

М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян,
Г. С. Папян и Р. Л. Мирумян

Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами

Сообщение III. Изучение процесса получения гипса на укрупненной лабораторной установке

В данной работе излагаются результаты исследований по изучению процесса получения гипса на укрупненной лабораторной установке при совместном улавливании низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами.

Из существующих методов утилизации низкоконцентрированных сернистых газов известковый способ прост и не требует больших капитальных затрат, но недостатком его, не позволяющим осуществить сколько-нибудь широкое применение этого способа, является, в основном, большой расход извести или известняка, обременительность получаемых отходов, вызывающих затруднения при сбросе их в отвал ввиду содержания в них CaSO_3 . [1]. Все это вызывает удорожание данного способа, а попытки использовать сульфитный шлам не имели успеха. Известковый способ может иметь широкое промышленное применение, если в результате поглощения газов удастся получить ценный для народного хозяйства продукт.

При совместном улавливании низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов суспензиями гидроокиси или карбоната кальция образуется весьма дисперсный сульфат кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который может найти широкое применение в сельском хозяйстве (для освоения засоленных земель), в цементной и бумажной промышленности, в строительстве и т. д.

С целью выявления возможности организации производства высокопроцентного тонкодисперсного гипса в промышленных масштабах, уточнения некоторых кинетических факторов при превращении SO_2 в SO_4 , а также для получения гипса в больших количествах с последующим его испытанием при гипсовании засоленных земель и в производстве строительных материалов нами была сконструирована укрупненная лабораторная установка (рис. 1), которая работала следующим образом: сернистый газ смешивался с воздухом и окислами азота в смесителе, смесь подавалась в реактор. Окись азота, вытесненная водой из баллона, перед смешением проходила окислительный объем, куда подавалась и часть воздуха для окисления NO в

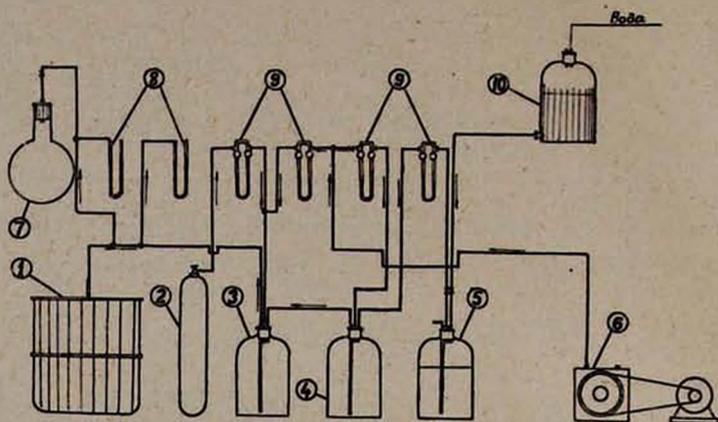


Рис. 1. Схема укрупненной лабораторной установки:
 1— реактор, 2— баллон с SO_2 , 3— смеситель, 4— окислительный
 объем, 5— баллон с NO , 6— насос, 7— колба для анализов,
 8— манометры, 9— реометры, 10— баллон с водой.

NO_2 . Реактором служил фарфоровый чан емкостью 100 л. В качестве поглотителя использовались суспензии извести или известняка Ара-ратского месторождения.

Химический состав извести и известняка			Гранулометрический состав известняка	
Компоненты	Известь	Известняк	Размер отверстий сита	Остаток на сите в %
CaO	97,91	55,78	3,33	—
SiO_2	0,58	0,25	1,65	0,01
R_2O_3	0,32	0,19	0,83	1,05
$\text{H}_2\text{O} + \text{ппп}$	1,22	43,87	0,59	4,04
			0,42	8,49
			0,21	20,1
			0,15	7,3
			0,10	14,1
			+0,074	20,01
			-0,074	25,0
Итого:	100,03	100,09	Итого:	100,1

Конец процесса поглощения сернистого газа фиксировался индикатором (метилловый красный) на взятых по определенной последовательности пробах. Изучены: а) максимально допустимая концентрация сернистого газа в исходной газовой смеси, обеспечение которой приводит к полному превращению SO_2 в SO_4^{2-} ; б) влияние соотношения твердой и жидкой фаз и скорости газового потока на степень и интенсивность процесса окисления SO_2 в SO_4^{2-} . Испытан известняк в виде кусков размером 15—20 мм, насаженных в орошаемый водой аппарат.

Концентрация сернистого газа. С целью выявления концентрации SO_2 в газе, при которой достигается полное окисление SO_2 в SO_3 , нами была изучена зависимость степени превращения SO_2 в SO_3 от концентрации SO_2 в газе от 0,5 до 1,9% объемных. Для увеличения интенсивности процесса газовая смесь подавалась в смеситель в четырех точках. Результаты опытов показаны на рисунке 2, из которого следует, что стопроцентное превращение SO_2 в SO_3 при подаче газовой смеси в одной точке, можно обеспечить при содержании SO_2 в газе до 0,5%, а при подаче в четырех точках—при содержании его в газе до 1,2%.

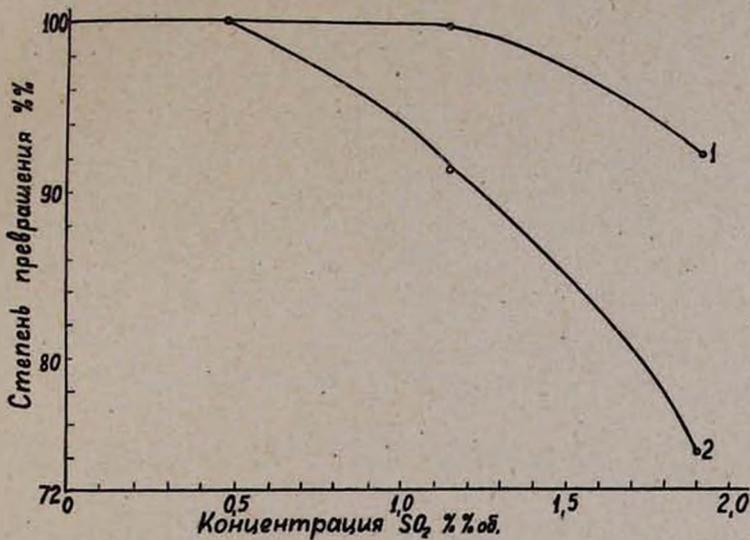


Рис. 2. Зависимость степени превращения SO_2 в SO_3 от концентрации SO_2 в исходном газе.

1—подача газа в 4-х точках, 2—подача газа в одной точке.

Условия опыта: расход воздуха—113 ндм³/мин., концентрация кислорода—21% об., концентрация окислов азота—0,1% об., продолжительность 2—6 ч., температура 25—28°C, поглотитель — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 850 г/70 л H_2O .

Исследования показали, что процесс окисления сульфитов происходит в жидкой фазе. При подаче газовой смеси в разных точках увеличивается поверхность фаз, что увеличивает процент превращения.

С другой стороны, подача газовой смеси в разных точках приводит, как полагаем, к образованию в единицу времени в единице объема большего количества ионов SO_3^* ; следовательно увеличивается возможность образования $^*\text{SO}_3$ -радикала, что и является инициатором цепи [2]. Результаты, полученные при изменении соотношения Т:Ж фаз и глубины погружения, приведены в таблице 1, из которой видно, что при изменении соотношения Т:Ж от 1:100 до 1:20 и уменьшении глубины погружения на 70% интенсивность процесса при подаче газа в

Таблица 1

Расход воздуха в л/мин.	Концентрация сернистого газа до поглощения в об. %	Количество воды в л	Вес поглотителя в г	Подача газа	Продолжительность опыта в часах	Степень превращения SO_2 в SO_4 в %
Влияние количества воды — глубина барботажа						
113	0,5	70	650	в одной точке	6	100
113	0,5	20	650	" "	6	90
113	0,5	20	650	в четырех точках	6	100
Влияние количества CaO						
113	0,5	70	650	в одной точке	6	100
113	0,5	70	1650	" "	10	100
113	0,5	70	3100	" "	14	100
113	0,5	70	3100	" "	14	100
Влияние расхода воздуха						
113	0,5	70	650	в одной точке	6	100
80	0,86	70	650	" "	6	90
80	0,86	70	650	в четырех точках	6	100

Совместная подача, поглотитель—суспензия $Ca(OH)_2$; концентрации: окислов азота—0,1%, кислорода—20,95%.

четырёх точках не снижалась, а при подаче в одной точке снижалась лишь на 10%. Аналогичные результаты получены при изменении скорости газового потока от 113 л/мин. до 80 л/мин.

Опыты с разными количествами CaO (при постоянном количестве воды) показали, что увеличение количества CaO от 650 г до 3100 г не влияет на процесс превращения SO_2 в SO_4 . В этих опытах сравнительно увеличиваются количества нитрита и нитрата в растворе (от 0 до 0,77%). Отсюда следует, что количество CaO в жидкости и концентрация нитрит-нитратов в исследуемых пределах не влияют на степень превращения. Добавление извести во время опыта всегда приводит к снижению интенсивности процесса. Такие же результаты дает использование оборотной жидкости. Этот факт можно объяснить нарушением равновесия системы $CaSO_3$, $CaSO_4$ и $Ca(OH)_2$ в растворе при добавлении $Ca(OH)_2$ во время опыта, чем и создается условие для совместного осаждения $CaSO_3$ и $CaSO_4$.

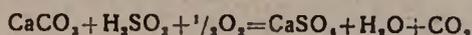
Изучение показало, что при предварительной обработке оборотной жидкости известью и фильтрации процент превращения SO_2 в SO_4 вновь увеличивается (см. таблицу 2).

Таблица 2

Вода для приготовления суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Степень превращения SO_2^* в SO_4^* в %
вода	100,0
вода обратная без предварительной обработки $\text{Ca}(\text{OH})_2$	32,6
вода обратная с предварительной обработкой $\text{Ca}(\text{OH})_2$	90,0

Совместная подача, расход воздуха 113 л/мин., вес поглотителя в пересчете на CaO —650 г, количество воды для приготовления суспензии—70 л, подача газа в одной точке, продолжительность опыта 6 часов; концентрации: сернистого газа—0,5%, окислов азота—0,1%, кислорода—20,95%.

С целью снижения энергетических расходов в производстве при совместном улавливании низкоконцентрированных нитрозных и сернистых газов нами проделаны опыты для выяснения возможности использования химической энергии реакции:



взамен тепловой энергии, необходимой для разложения карбоната кальция. Результаты экспериментов приведены в таблицах 3,4.

Таблица 3

Поглотитель	Степень превращения SO_2^* в SO_4^* в %
суспензия CaCO_3	96,2
суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$	100

Совместная подача, расход воздуха 113 л/мин., вес поглотителя в пересчете на CaO —650 г, подача газа в четырех точках, продолжительность опыта 6 часов; концентрации: чистого газа—0,74%, окислов азота—0,1%, кислорода—20,25%.

Таблица 4

Количество CaSO_3 в пересчете на SO_2 в л	Поглотитель	Подача газа	Степень превращения SO_2^* в SO_4^* в %
301	суспензия CaCO_3	в четырех точках	90
203	суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$	в одной точке	93

Раздельная подача, расход воздуха 113 л/мин., вес поглотителя в пересчете на CaO —650 г, продолжительность опыта 6 часов; концентрации: окислов азота 0,1%, кислорода—20,95%.

Они показывают, что при совместной подаче газов в четырех точках степень превращения достигает 96,2% против 100% в случае CaO. При раздельной подаче степень превращения снижается по сравнению с суспензией Ca(OH)₂ до 10%.

Интенсивность процесса. При изменении концентрации SO₂ в газе от 0,5 до 1,9% интенсивность соответственно изменялась от 52 до 254 кг CaSO₄·2H₂O/м³ сутки, при подаче газа в одной точке, и до 312 кг CaSO₄·2H₂O/м³ сутки — при подаче газа в четырех точках (см. рис. 3).

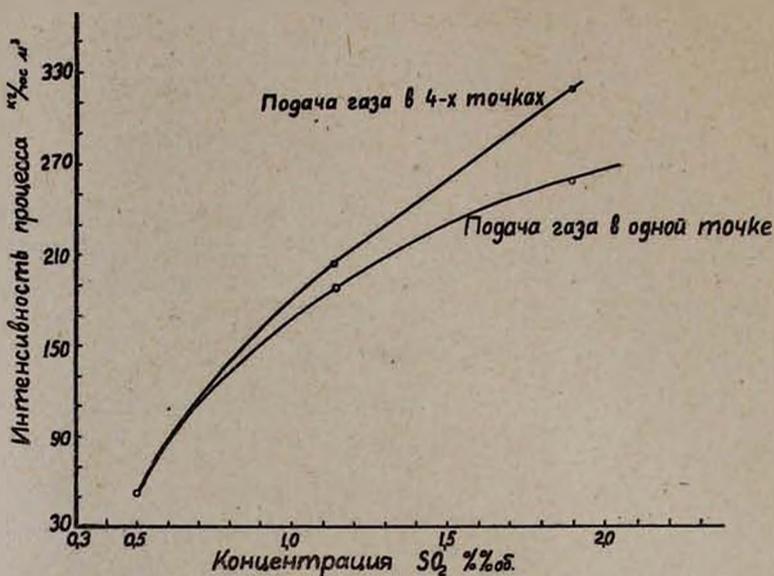


Рис. 3. Зависимость интенсивности процесса от концентрации SO₂ в исходном газе.

Условия опыта: расход воздуха—113 л/мин., концентрация кислорода—21% об., концентрация окислов азота—0,1% об., продолжительность 2—6 часов, температура 25—28°C, поглотитель Ca(OH)₂ 850 г/70 л H₂O.

Как следует из рисунка, при концентрации SO₂ в газе до 0,5%, в случае подачи газа в одной точке, и до 1,15%, в случае подачи в четырех точках, мы имеем стопроцентное превращение SO₂ в SO₄²⁻. Следовательно интенсивности, полученные в этих условиях, не максимальные. Интенсивность в данном случае достигает до 310 кг CaSO₄·2H₂O/м³ сутки, что вполне удовлетворительно.

С целью сравнения синтетического и медицинского гипсов (так как оба весьма дисперсны) были проведены химическое, термическое и рентгенографическое исследования. Результаты химического анализа показали в среднем следующий состав синтетического гипса (в процентах):

CaSO₄·2H₂O—94,2; CaSO₃·2H₂O—0,7; Ca(OH)₂—1,35; CaCO₃—1,7; H₂O—0,4; SiO₂ и др.—1,65.

Общее количество сульфата определялось методом осаждения, сульфита — йодометрически, карбоната — выделением CO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — титрованием. Результаты термического анализа представлены на термограммах (см. рис. 4,5,6).

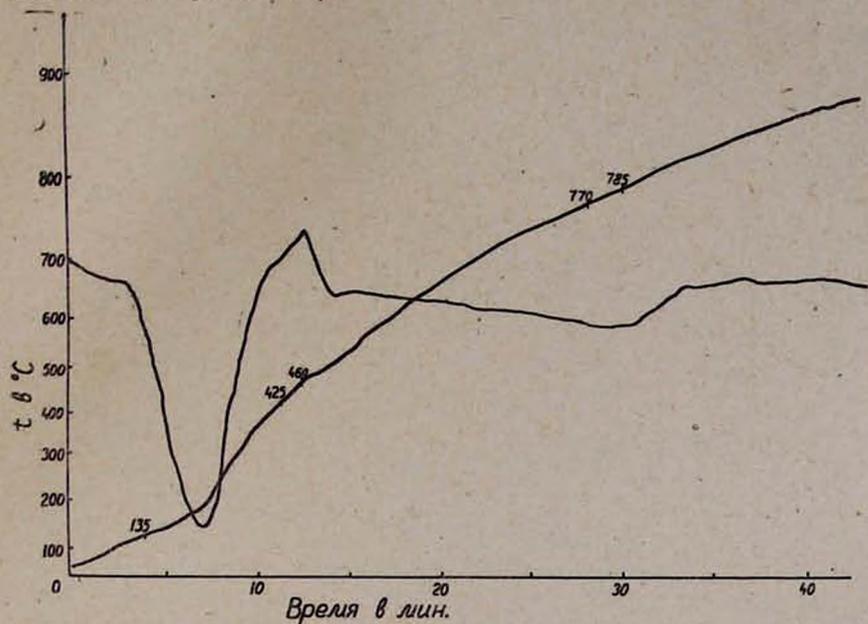


Рис. 4. Термограмма синтетического гипса.

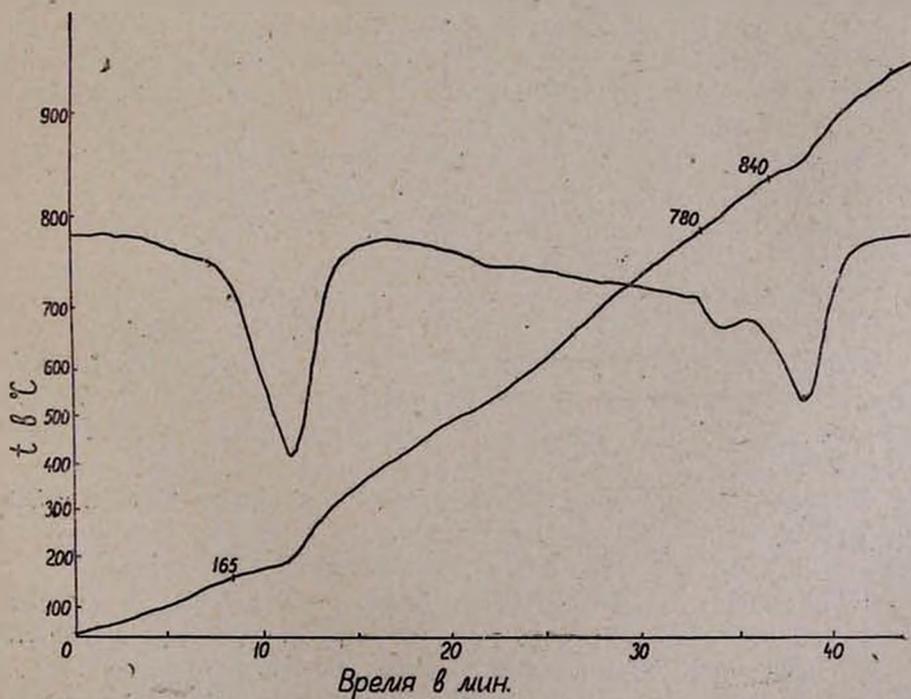


Рис. 5. Термограмма медицинского гипса.

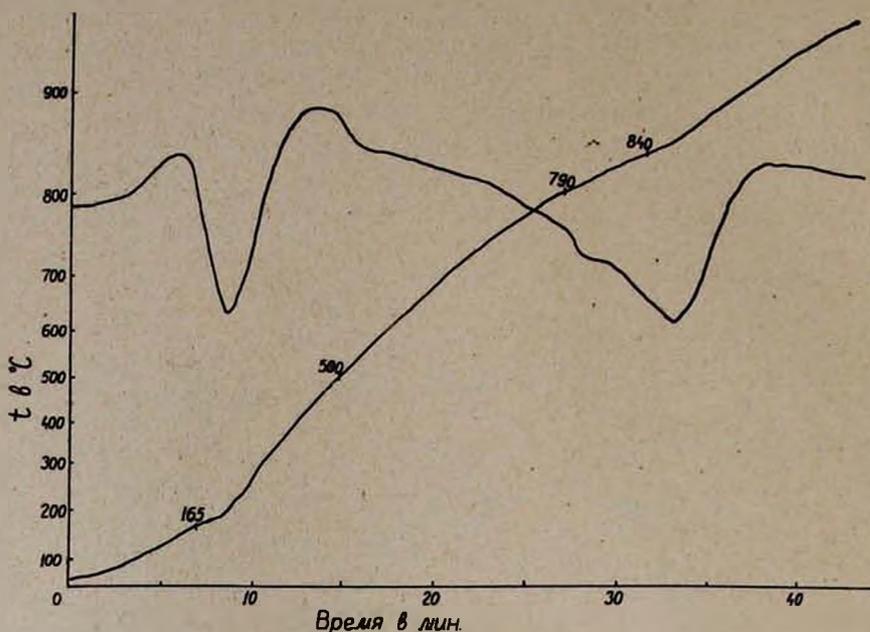


Рис. 6. Термограмма смеси медицинского гипса с 2%-ным Ca(OH)_2 .

Как следует из термограмм, синтетический гипс отличается от медицинского только при температурах 480—500°. При этих температурах находящийся в синтетическом гипсе Ca(OH)_2 начинает разлагаться с выделением воды, что и приводит к эндотермическому эффекту. Этот факт подтверждается термограммой смеси медицинского гипса с 2%-ным Ca(OH)_2 (рис. 6).

Тепловые эффекты, полученные в термограммах при температурах 135 и 165°, объясняются потерей гипсом молекулярной воды. Тепловые эффекты при температурах 770, 780, 785, 790, 840° связаны с разложением CaSO_3 , CaSO_4 , CaCO_3 .

Результаты рентгенографического исследования показали, что синтетический гипс имеет те же фазы, что и медицинский.

Испытания полученного нами на укрупненной лабораторной установке гипса в Институте строительных материалов и сооружений в качестве добавки при производстве цемента дали положительные результаты.

Научно-исследовательским институтом земледелия МСХ АрмССР синтетический гипс был испытан в полевых условиях для освоения засоленных земель. Результаты положительны.

В последнее время считается более экономичным связывание SO_2 не суспензией CaCO_3 , а кусками CaCO_3 [3]. При этом снижаются энергетические и экономические расходы, связанные с размельчением CaCO_3 , а также упрощается аппаратное оформление. Для осуществления процесса газы пропускают через 25—35-метровую башню,

насаженную кусками известняка и орошаемую водой. Известняк помещают на решетке. У основания собираются суспензия и раствор бисульфита, сульфита и сульфата кальция. После нейтрализации и фильтрации жидкость возвращается в цикл.

Исследования по совместному улавливанию низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов должны были выяснить возможность использования башни, насаженной кусками известняка, для непосредственного получения гипса. Для этого газовая смесь пропускалась через стеклянную колонку ($h = 450$ мм, $d = 50$ мм), насаженную кусками известняка.

Опыты проводились следующим образом: после установления необходимого режима газовая смесь с фиктивной скоростью $0,1$ м/сек. пропускалась через колонку, орошаемую водой (3 м³/м² час). Связанный SO_2 в виде $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ выпадал в осадок. Результаты экспериментов представлены на рисунках 7, 8.

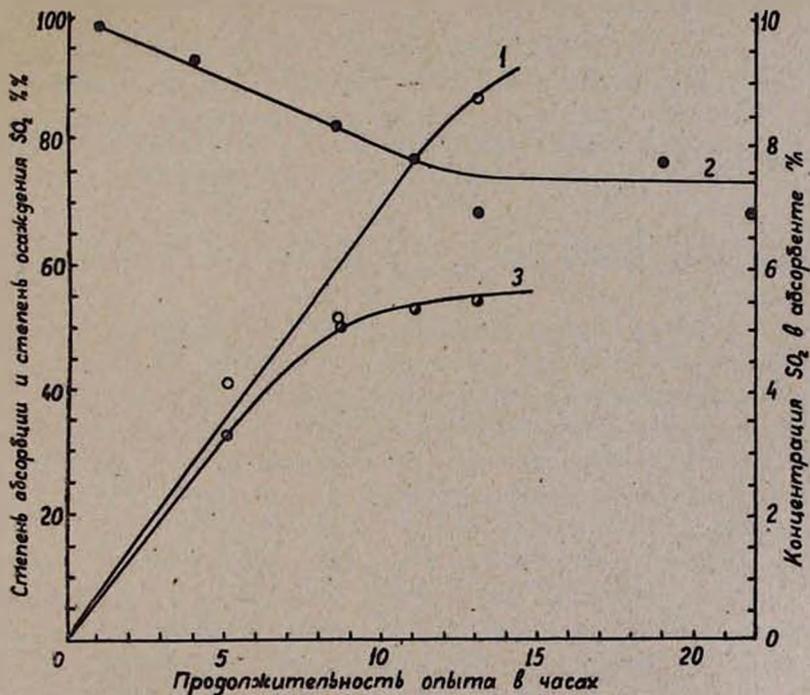


Рис. 7. Зависимость степени абсорбции, степени осаждения и концентрации SO_2 в абсорбенте от продолжительности опыта.

1—степень осаждения, 2—степень абсорбции, 3—концентрация SO_2 в абсорбенте.

Условия опыта: расход газовой смеси— 110 ндм³/час, концентрации: SO_2 — $1,2\%$, O_2 — 21% , NO , NO_2 — $0,1\%$, температура опыта— $20^\circ C$, плотность орошения— 3 м³/м² час.

Как следует из этих данных, степень абсорбции SO_2 при совместной подаче нитрозных и сернистых газов 68 — 70% . Однако в начальный период абсорбции она достигает 90% и далее снижается по Известия XII, 5—21

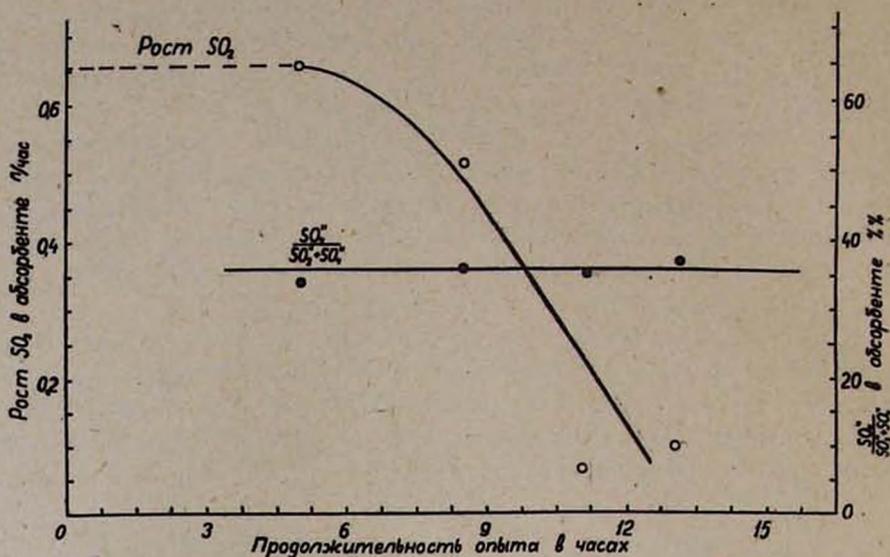


Рис. 8. Зависимость роста SO_2 в абсорбенте за час и отношение $\frac{SO_4^{2-}}{SO_2 + SO_4^{2-}}$ в абсорбенте от продолжительности опыта. Условия опыта: расход газовой смеси—110 ндм³/час, концентрации: SO_2 —1,2%, O_2 —21%, NO , NO_2 —0,1%, температура опыта—20°C, плотность орошения—3 м³/м³ час.

мере увеличения количества SO_2 в жидкости до 5,3—5,5 л на 1,2 л абсорбента.

Количество SO_2 , превращенного в SO_4^{2-} , со временем растет, что обеспечивает его баланс в системе. Отношение SO_4^{2-} к $SO_2 + SO_4^{2-}$ в растворе над осадком остается постоянным.

Проведенные исследования показали, что известняк в виде кусков можно применять для получения гипса. Однако этот метод не обеспечивает высокой степени поглощения вследствие малой скорости реакции разложения карбоната сернистым газом.

Опыты показывают, что поглощение сернистого газа из газовой смеси кусками известняка становится приемлемым только при одновременном наличии дополнительного процесса поглощения известковым молоком. Поглощение 70% газа с помощью $CaCO_3$ может на 50—70% уменьшить расход $Ca(OH)_2$.

Выводы

1. Установлено, что при концентрациях сернистого газа до 1,2% и окислов азота от 0,05 до 0,1% можно получить стопроцентный гипс.

2. При увеличении соотношения твердая фаза: жидкость от 1:100 до 1:20 не было обнаружено снижения интенсивности процесса; степень превращения SO_2 в SO_4^{2-} также не снижалась. Результаты аналогичны при снижении скорости газового потока.

3. При использовании суспензии карбоната кальция взамен гидроокиси интенсивность процесса снижалась лишь на 10—20%.

4. Использование известняка как в виде суспензии, так и в виде кусков, насаженных в орошаемый водой аппарат, также приводило к образованию стопроцентного гипса. При использовании известняка в виде кусков интенсивность несколько снижалась.

5. Установлена возможность использования оборотной жидкости.

6. Установлено, что при подаче газовой смеси в нескольких точках интенсивность процесса значительно увеличивается.

7. Данные химического, термического и рентгенографического анализов показали идентичность медицинского и полученного нами синтетического гипсов.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 9 II 1959

Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Լ. Գրիգորյան, Ս. Ա. Ղազարյան,
Գ. Ս. Պուպյան և Ռ. Լ. Միրումյան

ՓՈՔՐ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԾԾՄԲԱՅԻՆ ԵՎ ՆԻՏՐՈՋԱՅԻՆ ԳԱԶԵՐԻ ԿԼԱՆՈՒՄԸ ՀԻՄՔԵՐՈՎ ԵՎ ԿԱՐԲՈՆԱՏՆԵՐՈՎ

Հաղորդում III. Կիսի ստացման պրոցեսի ուսումնասիրությունը խոշոր
լաբորատոր սարքով

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է կալցիումի հիդրօքսիդի և կարբոնատի սուսպենզիաներից և ցածր կոնցենտրացիայի ծծմբային ու նիտրոգային գազերից ղիպսի ստացումը: 100 լիտր տարողությամբ ապարատում փորձնական տվյալները ցույց են տալիս, որ հնարավոր է ստանալ սուլֆիտ չպարունակող ղիպս՝ եթե SO_2 -ի կոնցենտրացիան գազում ապահովվի մինչև 1,2, իսկ ազոտի օքսիդներինը՝ 0,05%: Հիդրօքսիդի փոխարեն կալցիումի կարբոնատի սուսպենզիան օգտագործելիս պրոցեսի ինտենսիվությունն զգալիորեն (10—20%) իջնում է: Գրաքարը կտորների ձևով օգտագործելիս գազի կլանման տոկոսը խիստ ընկնում է: Գրաքարը այս ձևով կարող է արդյունաբերական կիրառում գտնել միայն այն դեպքում, երբ սխեմայում միաժամանակ նախատեսվի նաև գազի կլանում կալցիումի հիդրօքսիդով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

3. Л. Розенкол, Извлечение двуокиси серы из газов. Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1952; Сборник „Очистка промышленных выбросов в атмосферу“, вып. 1, под ред. Т. Е. Болдырева. Медгиз, Москва, 1953.
- М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 165, 249 (1959).
- P. Paguier, Ind. Chem. 42, 459, 309 (1955); Химия и химическая технология 7,41 (1956).