

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

Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами

Сообщение II. Улавливание суспензиями извести и известняка

При совместном улавливании низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами абсорбция осложняется химической реакцией в жидкой фазе. Поэтому при проведении экспериментов нами изучалось влияние следующих факторов на процесс превращения SO_2 в SO_4^{2-} :* концентрация окислов азота, кислорода и сернистого газа в исходном газе, степень окисления (α) NO в NO_2 , температура процесса, скорость газового потока, количество поглотителя.

Вышеуказанные, кроме исследуемого, факторы, влияющие на процесс превращения SO_2 в SO_4^{2-} , нами изучались при следующих постоянных условиях: расход газовой смеси 1,85 л/мин; концентрация сернистого газа 0,9—1,2%; окислов азота—0,4%; степень окисления NO в NO_2 75—80%; концентрация кислорода 20—21%; температура опыта 25°C; количество растворителя (вода) 50 мл; количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ —2 г; продолжительность опыта 10 минут.

Для исключения влияния гидродинамических факторов на процесс превращения SO_2 в SO_4^{2-} опыты проведены с одним и тем же поглотителем—суспензиями извести и известняка—при постоянной скорости газового потока. Экспериментальная установка описана ранее [1].

Влияние концентрации окислов азота и степени окисления (α) NO в NO_2 в исходном газе на процесс превращения SO_2 в SO_4^{2-} . Концентрация окислов азота в данных опытах изменялась от 0 до 2,36% (объемных). Как видно из рисунка 1, с увеличением концентрации окислов азота от 0 до 0,3% степень превращения SO_2 в SO_4^{2-} растет от 0,35 до 53%, т. е. более чем в 150 раз, а интенсивность процесса от 0,27 до 35 кг SO_2 /м³ час, т. е. в 130 раз. Дальнейшее увеличение концентрации (до 2,36%) не приводит к увеличению степени

* В дальнейшем мы покажем, что процесс образования сульфатов при совместном поглощении сернистого и нитрозного газов происходит через окисление SO_3^- -иона; поэтому мы считаем тождественными, с точки зрения химизма процесса, понятия: образование сульфатов при совместном поглощении сернистого и нитрозного газов и превращение SO_3^- -иона в SO_4^{2-} -ион.

превращения SO_3 в SO_4 и интенсивности процесса. При совместной подаче сернистых и нитрозных газов степень превращения и интенсивность процесса примерно в шесть раз больше, чем при раздельной подаче (см. рис. 2).

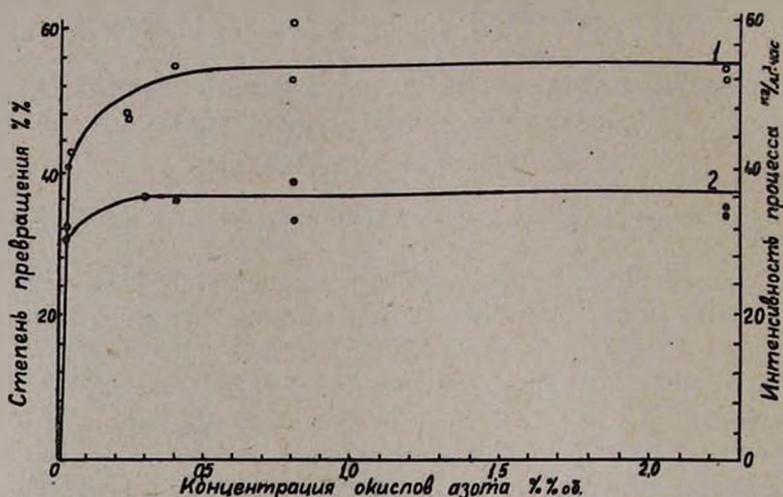


Рис. 1. Зависимость степени превращения SO_3 в SO_4 и интенсивности процесса от концентрации окислов азота.
1 — степень превращения, 2 — интенсивность процесса.

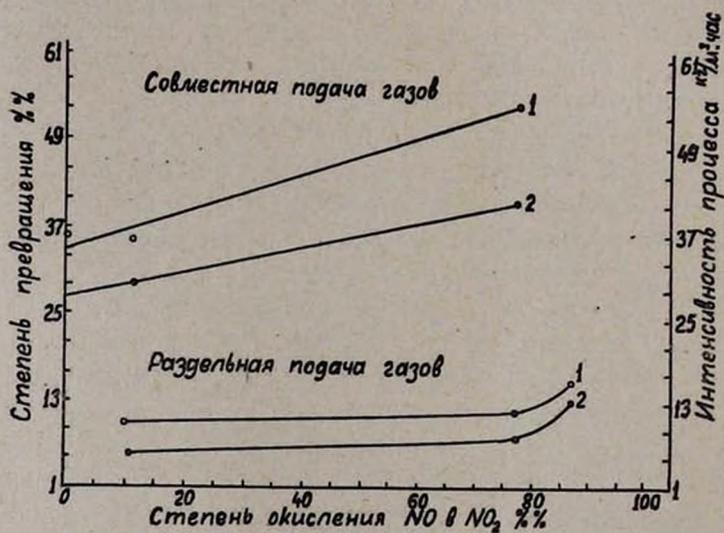


Рис. 2. Зависимость степени превращения SO_3 в SO_4 и интенсивности процесса от степени окисления NO в NO_2 при совместной и раздельной подаче газов.
1 — степень превращения, 2 — интенсивность процесса.

Влияние степени окисления (α) NO в NO₂ изучено при совместной и раздельной подаче газов*. При изменении объема от 0 до 5 (совместная подача) и от 0,15 до 10 л (раздельная подача) степень окисления α соответственно изменялась от нуля до 77,3 и от 10,8 до 87,3% (см. рис. 2). Как видно из рисунка 2, с увеличением значения α от нуля до 77,3%, при совместной подаче газовой смеси, степень превращения SO₃ в SO₄ увеличивается на 36%, а интенсивность на 33%. При раздельной подаче газов соответственно имеем 40 и 42,3%. Таким образом, с увеличением степени окисления NO в NO₂ при окислении сульфитов в аналогичных условиях получают более повышенные результаты.

Концентрация кислорода в исходном газе нами изменялась от 0,3 до 20,8%. Как следует из рисунка 3, с увеличением концентрации от 0,3 до 6—7% при прочих равных условиях, степень превращения и интенсивность процесса увеличиваются примерно до 5,5 раз. Увеличение концентрации кислорода до 20,8% не приводит к увеличению скорости окисления.

Концентрация сернистого газа в исходной газовой смеси изменялась от 0,34 до 2,8%. Результаты экспериментов

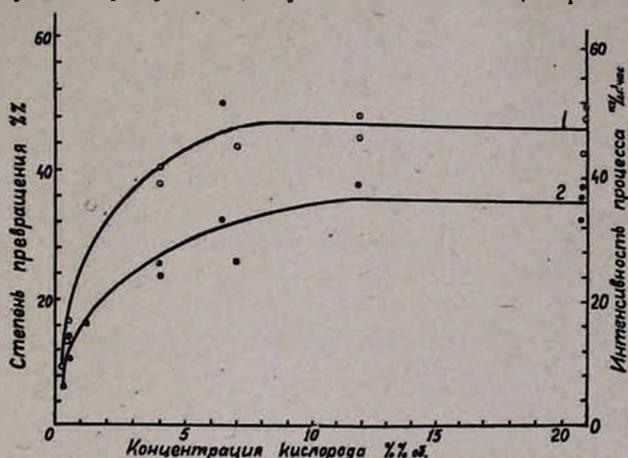


Рис. 3. Зависимость степени превращения SO₃ в SO₄ и интенсивности процесса от концентрации кислорода. 1 — степень превращения, 2 — интенсивность процесса.

представлены на рисунке 4.

Из данных следует, что с увеличением концентрации сернистого газа до 1,2% интенсивность процесса увеличивается от 19,1 до 41,4 кг/м³ час, дальнейшее увеличение концентрации не приводит к увеличению интенсивности процесса и снижает степень превращения SO₃ в SO₄. Так, при увеличении концентрации SO₂ в восемь раз процент превращения снижается в четыре раза.

Температура процесса. Температура опытов изменялась от 1 до 80° при совместной и раздельной подаче газов. Результаты экспериментов представлены на рисунках 5, 6.

Как следует из рисунка 5, при совместной подаче газов с увеличением температуры процесса от 1 до 40° степень превращения SO₃ в SO₄ и интенсивность процесса растут в два раза, дальнейшее

* При раздельной подаче газов вначале подается сернистый газ, а затем образовавшийся сульфит окисляется низкоконцентрированными оксидами азота.

увеличение температуры опыта (до 80°) снижает степень превращения и интенсивность процесса на 15–20%.

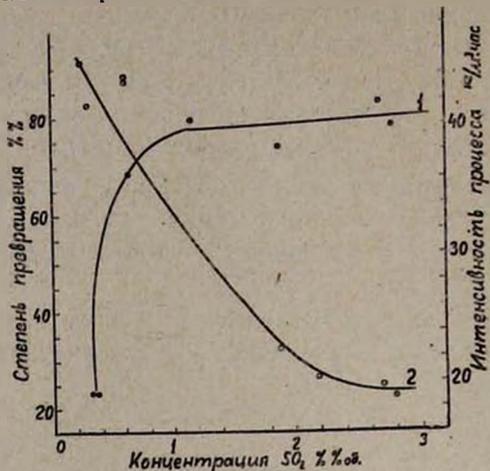


Рис. 4. Зависимость степени превращения SO_3 в SO_4 и интенсивности процесса от концентрации SO_2 в газе. 1—интенсивность процесса, 2—степень превращения.

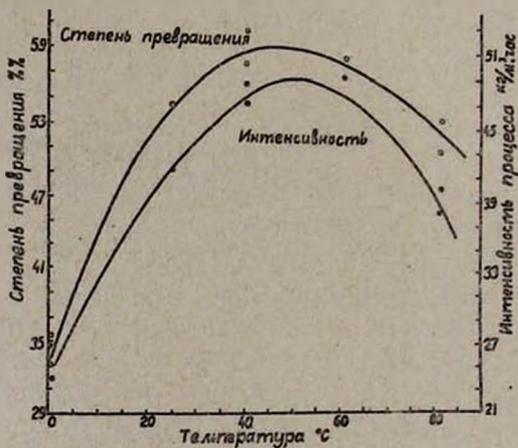


Рис. 5. Зависимость степени превращения SO_3 в SO_4 и интенсивности процесса от температуры при совместной подаче газов.

Степень превращения и интенсивность процесса при окислении сульфита кальция (раздельная подача) с увеличением температуры растут (см. рис. 6), но необходимо учесть, что даже при 80° , при раздельной подаче газов, сульфит окисляется в 2,5 раза меньше, чем при совместной подаче.

Изучалось влияние температуры на процесс окисления SO_3 в SO_4 при поглощении газов суспензией X.Ч. CaCO_3 . Результаты экспери-

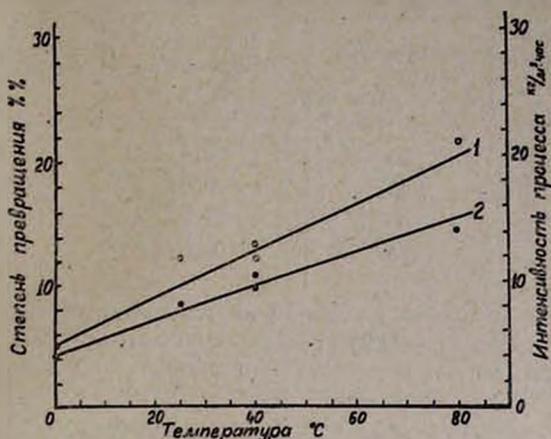


Рис. 6. Зависимость степени превращения SO_3 в SO_4 и интенсивности процесса от температуры при раздельной подаче газов.

1—степень превращения, 2—интенсивность процесса.

ментов представлены в таблицах 1 и 2. Выяснилось, что с увеличением температуры скорость процесса растет при совместной подаче газов и падает при раздельной.

Таблица 1

Зависимость степени превращения SO_3 в SO_4 и интенсивности процесса от температуры при совместной подаче газов в реактор

| Концентрация SO_2 в %/о/о | | Количество SO_2 , мл/10 мин. | Температура опыта в °С | Степень превращения в % | Интенсивность кг SO_2 /м ³ час |
|------------------------------------|------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------|--|
| до поглощения | после поглощения | | | | |
| 1,18 | следы | 218 | 25 | 26,3 | 19,6 |
| 1,18 | . | 218 | 25 | 25,4 | 19,0 |
| 1,095 | . | 202 | 60 | 31,7 | 22,0 |
| 1,095 | . | 202 | 60 | 28,2 | 19,5 |

Расход воздуха 1.85 л/мин.; продолжительность опыта—10 минут; концентрация сернистого газа—1,0%/о; окислов азота—0,4%/о; кислорода—20,8; поглотитель—суспензия химически чистого CaCO_3 (2,5 г в 50 мл воды).

При низких температурах степень превращения и интенсивность процесса при раздельной подаче получается на 20—30%/о выше, чем при совместной. Скорость процесса при совместном поглощении газов в этом случае ниже, чем при использовании суспензии гидроокиси кальция, что объясняется кислой средой поглотителя. На этом факторе мы подробно остановимся в следующих сообщениях.

Таблица 2

Зависимость степени превращения и интенсивности процесса окисления сульфита кальция от температуры опыта

| Количество CaCO_3 в пересчете на SO_2 в реакторе в мл | Температура опыта в $^{\circ}\text{C}$ | Степень превращения в % | Интенсивность кг $\text{SO}_2/\text{м}^3$ час |
|---|--|-------------------------|---|
| 218 | 25 | 35,4 | 26,4 |
| 218 | 25 | 30,0 | 22,4 |
| 202 | 60 | 27,4 | 18,9 |
| 202 | 60 | 28,0 | 19,4 |

Продолжительность опыта—10 минут; концентрация окислов азота—0,4%; кислорода—20,8%; расход воздуха—1,85 л/мин. Сульфит кальция получен поглощением сернистого газа химически чистым CaCO_3 (2,5 г в 50 мл воды).

Скорость газового потока изменялась от 0,965 до 3,620 н дм³/мин. Как видно на рисунках 7 и 8, при раздельной подаче газов

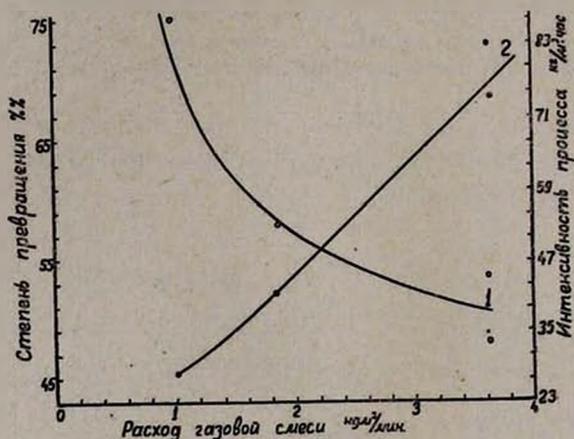


Рис. 7. Зависимость степени превращения SO_3 в SO_4 и интенсивности процесса от расхода газовой смеси при совместной подаче газов.

1—степень превращения, 2—интенсивность процесса.

увеличение скорости газа в 3,7 раза увеличивает интенсивность процесса в четыре раза, а степень превращения SO_3 в SO_4 снижается при этом на 30%. При совместной подаче соответственно имеем увеличение интенсивности в три раза и снижение степени превращения SO_3 в SO_4 на 50%.

Количество поглотителя. Газовая смесь поглощалась растворами, содержащими от 2 до 8 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в 50 мл воды. Как следует из экспериментальных результатов, представленных в таблице 3, увеличение количества гидроксида кальция не влияет на степень превращения и интенсивность процесса.

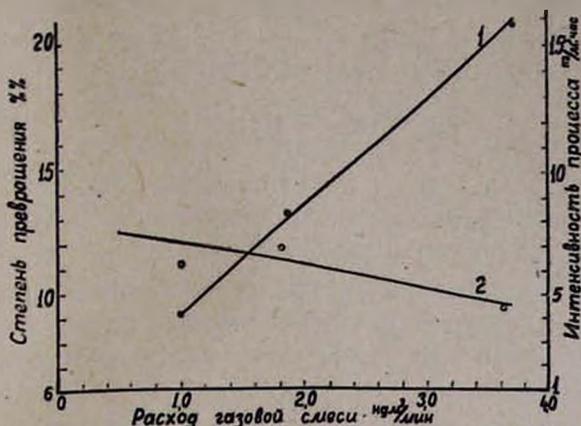


Рис. 8. Зависимость степени превращения SO_3 в SO_4 и интенсивности процесса от расхода газовой смеси при раздельной подаче газов.
1—интенсивность процесса, 2—степень превращения.

Таблица 3

Зависимость степени превращения SO_3 в SO_4 и интенсивности процесса от количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в суспензии

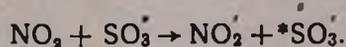
| Количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в г | Степень превращения в % | Интенсивность кг $\text{SO}_2/\text{м}^3$ час |
|--|----------------------------|--|
| 2 | 51,2 | 32,4 |
| 4 | 49,0 | 31,1 |
| 8 | 53,0 | 33,6 |

Продолжительность опыта—10 минут; расход воздуха—1,85 л/мин.; концентрация сернистого газа—1,0%; оксидов азота—0,4%; кислорода—20,8%; количество поглощаемого сернистого газа во время опыта 185 мл.

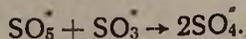
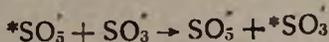
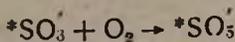
Обсуждение результатов

Ранее было показано [1], что при окислении SO_3 в SO_4 кислородом воздуха в присутствии оксидов азота кислород является окислителем, а окись азота—газовым инициатором. Подтвердилось предположение, что окислы азота как инициатор при окислении сульфитов действуют подобно ионам тяжелых металлов переменной валентности.

Учитывая, что NO_2 способен принимать электрон [2], полагаем, что возможна реакция:



Существование иона SO_3^- в свою очередь приводит к продолжению реакционной цепи по схеме [1, 3]:



Принимая за основу эту схему окисления SO_3 в SO_4 нетрудно объяснить влияние различных кинетических факторов на процесс превращения SO_3 в SO_4 .

Из полученных экспериментальных результатов (поглотитель-суспензия $Ca(OH)_2$) следует, что при совместной подаче газовой смеси степень превращения и интенсивность процесса значительно больше, чем при раздельной подаче (см. рис. 2). Это явление объясняется тем, что при поглощении сернистого газа образуются SO_3 -ионы, которые в дальнейшем нейтрализуются с образованием сульфитов. Не успевая нейтрализоваться, SO_3 -ионы окисляются до SO_4 -ионов через радикал-ион $*SO_3$. Если бы SO_3 -ионы успевали при этом нейтрализоваться и перейти в нерастворимую форму, то результаты были бы те же, что и при окислении сульфитов (раздельная подача). Для проверки этого фактора сернистые и нитрозные газы подавались в дрексель одновременно, но в различных точках, на некотором расстоянии друг от друга. Результаты экспериментов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Степень превращения SO_3 в SO_4
и интенсивность процесса при
одновременной подаче газов в различные
точки реактора

| Поглотитель | Степень превращения в % | Интенсивность кг SO_2 /м ³ час |
|-------------|----------------------------|--|
| $Ca(OH)_2$ | 63 | 47 |
| $Ca(OH)_2$ | 59 | 44 |
| $Ba(OH)_2$ | 7,35 | 5,5 |
| $Ba(OH)_2$ | 7,66 | 5,72 |

Продолжительность опыта—10 минут;
расход воздуха—1,85 л/мин.; концентрация
сернистого газа—1,0%; окислов
азота—0,4%; кислорода—20,8%; коли-
чество поглощаемого сернистого газа
во время опыта—218 м.л.

интенсивность процесса в 4,2 раза. Но эти результаты значительно выше, чем при окислении сульфита бария: степень превращения снижается в 3 раза, а интенсивность до четырех раз. Эти данные еще раз подтверждают, что образование SO_4 -ионов происходит до нейтрализации

Как следует из данных, когда поглотителем служила суспензия $Ca(OH)_2$, степень превращения и интенсивность процесса были те же, что при совместной подаче газовой смеси, но при работе с более сильной щелочью, образующей также нерастворимый сульфит— $BaSO_3$, происходит сильное снижение интенсивности окисления SO_3 . Так, при совместной подаче газов для степени превращения и интенсивности процесса имеем соответственно 32,4% и 22,8 кг SO_2 /м³ час, а при подаче газов в различных точках—7,35% и 5,5 кг SO_2 /м³ час, т. е. степень превращения снижается в 4,5 раза, а интенсив-

SO_3 -ионов, и при этом отсутствует окисление SO_2 в газовой фазе до поглотителя. Но когда скорость окисления SO_3 в SO_4 в условиях эксперимента отстает от скорости образования соответствующих сульфитов, подача газовой смеси в различных точках снижает результаты по сравнению с совместной подачей газовой смеси, но всегда превышает результаты раздельной подачи. Таким образом, степень превращения и интенсивность процесса лимитируются количеством SO_3 -ионов, а следовательно и $^*\text{SO}_3$ радикал-ионов, в растворе в данный момент.

При обеспечении достаточной концентрации SO_3 -ионов в растворе вторым фактором, влияющим на процесс превращения, является количество окислов азота в газовой фазе, обеспечивающее частичный, необходимый для процесса окисления переход образующихся SO_3 -ионов в $^*\text{SO}_3$ радикал-ионы. Увеличение концентрации окислов азота в газовой фазе до 0,1% при данных гидродинамических условиях обеспечивает максимальный переход SO_3 в SO_4 . При дальнейшем увеличении концентрации окислов азота процесс уже лимитируется концентрацией SO_3 -ионов в жидкой фазе, чем и объясняется характер кривой (см. рис. 1).

Влияние степени окисления (α) NO в NO_2 на процесс превращения SO_3 в SO_4 и интенсивность процесса (см. рис. 2) при сопоставлении с зависимостью указанного превращения от концентрации окисления азота (см. рис. 1) показывает, что окисление SO_3 -ионов зависит конкретно от концентрации двуокиси азота. Это также согласуется с предполагаемой нами схемой окисления сульфитов (см. стр. 255—256).

На процесс окисления SO_3 -иона (см. рис. 3) влияет также концентрация кислорода в газе, но это влияние сказывается лишь при 7—8%-ной концентрации; а при более высоких процесс лимитируется количеством SO_3 -ионов в растворе.

С уменьшением концентрации двуокиси серы в газовой смеси при прочих равных условиях степень превращения можно довести до 100% при сильном снижении интенсивности процесса. Из рисунка 4 следует, что в условиях опыта можно окислить только такое количество SO_3 -ионов, которое в данный момент может находиться в жидкой фазе. При увеличении концентрации сернистого газа избыток SO_3 -ионов, не успевая окислиться, переходит в твердую фазу в виде CaSO_3 .

С увеличением температуры происходит: увеличение скорости растворения кислорода, активация ионов SO_3 , увеличение скорости нейтрализации. Это приводит к существованию максимума температуры для степени превращения и интенсивности процесса при совместной подаче газов. При раздельной подаче это явление не обнаруживается, так как процесс нейтрализации при этом отсутствует.

С увеличением количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ степень превращения и интенсивность процесса не изменялись (см. табл. 2), ибо исследуемые количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ всегда обеспечивали его постоянство в реакционной области (растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде равна 0,15 г в 100 г воды) — жидкая фаза плюс твердая фаза в виде суспензии. Добавление $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сверх максимального количества (2 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 50 мл воды) всегда приводило лишь к увеличению осадка. Отсюда следует, что и количество SO_3 -ионов + окисляемых сульфитов в единицу времени с изменением количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при постоянстве прочих условий, не изменялось.

Рост скорости газового потока (при постоянной концентрации двуокиси серы и окислов азота в газовой смеси) приводит к интенсификации процесса окисления SO_3 -ионов. Это объясняется увеличением контакта фаз, возможности образования $^*\text{SO}_3$ радикал-ионов, а также скорости перехода $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкую фазу, что в свою очередь обеспечивает постоянство количества SO_3 -ионов в растворе по мере их окисления.

В ы в о д ы

1. Получены данные, подтверждающие возможность организации улавливания низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов известковым молоком или известняком с получением гипса. Однако требуется дальнейшее уточнение некоторых кинетических факторов процесса улавливания на укрупненной лабораторной установке.

2. Изучена кинетика окисления SO_3 в SO_4 при совместном и раздельном поглощении сернистого и нитрозного газов суспензией гидроокиси кальция. Выявлено влияние концентрации кислорода, окислов азота, сернистого газа, степени окисления окиси азота, температуры, скорости газового потока на степень превращения и интенсивность этого процесса: установлено, что процесс лимитируется кислородом при концентрации в газовой смеси до 7—8%, окислами азота—0,05—0,1%, сернистым газом—1,0—1,2%; установлено, что в данных гидродинамических условиях существует объемная скорость газового потока, соответствующая оптимальным условиям ведения процесса.

Увеличение скорости подачи газового потока ведет к повышению интенсивности процессов и снижению степени превращения.

3. Совместная подача газов по сравнению с раздельной приводит к увеличению скорости процесса.

4. Схема окисления SO_3 в SO_4 через радикал-ион $^*\text{SO}_3$ хорошо согласуется с полученными нами экспериментальными результатами.

Ս. Գ. Մանվելյան, Դ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Ղազարյան

ՓՈՐՐ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԾԾՄԲԱՅԻՆ ԵՎ ՆԻՏՐՈՋԱՅԻՆ ԳԱԶԵՐԻ ԿԼԱՆՈՒՄԸ ՀԻՄՔԵՐՈՎ ԵՎ ԿԱՐԲՈՆԱՏՆԵՐՈՎ

Հաղորդում II. Կլանումը կալցիումի հիդրօքսիդով և կարբոնատով

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են թթվածնի, ազոտի օքսիդների և ծծմբալին գազի կոնցենտրացիաների ազոտի օքսիդների օքսիդացման աստիճանի (α), շերմաստիճանի և գազի հոսանքի արագության ազդեցությունը SO_2 -իոնը SO_4 -ի վերածելու ելքի և այդ պրոցեսի ինտենսիվությունը վրա:

Ստացված գործնական տվյալները ցույց են տալիս, որ հնարավոր է ցածր կոնցենտրացիայի նիտրոզալին և ծծմբալին գազերի միատեղ կլանումից, արդյունաբերական մասշտաբով ստանալ զիպս: Որոշ կինեմաիկ ֆակտորներ (ծծմբալին գազի կոնցենտրացիան, կալցիումի հիդրօքսիդի և ջրի հարաբերությունը թերակատարում և ալլն), որոնք ազդում են օքսիդացման պրոցեսի վրա, անհրաժեշտ է ուսումնասիրել խոշոր լաբորատոր սարքի վրա:

Ստացված փորձնական տվյալները բավականին հաջող բացատրվում են, երբ օդի թթվածնով SO_2 -իոնի օքսիդացման պրոցեսը, ինիցիատոր ազոտի օքսիդները, դիտվում են որպես շղթայական մի ռեակցիա, որի ռադիկալն է SO_3^- ը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Изв. АН АрмССР, ХИ 12, 165 (1959).
2. Ч. Ч. Аддисон, Д. В. Люис, Усп. хим. 25, 9, 1120 (1956).
3. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1954.