

М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян, С. А. Газарян,
Г. А. Арутюнян, Г. С. Палян

Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов гидроокисью калия

Сообщение V

В предыдущих сообщениях [1] нами были рассмотрены результаты исследований по кинетике окисления SO_3^- -иона, образующегося при поглощении сернистого газа суспензиями гидроокиси кальция и магния кислородом воздуха в присутствии следов окислов азота как инициатора. Нами рассматривались случаи, когда образуются трудно- и хорошо растворимые сульфаты из труднорастворимых сульфитов. Так, при окислении сульфита кальция процесс лимитируется концентрацией SO_3^- -ионов в растворе, а при окислении сульфита магния — концентрацией образующегося сульфата магния при содержании последнего в растворе более 23%.

В данном сообщении на примере сульфита калия рассматривается случай, когда сульфит растворим хорошо, а образующийся сульфат — труднее. Так, растворимость двуводного сульфата калия (при $t=0^\circ$) составляет 106 г, а сульфата калия — 7,33 г в 100 мл воды. Этот случай окисления сульфита в сульфат представляет определенный интерес, так как концентрация SO_3^- -ионов в растворе достаточна, а образующийся сульфат переходит в осадок.

Кинетика процесса превращения SO_3^- в SO_4^- изучалась на экспериментальной установке, описанной нами ранее [1]. Реактором служил барботер диаметром 3,5 см и объемом 200 см³. В качестве поглотителя использовался раствор гидроокиси калия, приготовленный из чистого КОН. После опытов образующаяся суспензия растворялась в воде, переводилась в мерную колбу, и определялось количество SO_3^- - и SO_4^- -ионов методом осаждения [2]. Анализ сернистого газа и окислов азота производился методом эвакуированных колб [3].

Изучалось влияние концентрации окислов азота, кислорода, сульфита калия, температуры, продолжительности опыта на процесс превращения SO_3^- в SO_4^- .

Влияние концентрации окислов азота и продолжительности опыта на интенсивность процесса и степень превращения SO_3^- в SO_4^- . Опыты проводились при следующих условиях: расход газовой смеси 2,35 мл/мин, концентрация кислорода — 20,8%, сульфита калия — 295 г/л, количество раствора — 100 мл, температура опыта — 25°C. Концентрация окислов азота изменялась от 0 до 1% (объемных). Результаты экспериментов представлены на рисунке 1. Как видно

из рисунка, с увеличением концентрации окислов азота от 0 до 1% степень превращения и интенсивность процесса растут в десять раз (соответственно от 5 до 50% и от 17,5 кг $\text{SO}_2/\text{м}^3$ час до 175 кг $\text{SO}_2/\text{м}^3$ час).

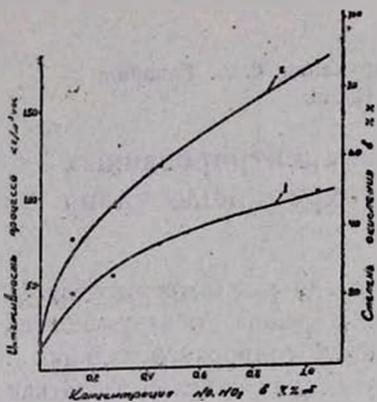


Рис. 1. Зависимость интенсивности процесса и степени окисления сульфита калия в сульфат от концентрации окислов азота. 1—степень окисления; 2—интенсивность процесса.

При окислении сульфита калия кислородом воздуха (без окислов азота) увеличение продолжительности опыта не приводит к существенному росту степени превращения. Так, за пятнадцать минут 5,6% сульфита превращается в сульфат, а при увеличении времени окисления в 12 раз (180 минут) степень превращения растет лишь до 9,3%. В присутствии следов окислов азота (0,2% объемных) за указанный период времени степень окисления сульфита калия растет до 92,5%, интенсивность процесса падает от 83,5 кг $\text{SO}_2/\text{м}^3$ час до 36 кг $\text{SO}_2/\text{м}^3$ час.

Как следует из рисунков 2 и 3, при помощи только кислорода воздуха невозможно окислить сульфит калия в сульфат, а при наличии окислов азота как инициатора степень

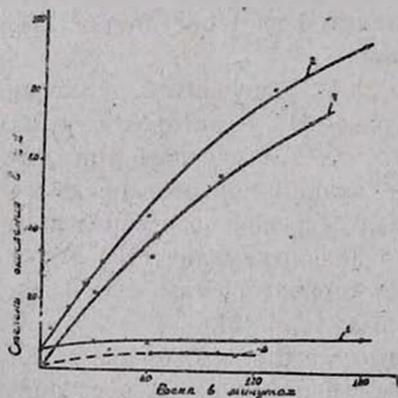


Рис. 2. Зависимость степени окисления SO_3 в SO_4 от продолжительности опыта. 1—раздельная подача без NO , NO_2 ; 2—то же в присутствии NO , NO_2 ; 3—совместная подача без NO , NO_2 ; 4—то же в присутствии NO , NO_2 .

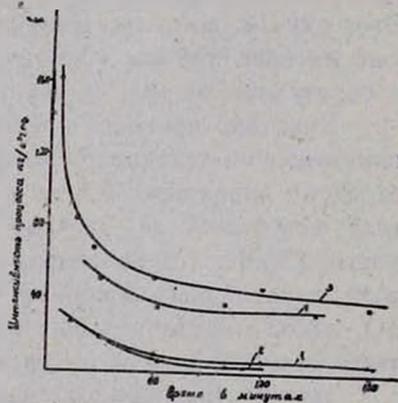


Рис. 3. Зависимость интенсивности процесса окисления SO_3 в SO_4 от продолжительности опыта. 1—раздельная подача без NO , NO_2 ; 2—совместная подача без NO , NO_2 ; 3—раздельная подача в присутствии NO , NO_2 ; 4—совместная подача в присутствии NO , NO_2 .

превращения можно довести до 100%, получая при этом в осадке чистый сульфат калия. Как показали оптические наблюдения, кри-

сталлы K_2SO_4 бесцветные, ромбические; полученные по данному методу идентичны с кристаллами химически чистого сульфата калия. Показатели преломления полученного продукта и сульфата калия „чистого для анализа“ одинаковы и равны 1,4945. Термограммы этих солей также идентичны (см. рис. 4, 5).

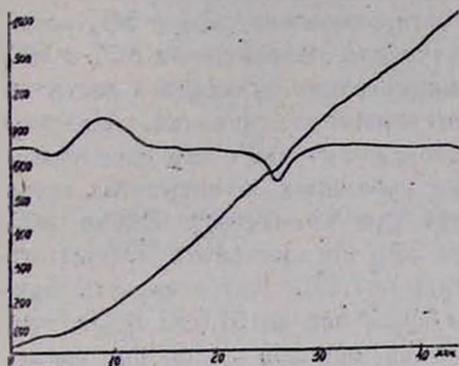


Рис. 4. Термограмма синтетического сульфата калия.

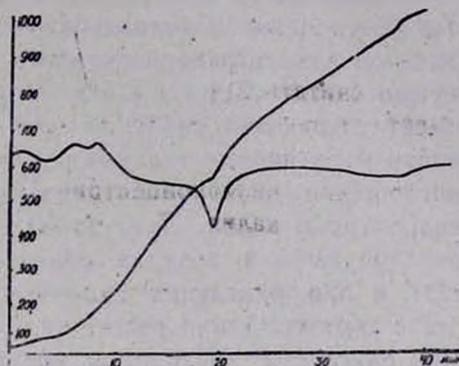


Рис. 5. Термограмма химически чистого сульфата калия.

Влияние концентрации сульфита и сульфата калия в растворе, а также концентрации кислорода в газовой фазе на интенсивность процесса и степень превращения SO_3^ в SO_4^* .* В опытах концентрация K_2SO_3 изменялась от 28,9 до 295 г/л (при расходе газовой смеси 2,35 нл/мин, концентрации окислов азота—0,2%, кислорода—20,8%, количестве раствора—100 мл, температуре опыта—25°).

Из результатов опытов следует (см. рис. 6), что при окислении сульфита калия кислородом воздуха без инициатора с повышением концентрации сульфита калия степень превращения падает. Так, при концентрации сульфита калия 28,9 г/л, при прочих равных условиях, окисляется 40% поглощенного сернистого газа, а при 295 г/л—8,1%. Однако интенсивность процесса в указанных условиях растет от 4,6 кг $SO_2/м^3$ час до 9,5 кг $SO_2/м^3$ час.

При наличии окислов азота степень превращения SO_3^* в SO_4^* по мере увеличения концентрации K_2SO_3 снижается от 97,5 до 44,3%, но интенсивность процесса растет от 1,5 кг $SO_2/м^3$ час до максимума

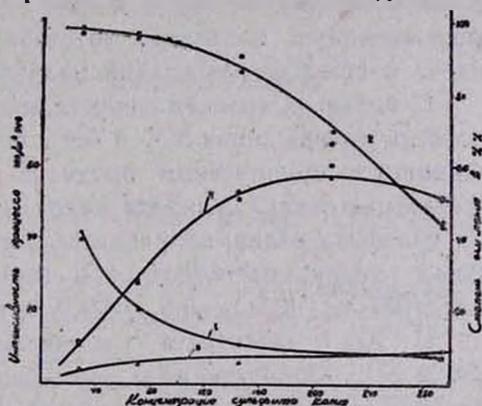


Рис. 6. Зависимость интенсивности процесса и степени окисления сульфита калия в сульфат от концентрации K_2SO_3 . 1—степень окисления без NO , NO_2 ; 2—то же в присутствии NO , NO_2 ; 3—интенсивность процесса без NO , NO_2 ; 4—интенсивность процесса в присутствии NO , NO_2 .

57,8 кг $\text{SO}_2/\text{м}^3$ час при концентрации K_2SO_3 в растворе 214 г/л, и в дальнейшем медленно снижается. Наличие максимума на кривой интенсивности показывает, что рост концентрации сульфита калия в растворе до определенной степени положительно влияет на процесс превращения, а дальнейшее увеличение ее приводит к отрицательному влиянию на процесс превращения. Исходя из вышеуказанного, для обеспечения максимальной скорости окисления $\text{SO}_3^{\cdot-}$ в SO_4^{2-} оптимальной концентрацией сульфита калия для превращения $\text{SO}_3^{\cdot-}$ в SO_4^{2-} нужно считать 214 г/л K_2SO_3 . Что концентрация сульфита в растворе имеет решающее значение для интенсивности процесса, наглядно видно из экспериментальных результатов, полученных при совместном поглощении низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов гидроокисью калия. Так, за 60 минут при совместной подаче SO_2 , окислов азота и воздуха окисляется 36% поглощаемого сернистого газа, а при окислении сульфита калия—47,5%. Интенсивность процесса соответственно растет от 37 кг $\text{SO}_2/\text{м}^3$ час до 51,5 кг $\text{SO}_2/\text{м}^3$ час. При окислении кислородом воздуха без окислов азота при совместной подаче интенсивность также падает (см. рис. 3).

Другим фактором, снижающим интенсивность процесса при совместной подаче, является pH раствора. Когда вначале поглощается сернистый газ, а потом окисляется образующийся сульфит калия, раствор имеет пониженный pH, что также положительно действует на процесс превращения $\text{SO}_3^{\cdot-}$ в SO_4^{2-} .

При получении сульфита калия некоторая часть (5%) поглощаемого сернистого газа окисляется кислородом воздуха. Если учесть вышеуказанную поправку, то степень превращения при совместной подаче отстает от раздельной подачи на ~11%.

С целью выявления влияния концентрации $\text{SO}_3^{\cdot-}$ -иона в растворе на скорость превращения $\text{SO}_3^{\cdot-}$ в SO_4^{2-} , а также возможности использования жидкости в циклическом процессе поглощения после декантации и фильтрации осадка сульфата калия нами исследовался процесс окисления сульфита калия, полученного поглощением сернистого газа гидроокисью калия, растворенной в фильтрате, имеющей состав K_2SO_3 —18,8 г/100 мл; K_2SO_4 —5,2 г/100 мл; pH~9.

В 100 г фильтрата растворялось 7,1 г КОН и поглощался 1,38 л SO_2 . Образующийся раствор сульфит-сульфата окислялся кислородом воздуха в присутствии окислов азота. Результат эксперимента представлен в таблице 1.

Концентрация кислорода в исходном газе нами изменялась от 8,5 до 21%. Как следует из экспериментальных данных, при снижении концентрации кислорода в газовой смеси в 2,5 раза степень превращения и интенсивность процесса снижается лишь на ~19%.

Этот факт показывает, что концентрация кислорода в исследуемых пределах не является решающим фактором в процессе окисления сульфита калия. В данном случае таковым является концентрация

Таблица 1

Зависимость степени окисления SO_3^* в SO_4^* и интенсивности процесса от концентрации сульфата калия

| Концентрации в растворе г/л | | Интенсивность процесса кг $\text{SO}_3/\text{м}^3$ час | Примечание |
|-----------------------------|-------------------------|--|---|
| K_2SO_3 | K_2SO_4 | | |
| 278 | 17 | 51,5 | первичный раствор приготовлялся с оборотной жидкостью |
| 263 | 48,8 | 35,2 | |

Расход газовой смеси 2,35 л/мин., продолжительность опыта — 60 мин., концентрация кислорода — 21%, окислов азота — 0,2%.

Таблица 2

Зависимость степени окисления SO_3^* в SO_4^* и интенсивности процесса от концентрации кислорода

| Концентрация кислорода в % | Степень окисления SO_3^* в SO_4^* в % | Интенсивность процесса кг $\text{SO}_3/\text{м}^3$ час |
|----------------------------|---|--|
| 21 | 44,2 | 51,4 |
| 14,7 | 37,9 | 44,2 |
| 8,5 | 35,8 | 41,9 |

Расход газовой смеси — 2,35 л/мин., продолжительность опыта — 60 мин., концентрация сульфита калия — 215 г/л, окислов азота — 0,2%.

возбужденных ионов $^*\text{SO}_3^*$, следовательно концентрация $^-\text{SO}_3^*$ -ионов в растворе и окислов азота в газовой смеси.

Как следует из экспериментальных результатов, при увеличении концентрации SO_4^* -иона в растворе в пределах от 17 до 48,8 г/л K_2SO_4 интенсивность превращения снижается на ~32%.

Влияние температуры на процесс превращения SO_3^ в SO_4^* .* Температура процесса изменялась от 3-х до 80°. Результаты экспериментов представлены на рисунке 7.

Как следует из рисунка, степень превращения и интенсивность процесса падает с увеличением температуры. Интенсивность процесса при окислении сульфитов кальция и магния, как уже нами сообщалось, проходила через максимум.

* Продолжительность опытов при подаче только воздуха 50 минут, а в присутствии окислов азота — 20 минут.

Снижение скорости окисления в этом случае объясняется распадом радикал-ионов $^*SO_3^-$ [1].

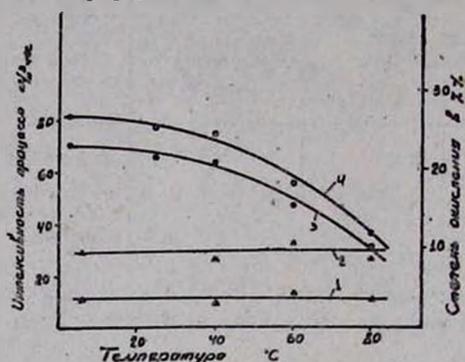


Рис. 7. Зависимость интенсивности процесса и степени окисления сульфита калия в сульфат от температуры: 1—интенсивность процесса окисления без NO , NO_2 ; 2—степень окисления без NO , NO_2 ; 3—то же в присутствии NO , NO_2 ; 4—интенсивность процесса в присутствии NO , NO_2 .

В ы в о д ы

1. Изучена кинетика окисления сульфита калия в сульфат кислородом воздуха в присутствии окислов азота как инициатора. Выявлено влияние концентрации кислорода, окислов азота, сульфита и сульфата калия, температуры на степень превращения SO_3^- в SO_4^- и интенсивность этого процесса. Установлено, что снижение концентрации кислорода в газовой смеси от 21 до 8,35% приводит к снижению интенсивности на 19%, при увеличении концентрации окислов азота в девять раз (от 0,12 до 1,04) степень превращения и интенсивность растут ~ в 2,3 раза. Увеличение концентрации сульфита калия до 214 г/л положительно влияет на интенсивность процесса; дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению интенсивности процесса. Увеличение концентрации сульфат-иона в растворе примерно в три раза приводит к снижению интенсивности процесса лишь на ~32%. Увеличение температуры процесса отрицательно влияет на процесс превращения SO_3^- в SO_4^- .

2. Показана возможность получения чистого сульфата калия в виде кристаллов из сульфита калия окислением последнего кислородом воздуха в присутствии окислов азота как инициатора.

3. Доказана возможность использования маточной жидкости для осуществления циклического процесса получения сульфата калия.

Մ. Գ Մանվելյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Կարաթառնյան,
Ս. Ա. Ղազարյան, Գ. Ս. Հաբուսյունյան, Հ. Ս. Պապյան

ՓՈՔՐ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԾԾՄԲԱՅԻՆ ԵՎ ՆԻՏՐՈՋԱՅԻՆ ԳԱԶԵՐԻ ԿԼԱՆՈՒՄԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՈՎ

Հ ա ղ ո ղ ու մ V

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է օդի թթվածնով կալիումի սուլֆիտի օքսիդացումը՝ սուլֆատի, ազոտի օքսիդները օգտագործելով որպես ինիցիատոր: Ի հալտ է բերված թթվածնի, ազոտի օքսիդների, կալիումի սուլֆիտի և սուլֆատի կոնցենտրացիաների փոփոխության, ինչպես նաև ջերմաստիճանի ազդեցությունը SO_3 -իոնի օքսիդացման աստիճանի և պրոցեսի ինտենսիվության վրա:

Ցուլց է տրված, որ թթվածնի կոնցենտրացիայի 21%-ից մինչև 8,35%, իսկ ազոտի օքսիդներինը 0,12%-ից մինչև 1,04% փոփոխությունը հանգեցնում է առաջին դեպքում պրոցեսի ինտենսիվության անկման 19%-ով, իսկ 2-րդ դեպքում՝ ինտենսիվության 2,3 անգամ բարձրացման: Ապացուցված է, որ կալիումի սուլֆիտի կոնցենտրացիան մինչև 214 գ/լ աճը դրական ազդեցություն է ունենում օքսիդացման պրոցեսի արագության վրա. կոնցենտրացիայի հետագա մեծացումը բացասաբար է ազդում պրոցեսի ինտենսիվության վրա: Կալիումի սուլֆատի կոնցենտրացիայի աճը նախնական լուծույթում մոտ 3 անգամ 32%-ով իջեցնում է օքսիդացման պրոցեսի արագությունը: Բացասաբար է ազդում նաև ջերմաստիճանի բարձրացումը: Ապացուցված է, որ կալիումի սուլֆիտը օդի թթվածնով օքսիդացնելիս, որպես ինիցիատոր օգտագործելով ազոտի օքսիդները, հնարավոր է ստանալ մաքուր կալիումի սուլֆատ բյուրեղների ձևով:

Ցուլց է տրված, որ կալիումի սուլֆատի բյուրեղները անշատելուց հետո ստացված մալր լուծույթը կարելի է օգտագործել և ստեղծել կալիումի սուլֆատի ստացման ցիկլիկ պրոցես:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 165, 249, 313 (1959); 13, 101 (1960).
2. Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, Н. П. Мусакин, Количественный анализ. Госхимиздат, Ленинград, 1955.
3. Методы анализа и контроль производства серной кислоты и суперфосфата. Госхимиздат, Москва, 1955.