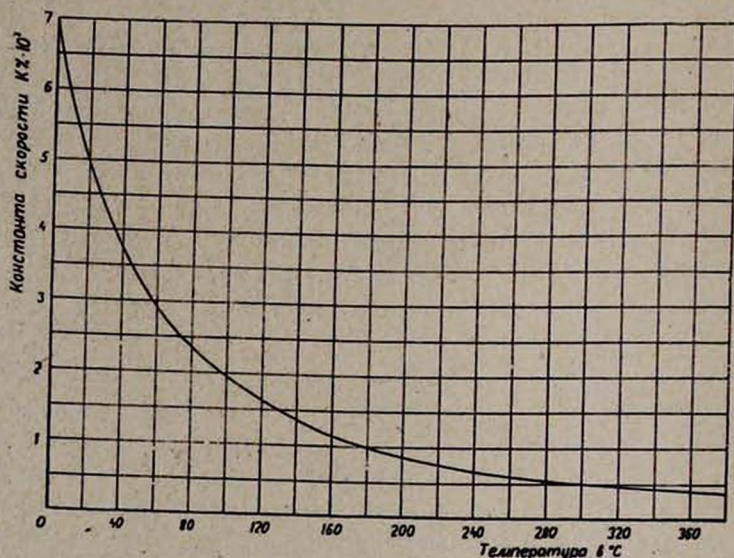


Рис. 1.

При небольшой концентрации окиси азота и большом избытке кислорода, когда концентрацию последнего можно принять за постоянную величину, уравнение (1) принимает вид:

$$k^0_0 \tau = \frac{\alpha}{ab(1-\alpha)} \quad (2)$$

Конечная концентрация окиси азота — $2c$, степень окисления — α и начальная концентрация окиси азота — $2a$ находятся в зависимости:

$$\alpha = \frac{a-c}{a} \quad \text{или} \quad a = \frac{c}{1-\alpha} \quad (3)$$

После подстановки значения α (ур. 3), уравнение 2 принимает вид:

$$a = k^0_0 \tau c b \quad (4)$$

Значение τ определяется из соотношения

$$\tau = \frac{v}{w} [\text{сек}], \quad (5)$$

где, v — окислительный объем (см^3)

w — объемная скорость газа ($\text{см}^3/\text{сек.}$)

v и w — определяются из условий опыта.

Величина „ c “ определяется из соотношения

$$2c = \frac{A+B}{2} \quad (6)$$

где A — концентрация NO и NO_2 в колбе (колба № 1), в которую газ всасывается непосредственно,

B — концентрация NO в колбе (колба № 2), в которую всасывается газ, прошедший через поглотитель с серной кислотой.

Зная значения „ c “ и τ из опыта и пользуясь уравнениями 3,4 и графиком (рис. 1), определяется концентрация окиси азота в точке отбора газа (a). Концентрация двуокиси азота в этой точке определяется уравнением:

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{A-B}{2} - 2(a-c) \quad (7)$$

Опытная проверка предложенной методики была проведена на экспериментальной установке (рис. 2).

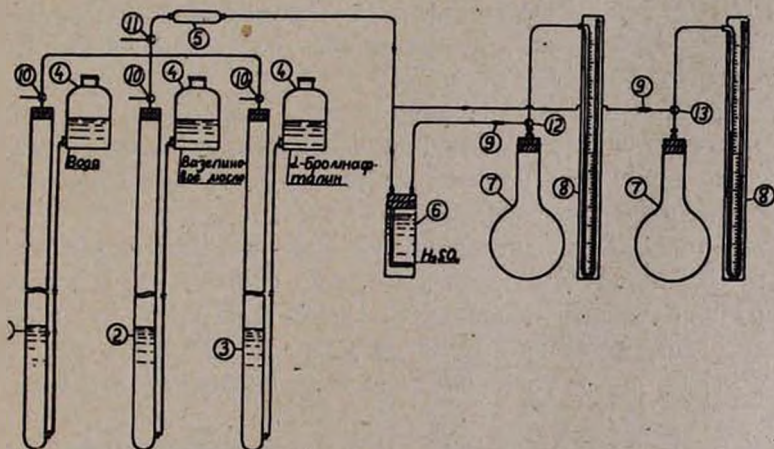


Рис. 2. Экспериментальная установка для раздельного определения NO , NO_2 и SO_2 в газовой смеси: 1 — газовая бюретка для NO ; 2 — для SO_2 ; 3 — для NO_2 ; 4 — уравнивающие склянки; 5 — смеситель; 6 — барботер; 7 — вакуумированные колбы; 8 — манометры; 9 — капилляры; 10–13 — трехходовые краны.

Необходимая для опыта газовая смесь, соответствующая производственным газам, приготавливалась смешением SO_2 , NO_2 , NO , N_2 и O_2 с помощью газоизмерительных бюреток, в которых находилась смесь

SO_2 , NO_2 и NO с азотом, а при необходимости — с воздухом. В качестве газоизмерительных бюреток служили стеклянные трубы емкостью 1,0—1,5 л и диаметром 30 мм. Азот набирался в бюретки из газометра, который заполнялся из баллона после аммиачной очистки [8]. Двуокись азота получалась разложением нитрата свинца, а окись азота готовилась взаимодействием концентрированного раствора нитрита натрия с солянокислым раствором FeSO_4 [8].

Запорными жидкостями являлись: для сернистого газа — вазелиновое масло, для двуокиси азота — бромнафталин [1], для окиси азота — вода. В качестве барботера поглотительной склянки применялся стеклянный фильтр № 2.

Газы из бюреток, после смешения, направлялись в эвакуированные колбы. Значительный перепад давления в линиях всоса, создаваемый капиллярами, обеспечивал равномерное поступление газа во время опыта. В начале опыта система продувалась газовой смесью, а в конце — азотом.

Расход газа определялся по показаниям бюреток и манометров. Определение сернистого газа и общего количества окислов азота производилось методом эвакуированных колб (SO_2 определялся методом осаждения) [7]. Для определения концентраций окислов в бюретках определенные количества газов из них всасывались в эвакуированные колбы, окислялись трехпроцентной перекисью водорода и титровались 0,1 н. раствором NaOH по метилроту.

Надежность работы на экспериментальной установке для раздельного определения была проверена опытами при отсутствии кислорода, то есть в условиях, исключающих окисление NO в NO_2 во время опыта.

Результаты этих опытов приведены в таблице 1. Из таблицы следует, что погрешность опытов находилась в допустимых пределах.

Опытные данные по проверке предложенной методики, а также результаты их обработки приведены в таблице 2.

Из таблицы следует, что даже при сравнительно низких концентрациях газов по окислам азота (объемная скорость приблизительно 0,2 л/мин.) погрешность анализов без учета окисления NO в NO_2 во время опыта доходит по NO_2 до 30%, по NO до 20%. Учет окисления NO в NO_2 во время опыта снижает погрешность анализов до 4—5 %.

Учитывая то обстоятельство, что в заводских условиях невозможно обеспечить малый окислительный объем во время анализа и, следовательно, малое время контактирования, даже при объемных скоростях 0,8—1,0 л/мин., становится очевидным целесообразность предложенной методики для раздельного определения SO_2 , NO_2 и NO в газовых смесях.

Надежность работы экспериментальной установки для раздельного определения SO_2 , NO_2 и NO (рис. 2), а также то обстоятельство,

Состав газа, поступающего на анализ в %			Состав газа в колбе № 1 в %			Концентр. NO в колбе № 2 в %
SO ₂	NO ₂	NO	SO ₂	NO ₂ , NO		
0,32	0,064	0,772	0,32	0,83		0,70
0,84	0,134	0,868	0,874	1,054		0,774
1,50	0,146	0,908	1,48	1,08		0,776

Состав газа, поступающего на анализ в %			Состав газа в колбе № 1 в %		Конц. NO в колбе № 2 в %	Состав газовой смеси по анализам в %			b	τ	t° в °
SO ₂	NO ₂	NO	SO ₂	NO, NO ₂		SO ₂	NO ₂	NO			
—	—	0,89	—	0,89	0,713	—	0,088	0,802	7,6	5,82	15
—	—	1,78	—	1,78	1,08	—	0,35	1,43	7,6	5,82	15
0,234	—	0,62	0,24	0,725	0,420	0,24	—	0,573	9,4	4,30	12
0,22	0,12	0,557	0,226	0,65	0,34	0,226	0,155	0,495	12,3	4,4	12
0,151	0,197	0,825	0,15	1,04	0,518	0,15	0,261	0,779	9,26	4,4	12

Таблица 1

Состав газовой смеси по анализам в %			Погрешность опыта в %		
SO ₂	NO ₂	NO	SO ₂	NO ₂	NO
0,32	0,065	0,765	0,0	1,5	0,9
0,874	0,140	0,914	4,0	4,3	5,0
1,48	0,152	0,928	1,3	3,9	2,2

Таблица 2

C	k %	α	Расчетное значение 2 α	Конц. NO ₂ поступ. на анализ по расчету в %	Погрешность опыта в %			
					без учета окисления NO в NO ₂ во время опыта		с учетом окисления NO в NO ₂ во время опыта	
					NO ₂	NO	NO ₂	NO
0,0054	0,0955	0,887	—	—	—	—9,9	—	—0,3
0,0054	0,1710	1,725	—	—	—	—19,7	—	—3,65
0,0056	0,0653	0,613	—	—	—	—7,0	—	—1,1
0,0056	0,0751	0,537	0,115	+29,2	—11,3	—4,2	—3,9	
0,0056	0,0855	0,854	0,186	+24,6	—5,6	—5,6	+3,4	

что получение окиси азота в лабораторных условиях [8] не вызывает трудности, а запорной жидкостью для NO является вода, позволяют предложить схему прибора для раздельного определения SO_2 , NO_2 и NO в газовой смеси при любых соотношениях NO и NO_2 (рис. 3).

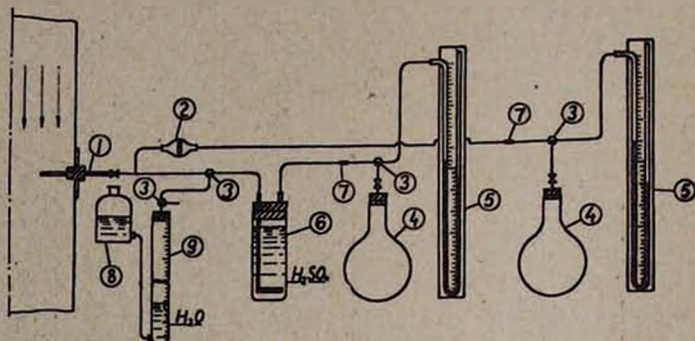


Рис. 3. Прибор для раздельного определения NO, NO_2 и SO_2 : 1 — газоотводная трубка; 2 — фильтр; 3 — трехходовые краны; 4 — круглодонные колбы; 5 — манометры; 6 — поглотитель NO+ NO_2 ; 7 — капилляры; 8 — уравнит. склянка; 9 — газовая бюретка.

Схема основана на применении метода эвакуированных колб для раздельного определения SO_2 , NO_2 и NO и дозировании NO в анализируемую газовую смесь с целью обеспечения соотношения NO : $\text{NO}_2 > 1$.

Пробу газа отбирают в две эвакуированные колбы. В одну колбу газ набирается непосредственно через стеклянный фильтр, в другую — через поглотитель с концентрированной серной кислотой. Анализ газов в эвакуированных колбах и последующий расчет SO_2 , NO_2 и NO производится способом, указанным выше. Дозировка NO из газомерительной бюретки, заполненной газовой смесью N_2 и NO, производится лишь в случае отношения $\text{NO}:\text{NO}_2 \leq 1$; при этом ее количество следует учесть при расчете концентрации газов.

Используя предложенный прибор и метод расчета, становится возможным точное определение концентраций NO_2 и NO при любых их соотношениях в газовых смесях.

Выводы

1. Показана невозможность точного определения концентрации NO_2 и NO в газовых смесях (SO_2 , NO_2 , NO, N_2 и O_2) без учета окисления NO в NO_2 во время анализа.

2. Предложен метод расчета концентраций NO_2 и NO в точке отбора газа при раздельном определении SO_2 , NO_2 и NO, учитывающий окисление NO в NO_2 во время анализа.

3. Предложена схема прибора, с помощью которого возможно раздельное определение SO_2 , NO_2 и NO в газовых смесях при любых соотношениях NO и NO_2 .

Научно-исследовательский институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 12 III 1958

Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Հ. Գրիգորյան և Ս. Ս. Ղազարյան

ԳԱԶԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐՈՒՄ SO_2 , NO_2 ԵՎ NO -Ի ԱՆՋԱՏ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ազոտի օքսիդի և երկօքսիդի եկվիմոլեկուլյար հարաբերությունների ղեպքում խիտ ծծմբական թթուն ազոտի օքսիդների լավ կլանիչ է: Այդ նկատի ունենալով, գազային խառնուրդների անալիզի ժամանակ այն անց են կացնում խիտ ծծմբական թթվի լուծույթով, որից հետո օդի օգնությամբ հեռացվում է թթվում լուծված ծծմբային գազը: Այս եղանակով կատարված անալիզի արդյունքները վերարտադրելի չեն: Դա բացատրվում է SO_2 գազի լրիվ հեռացման դժվարությամբ: Դրանից խուսափելու համար առաջարկված է գազը ներծծել երկու էվակուացված կոլբաների մեջ, որոնցից մեկից առաջ գրվում է ծծմբաթթվական կլանիչ:

Նշված մեթոդներով ազոտի օքսիդը երկօքսիդի վերածելը կանխելու նպատակով առաջարկվում է գազը ներծծել մեծ արագությամբ ($0,8-0,9$ լ/րոպե), Բայց գազի այդ արագությունների ղեպքում իջնում է աբսորբցիայի աստիճանը, որը կապված է մեծ սխալների հետ, հատկապես գազի ցածր կոնցենտրացիաների ղեպքում:

Դրականության մեջ բացակայում է SO_2 , NO_2 և NO գազերի անջատ անալիզի վերոհիշյալ թերություններից զերծ մեթոդ, իսկ $\text{NO}_2 > \text{NO}$ ղեպքի համար անալիզի մեթոդ ընդհանրապես չկա:

Ներկա հոդվածում առաջարկվում է հաշվման մի եղանակ, որը հնարավորություն է տալիս օգտագործելով փորձի տվյալները, հաշվել անալիզի ժամանակ օքսիդացվող ազոտի օքսիդի քանակը, ինչպես նաև մի սարք, որի օգնությամբ հնարավոր է որոշել SO_2 , NO_2 և NO գազերի կոնցենտրացիան, երբ գազային խառնուրդում (SO_2 , NO_2 , NO , O_2) ազոտի երկօքսիդի կոնցենտրացիան բարձր է ազոտի օքսիդի կոնցենտրացիայից:

Հաշվման մեր մեթոդի հիմքում ընկած է ազոտի օքսիդացման կինետիկ հավասարումը:

Առաջարկված մեթոդիկայի ստուգումը կատարված է փորձնական սարքի օգնությամբ (նկ. 2): Վերջինիս աշխատանքի հուսալիությունը ստուգված է թթվածին չլարունակող գազային խառնուրդով: Փորձի տվյալները բերված են 1 աղյուսակում:

Թթվածին չլարունակող գազային խառնուրդների հետ կատարված փորձերի արդյունքները, ինչպես նաև առաջարկված մեթոդիկայով այդ տվյալների մշակումը, բերված են 2 աղյուսակում:

Փորձի ավարտները ցույց են տալիս, որ նույնիսկ համեմատաբար ցածր կոնցենտրացիաներում, փոքր ծավալային արագության դեպքում $0,2$ լ/րոպե, փորձի սխալը, երբ հաշվի չի առնվում NO-ի օքսիդացումը, հասնում է $20-30\%$ -ի, իսկ վերջինս հաշվի առնելու դեպքում ընդհանուր սխալն իջնում է $4-5\%$ -ի:

Հաշվի առնելով փորձնական սարքի հաջող աշխատանքը, ինչպես նաև այն հանգամանքը, որ լաբորատորիական պայմաններում դժվար է ստանալ ազոտի օքսիդ, առաջարկվում է սարքի մի սխեմա (նկ. 3), որը հնարավորություն է տալիս կատարել SO_2 , NO_2 և NO գազերի անալիզը՝ նրանց ցանկացած հարաբերության դեպքում: Սխեմայում նախատեսված է $\text{NO}_2 : \text{NO} > 1$ պայմանի ապահովումը գազաչափից խողովակի օգնությամբ, որը լցվում է NO-ի կամ NO և N_2 -ի խառնուրդով: Հաշվումների ժամանակ անհրաժեշտ է հաշվի առնել ազոտի օքսիդի քանակը և բաղադրությունը, որը խառնվում է անալիզի ենթարկվող գազին ծծմբական թթվի կլանիչից առաջ:

Այսպիսով օգտագործելով առաջարկված սարքը և հաշվի մեթոդը, հնարավոր է $4-5\%$ -ի ճշտությամբ որոշել NO_2 -ի և NO-ի նախնական կոնցենտրացիան նրանց ցանկացած հարաբերությունների դեպքում:

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Кузьминых, Интенсивный башенный сернокислотный процесс. ГОНТИ-НКТП СССР, Москва, 1939.
2. В. Н. Шульц, П. М. Спиридинов, ЖХП 8, I (1931).
3. Н. Ш. Сафаулин, Хим. пром. 9, 274 (1952).
4. И. А. Апахов, Хим. пром. 7, 257 (1950).
5. Контроль производства серной кислоты. Госхимиздат, Москва, 1942.
6. В. И. Атрощенко, С. И. Каргин, Технология азотной кислоты. Госхимиздат, Москва, 1949.
7. Методы анализа и контроля производства серной кислоты и суперфосфата. Госхимиздат, Москва, 1955.
8. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы. Госхимиздат, Москва, 1947.