

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

Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами

Сообщение IV. Поглощение гидроокисью магния

Ранее нами были сообщены результаты исследования по кинетике окисления SO_3^- в SO_4^- при совместном поглощении низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов суспензией гидроокиси кальция (поглотитель и образующиеся сульфит-сульфаты трудно растворимы) [1].

В данном сообщении рассматривается кинетика окисления SO_3^- -иона при поглощении сернистых и нитрозных газов суспензией гидроокиси магния (поглотитель и сульфит трудно растворимы, а сульфат хорошо растворим).

При магниезитовом способе очистки дымовых газов от сернистого ангидрида окисляется лишь 15% образующегося сульфита магния [2].

В связи с возможностью применения сульфата магния для производства сульфатов калия и аммония и ценностью получаемых при этом побочных продуктов (MgCO_3 , MgO) сульфат магния находит широкое применение [3].

Попытки полного окисления сернистых газов при их поглощении магниезитальным молоком с получением концентрированного раствора сульфата магния не дали положительных результатов. Поэтому в данной работе рассматривается также возможность полного окисления SO_3^- -иона и получения концентрированных растворов сульфата магния при совместном поглощении низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов суспензией гидроокиси магния.

Кинетика процесса превращения SO_3^- в SO_4^- изучалась на крупнолабораторной установке [1]. Реактором для поглощения служила трехгорлая колба емкостью 5 л. В качестве поглотителя использовалась суспензия гидроокиси магния, приготовленная из окиси (MgO ЧДА—ГОСТ 4526—48).

Измерялось количество образующегося раствора сульфата магния, определялись его удельный вес и концентрация по MgO фосфатным методом и SO_4^- -иону методом осаждения. Анализ сернистого газа производился методом эвакуированных колб, а количество расходуемой окиси азота определялось по расходу воды из сосуда Мариотта. Изучалось влияние концентрации окислов азота, сернистого газа и сульфата магния, температуры и объемной скорости газовой смеси на процесс превращения SO_3^- в SO_4^- .

Концентрация окислов азота изменялась от 0 до 0,045%. Результаты экспериментов представлены в таблице 1 и на рисунке 1. Суспензия сульфита магния, полученная при поглощении 39 нл SO_2 гидроокисью магния (75 г MgO в 1500 мл воды), окисляется воздухом

Таблица 1
Зависимость степени окисления сульфита магния от концентрации окислов азота

Время окисления в минутах	Кол-во NO, NO_2 в л	Концентрац. окисл. азота в исх. газе в %	Степень окисл. SO_2 в %	Кол-во SO_2 , превративш. в SO_4^{2-} , в л	Молекулярное соотношение SO_4^{2-} к NO, NO_2	Концентрация полученного раств. MgSO_4 в %
310	—	—	25,6	10,0	—	3,42
220	0,250	0,0055	97,5	38,0	152	12,08
180	0,580	0,0155	98,6	38,4	66,3	13,5
170	1,23	0,038	98	38,2	28,7	13,3
180	2,06	0,045	98	38,2	18,5	14,3

Расход воздуха 20,8 нл/мин., т. опыта 35°, объем суспензии 1500 мл, MgO —75 г, количество сульфита в пересчете на SO_2 —39 нл.

за 46 часов 30 минут только на 47,7%. При этом в течение первых пяти часов окисляется 25,6% сульфита. Сильное снижение скорости окисления сульфита магния со временем связано с повышением концентрации сульфата (от 1 до 6%) и уменьшением концентрации SO_3^{2-} -ионов в растворе.

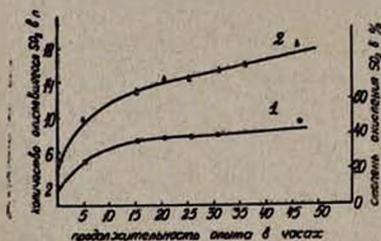


Рис. 1. Зависимость степени окисления и количества окислившегося сернистого газа от продолжительности опыта.

1—степень окисления SO_2 , 2—количество окислившегося SO_2 .

Подача воздуха, при прочих равных условиях, с 0,0052% окислов азота в течение 3 часов 40 минут приводит к почти полному окислению сульфита. Увеличение концентрации окислов азота до 0,0155% сокращает время окисления лишь на 50 минут, т. е. на 22%. При этом каждая молекула окислов азота инициирует окисление до 150 молекул сернистого газа (иона SO_3^{2-}).

Совместная подача сернистого газа (до 0,6%) и следов окислов азота (от 0,0049 до 0,038%) приводит к превращению SO_3^{2-} в SO_4^{2-} в среднем на 98%. Снижение концентрации окислов азота до 0,0027% понижает степень окисления лишь до 96,7%. В этом случае каждая молекула окислов азота инициирует окисление свыше 200 молекул сернистого газа (табл. 2). Таким образом, сульфит магния окисляется кислородом воздуха без окислов азота очень медленно. Незначительное количество окислов азота инициирует процесс окисления. В условиях проведенных опытов скорость окисления не отставала от скорости поглощения сернистого газа гидроокисью магния.

Таблица 2

Зависимость степени превращения SO_2 в SO_4 от концентрации окислов азота

Количество поглощенного SO_2 в л	Расход NO во время опыта в л	Концентр. окисл. азота в исх. газе в %	Концентр. получаемого сульфата в % (анализ по MgO)	Концентрац. сульфата в % (анализ по SO_4)	Колич. SO_2 , превращен. в SO_4 в л	Степень превращ. в %	Молекул. соотнош. SO_2 к NO , NO_2
39,6	2,58	0,0382	13,78	13,70	39,4	99,6	15,36
35,5	1,28	0,020	13,40	12,15	35,5	100,0	27,8
36,6	0,64	0,070	12,11	12,16	36,2	98,9	56,6
37,6	0,315	0,0049	12,15	12,35	36,8	98,2	116,8
36,3	0,166	0,00226	11,80	11,92	35,1	96,7	211
36,3	—	—	—	4,48	12,9	35,6	

Совместная подача, расход воздуха 20,8 л/мин., концентрация сернистого газа—0,61%; т. опыта—35°, продолжительность опыта 300—325 минут, объем суспензии—1500 мл, MgO —75 г.

Температура процесса окисления сульфита магния изменялась от 21 до 80°C. С повышением температуры степень окисления сульфита повышалась, доходя до максимума при 35—50°. Дальнейшее повышение температуры приводило к снижению степени окисления (см. рис. 2). Максимум степени окисления, по мере снижения рН раствора, сдвигался в сторону повышенных температур и при рН 5—7 доходил до 50°.

Аналогичная зависимость степени окисления от температуры нами наблюдалась в опытах по окислению сульфита кальция. Это явление нами объясняется гибелью радикал-ионов $^*\text{SO}_3^-$ при повышенных температурах [1].

Концентрация сернистого газа и объемная скорость газовой смеси. Концентрация сернистого газа в газовой смеси изменялась от 0,6 до 2,2%; при этом наблюдалось снижение степени окисления от 98 до 60% (см. табл. 3).

Изменение объемной скорости воздуха от 20,8 л/мин. до 4,17 (при постоянстве количества поглощаемого сернистого газа) не привело к значительному изменению степени превращения SO_2 в SO_4 (см. табл. 4).

Из этого следует, что в единицу времени можно окислять лишь определенное количество сернистого

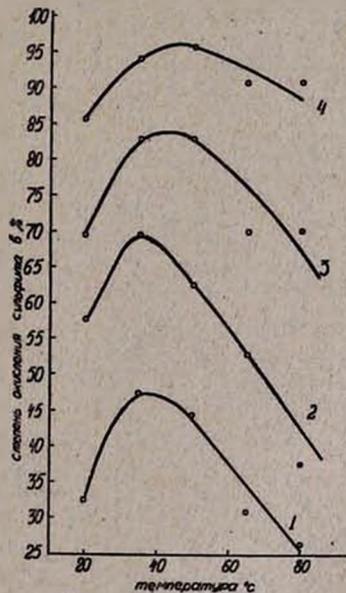


Рис. 2. Зависимость степени окисления сульфита от температуры. 1, 2, 3, 4—продолжительность окисления соответственно один, два, три, четыре часа.

газа. Количество кислорода воздуха в условиях опыта не лимитировало процесса окисления SO_2 в SO_4 .

Таблица 3

Зависимость степени превращения SO_2 в SO_4 от концентрации сернистого газа в исходном газе

Продолж. опыта в мин.	Конц. SO_2 в газовой смеси в %	К-во поглощенного SO_2 в л	Расход NO во время опыта в л	Концентр. окислов азота в исх. газе в %	Концентр. получаемого раст. MgSO_4 в % (анал. по SO_4)	Концентр. получ. раст. в % (анализ по MgO)	Концет. SO_2 прератив. в SO_4 в л	Степень превращ. SO_2 в SO_4 в %	Молекул. соотнош. SO_4 к NO , NO_2
310	0,61	37,6	0,315	0,0049	12,15	12,35	36,8	98	116,8
85	2,20	29,8	0,274	0,0155	6,52	9,12	17,85	60	65

Совместная подача, расход воздуха 20,8 л/мин., т. опыта—35°, объем суспензии—1500 мл, MgO —75 г.

Таблица 4

Зависимость степени превращения SO_2 в SO_4 от объемной скорости воздуха

Расход воздуха в л/мин.	Концентр. SO_2 в газовой смеси в %	Кол-во поглощ. SO_2 в л	Расход NO во время опыта в л	Концентр. окислов азота в исх. газе в %	Концентр. получ. раст. MgSO_4 в % (анализ по SO_4)	Концентр. получаем. MgSO_4 в % (анализ по MgO)	Кол-во SO_2 прерат. в SO_4 в л	Степень превращ. в %	Молекул. соотнош. SO_4 к NO , NO_2
20,8	0,61	37,6	0,315	0,0049	12,35	12,15	36,8	98,0	117
8,34	1,34	35,7	0,141	0,00545	11,55	13,15	34,7	97,2	246
4,17	2,65	31,4	0,133	0,010	9,93	11,52	29,1	92,7	219

Совместная подача, продолжительность опыта—310 мин., т. опыта—35°, объем суспензии—1500 мл, MgO —75 г.

Концентрация сульфата магния. По литературным данным [2], при окислении сульфита магния в сульфат с повышением концентрации образующегося сульфата магния скорость окисления сильно падает. Это подтвердилось и нашими опытами (см. рис. 1).

С целью выявления влияния концентрации образующегося сульфата магния на скорость окисления SO_2 в SO_4 кислородом воздуха в присутствии окислов азота, а также возможности получения высококонцентрированных растворов сульфата магния были проведены опыты по совместному и отдельному улавливанию газов суспензией гидроокиси магния различной концентрации. Из результатов опытов следует, что образующийся при поглощении газов сульфат магния не оказывает существенного воздействия на степень превращения SO_2 в SO_4 . Например, если для окисления 37,6 л SO_2 требуется 310 минут, то для окисления 71,7 л SO_2 требуется 645 минут (см. табл. 5).

Получение концентрированных растворов сульфата магния (20—23% $MgSO_4$, безводный) при окислении SO_2 -иона кислородом воздуха в присутствии следов окислов азота не представляет трудности (см. табл. 5, 6).

Таблица 5

Зависимость скорости окисления SO_2 в SO_3 от концентрации полученного раствора сульфата магния

Продолжительность опыта в минутах	Концентр. SO_2 в газовой смеси в %	Кол-во поглощенного SO_2 в л	Расход NO во время опыта в л	Концентр. полученного р-ра $MgSO_4$ в % (анализ по SO_4)	Концентр. получ. р-ра $MgSO_4$ в % (анализ по MgO)	Кол-ч. SO_3 преобразованного в SO_4 в л	Степень превращ. в %	Молекулярное соотношение SO_2 к NO, NO_2	Кол-ч. исходного $MgSO_4$ в л
310	0,61	37,6	0,315	12,35	12,15	36,8	98,2	116,8	75
470	0,61	56	0,481	17,55	17,54	54,3	97,0	113,0	113
645	0,61	71,7	0,664	22,54	21,9	71,4	99,5	107,5	150
1320	0,31	58,2	1,61	23,0	23,6	56,5	97,2	35,0	150
1320	0,31	67,7	1,635	22,0	21,8	65,6	97,0	40,0	150
1320	0,31	65,3	1,59	20,12	20,2	64,5	98,6	40,5	150

Совместная подача, расход воздуха 20,8 л/мин., концентрация окислов азота — 0,005%, т. опыта — 35°.

Таблица 6

Зависимость скорости окисления сульфита магния от концентрации полученного раствора сульфата магния

Количество сульфита в пересчете на SO_2 в л	Время окисл. в минутах	Количество NO, NO_2 в л	Молекулярное соотношение SO_2 к NO, O_2	Концентрация полученного р-ра $MgSO_4$ в %	Т. опыта в °C
18,4	85	0,655	27,0	7,1	35
36,8	170	1,330	27,0	13,3	35
55,2	270	1,750	31,4	18,1	35
70,5	300	1,820	38,0	22,0	50

Расход воздуха 20,8 л/мин., концентрация окислов азота — 0,03%, объем суспензии — 1500 мл, степень окисления 98—99%.

Выводы

1. Показано, что при окислении сульфита магния кислородом воздуха в присутствии следов окислов азота каждая молекула окислов азота инициирует окисление 150—200 ионов SO_3 . Оптимальная температура окисления сульфита 40—50°.

2. Образующийся при окислении сульфат магния не оказывает существенного воздействия на дальнейший процесс окисления сульфита.

3. Показана возможность получения концентрированных растворов сульфата магния (20—23%, безводный) при окислении SO_2 -нона кислородом воздуха в присутствии следов окислов азота (0,002%).

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 21 IX 1959

Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Ն. Գրիգորյան, Ս. Ա. Դազարյան, Ն. Ս. Պապյան,
Ն. Մ. Գրիգորյան, Ռ. Լ. Միրումյան

ՓՈՔՐ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԾԾՄԲԱՅԻՆ ԵՎ ՆԻՏՐՈՉԱՅԻՆ ԳԱԶԵՐԻ ԿԼԱՆՈՒՍԸ ՀԻՄՔԵՐՈՎ ԵՎ ԿԱՐԲՈՆԱՏՆԵՐՈՎ

Հաղորդում IV. Կլանումը մագնեզիումի հիդրօքսիդով

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է փոքր կոնցենտրացիայի ծծմբային և նիտրոզային գազերի միատեղ և անջատ կլանումը մագնեզիումի հիդրօքսիդով, ինչպես նաև ալդ գազերի կոնցենտրացիաների, ծավալային արագության և պրոցեսի ջերմաստիճանի փոփոխության ազդեցությունը SO_2 գազի կլանումից առաջացած SO_3 -իոնի օքսիդացման աստիճանի վրա:

Ցույց է տրված, որ ազոտի օքսիդների (ինիցիատոր) առկայության դեպքում հնարավոր է օդի թթվածնով մեծ արագությամբ օքսիդացնել SO_2 -իոնը և ստանալ անջուր մագնեզիումի սուլֆատի 22—23%-անոց կոնցենտրիկ լուծույթներ: Ինիցիատորի բացակայության դեպքում, փորձի միևնույն պայմաններում, օքսիդացման պրոցեսն ընթանում է դանդաղ, իսկ ստացված լուծույթը լինում է նոսր:

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, 249 (1959).
2. И. Л. Пейсахов, Б. А. Чертков, Хим. пром. 17, 6 (1940); Э. П. Розенкноп, Извлечение двуокиси серы из газов. Госхимиздат, М.—Л., 1952.
3. K. Sashadri, J. Gupta, J. Scient. and Industr. Res., 13, 11, 788 (1954).