

М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Г. С. Папян,
С. С. Караханян, Л. С. Мелик-Исраелян

Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами

Сообщение VI. Влияние ингибиторов на процесс окисления сульфита кальция в сульфат кислородом воздуха в присутствии следов окислов азота

В процессе щелочного поглощения сернистого ангидрида из дымовых газов часть поглощаемого SO_2 превращается в сульфат, образуя сульфит-сульфатные суспензии.

Вести процесс поглощения с получением только сульфита или сульфата практически невозможно, так как содержащиеся в дымовых газах металлы переменной валентности инициируют окисление сульфита, а наличие органических веществ фенольного типа приводит к торможению процесса окисления.

Ранее нами были сообщены результаты окисления сульфитов в сульфаты кислородом воздуха, проводившегося с окислами азота как газовым инициатором [1]. В данной работе в этом процессе поведение окислов азота как инициатора изучено в присутствии различных ингибиторов.

Несмотря на имеющиеся многочисленные работы по отрицательному катализу основным методом подбора ингибиторов является эмпиризм и метод аналогии. Процесс окисления SO_2 в SO_4 сильно замедляется такими ингибиторами, как фенол, парафенилендиамин, гидрохинон, фурфурол, глицерин, парааминофенол и т. д. [2]; поэтому нами исследовалось влияние этих веществ на процесс окисления сульфита в сульфат кислородом воздуха при наличии следов окислов азота как инициатора. Исследования проводились на экспериментальной установке, описанной нами ранее [1].

Расход сернистого газа и окислов азота контролировался анализом газовой смеси методом эвакуированных колб. В качестве поглотителя использовалась суспензия гидроокиси кальция (ЧДАТУ—МХП—2660—51) в количестве 2 г на 100 мл дистиллированной воды.

Вначале через суспензию гидроокиси кальция пропусклся сернистый газ с воздухом в течение 10 минут. В полученную суспензию добавлялся ингибитор в количестве 0,3% от веса сульфита, после чего через нее пропусклся либо воздух (2,35 мл/мин), либо воздух со следами окислов азота (раздельная подача).

При совместной подаче через суспензию гидроокиси кальция пропускались сернистый газ, окислы азота и воздух одновременно. Опыты проводились при температуре 25°C.

Как следует из экспериментальных данных (см. рис. 1—6), в процессе окисления сульфита кальция в сульфат кислородом

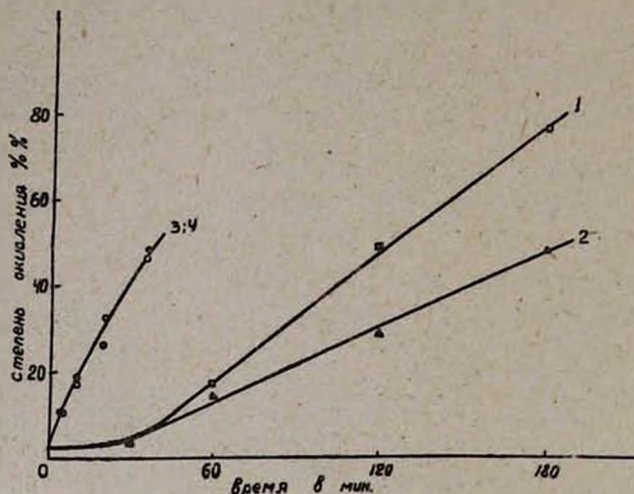


Рис 1. Влияние фенола на степень окисления сульфита кальция в сульфат: 1. в отсутствие фенола и окислов азота; 2. в присутствии фенола без окислов азота; 3. в присутствии окислов азота без фенола; 4. в присутствии окислов азота и фенола.

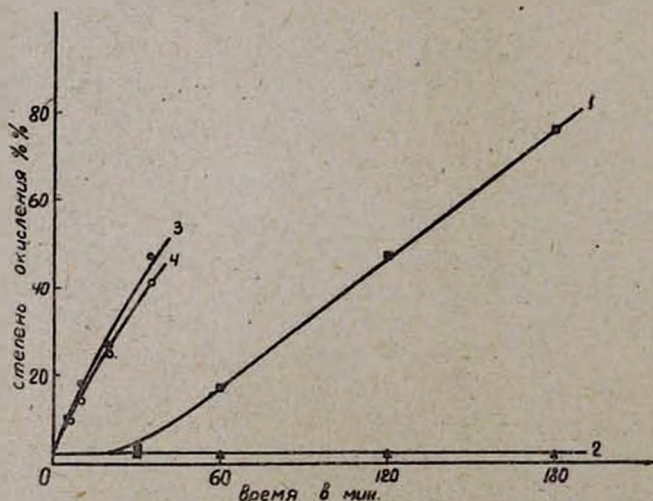


Рис. 2. Влияние парафенилендиамина на степень окисления сульфита кальция в сульфат: 1. в отсутствие парафенилендиамина и окислов азота; 2. в присутствии парафенилендиамина без окислов азота; 3. в присутствии окислов азота без парафенилендиамина; 4. в присутствии окислов азота и парафенилендиамина.

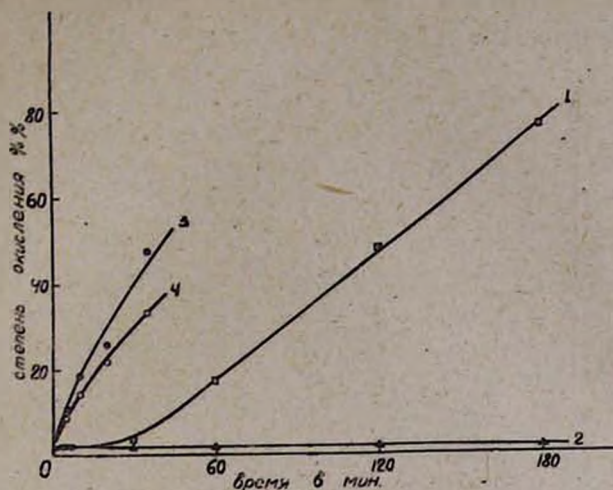


Рис. 3. Влияние гидрохинона на степень окисления сульфита кальция в сульфат: 1. в отсутствие гидрохинона и окислов азота; 2. в присутствии гидрохинона без окислов азота; 3. в присутствии окислов азота без гидрохинона; 4. в присутствии окислов азота и гидрохинона.

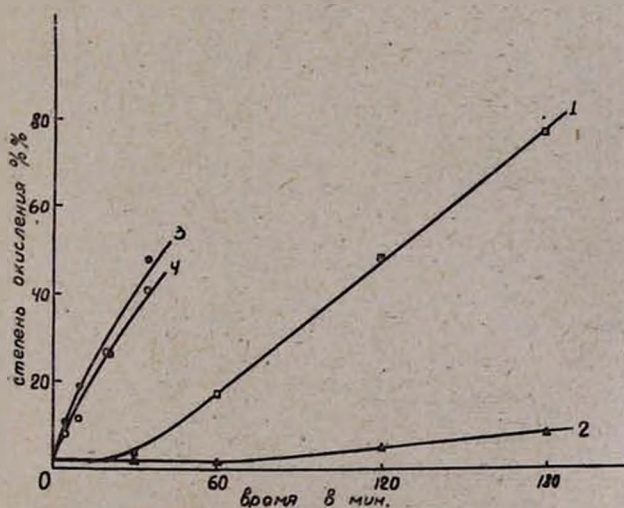


Рис. 4. Влияние фурфурола на степень окисления сульфита кальция в сульфат: 1. в отсутствие фурфурола и окислов азота; 2. в присутствии фурфурола без окислов азота; 3. в присутствии окислов азота без фурфурола; 4. в присутствии окислов азота и фурфурола.

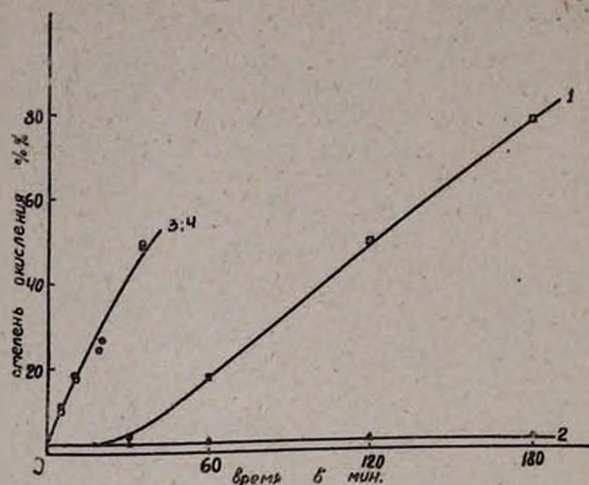


Рис. 5. Влияние парааминофенола на степень окисления сульфита кальция в сульфат: 1. в отсутствие парааминофенола и окислов азота; 2. в присутствии парааминофенола и окислов азота; 3. в присутствии окислов азота без парааминофенола; 4. в присутствии окислов азота и парааминофенола.

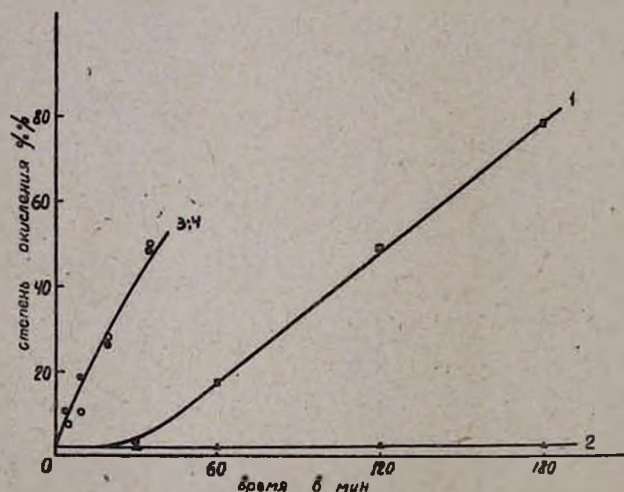


Рис. 6. Влияние глицерина на степень окисления сульфита кальция в сульфат: 1. в отсутствие глицерина и окислов азота; 2. в присутствии глицерина без окислов азота; 3. в присутствии окислов азота без глицерина; 4. в присутствии окислов азота и глицерина.

воздуха ингибиторы парааминофенол, гидрохинон, парафенилендиамин, фурфурол и глицерин останавливают процесс окисления, тормозящее действие фенола выражается слабо. В присутствии следов окислов азота тормозящее действие фенола, глицерина, парааминофенола (0,3% от веса сульфита) исчезает, а гидрохинон, парафенилендиамин и фурфурол оказывают весьма слабое тормозящее действие на процесс окисления SO_3 в SO_4 .

Влияние ингибиторов на процесс превращения SO_3 в SO_4 при совместной подаче газовой смеси изучалось на примере парафенилендиамина. Установлено, что при этом тормозящее действие ингибиторов выражено более сильно. Так, при наличии 0,3% парафенилендиамина в растворе степень превращения при совместной подаче газов снижается от 40,1 до 17,7%, а при раздельной подаче—до 34,7% (см. рис. 2, 7 и табл. 1).

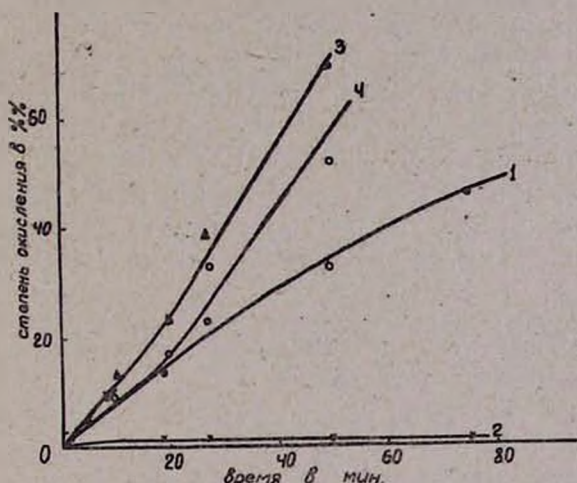


Рис. 7. Влияние парафенилендиамина на степень окисления SO_3 в SO_4 (при совместной подаче газов): 1. в отсутствие парафенилендиамина и окислов азота; 2. в присутствии парафенилендиамина без окислов азота; 3. в присутствии окислов азота без парафенилендиамина; 4. в присутствии окислов азота и парафенилендиамина.

Исследовалось также влияние концентрации ингибиторов на процесс окисления CaSO_3 в CaSO_4 . Концентрация ингибиторов изменялась от 0,3 до 2% по отношению к весу сульфита. Из экспериментальных данных следует (см. табл. 1), что с увеличением концентрации ингибиторов до одного процента степень окисления сильно снижается, дальнейшее увеличение концентрации ингибиторов оказывает слабое влияние на дальнейшее понижение степени окисления. Так, при увеличении концентрации фурфурола до 1% степень окисления падает вдвое (от 40,1 до 20,5%), а дальнейшее повышение его концентрации не приводит к снижению степени превращения.

Из исследуемых ингибиторов более сильное тормозящее действие оказывает парааминофенол. Например, 1,5% последнего снижают степень превращения CaSO_3 в CaSO_4 от 40,1 до 9,5% (см. табл. 1).

Таблица 1

Влияние концентрации ингибиторов на процесс превращения SO_3^* в SO_4^* кислородом воздуха в присутствии окислов азота

Концентрация ингибитора	Степень окисления в %				
	парафенилендиамин	парааминофенол	гидрохинон	глицерин	фурфурол
—	40,1	40,1	40,1	40,1	40,1
0,15	27,0	—	—	—	—
0,3	17,7	—	—	—	—
0,5	—	—	15,3	—	—
0,6	17,2	15,3	—	—	—
0,8	—	—	—	—	18,8
1,0	16,2	14,2	14,7	21,9	—
1,2	—	—	—	—	21,0
1,5	14,3	9,5	11,3	—	—
1,6	—	—	—	17,0	—
2,0	—	—	—	—	23,1
2,2	—	—	—	15,3	—

Совместная подача; расход воздуха—2,35 л/мин., продолжительность опыта—30 мин., концентрация сернистого газа—1,7%, т. опыта—25°C.

Выводы

1. Подтверждено, что парааминофенол, парафенилендиамин, фурфурол, гидрохинон и глицерин являются сильными ингибиторами в процессе окисления сульфитов в сульфаты кислородом воздуха. Фенол оказывает слабое тормозящее действие на этот процесс.

2. При окислении сульфита кальция кислородом воздуха в присутствии следов окислов азота (при содержании ингибиторов в количестве 0,3% от веса сульфита) парааминофенол и глицерин не оказывают тормозящего действия на процесс превращения, а парафенилендиамин, гидрохинон и фурфурол тормозят его лишь незначительно.

3. Повышение концентрации ингибиторов до 1% от веса сульфита приводит к понижению степени окисления сульфита кальция в сульфат; дальнейшее повышение концентрации ингибиторов оказывает лишь слабое влияние на снижение степени окисления.

4. При совместной подаче газовой смеси тормозящее действие ингибиторов выражено более сильно.

Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Ղազարյան
 Հ. Ս. Պատյան, Ս. Ս. Կառախանյան, Լ. Ս. Մելիք-Խառայեցյան

ՓՈՔՐ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԾԾՄԲԱՅԻՆ ԵՎ ՆԻՏՐՈՋԱՅԻՆ ԳԱՋԵՐԻ ԿԱՆՆՈՒՄԸ ՀԻՄՔԵՐՈՎ ԵՎ ԿԱՐԲՈՆԱՏՆԵՐՈՎ

Հաղորդում VI: Ինհիբիտորների ազդեցությունը օդի բավաճնով ազոտի օքսիդների հետքերի առկայությամբ կալցիումի սուլֆիտը սուլֆատի օքսիդացնելու պրոցեսի վրա

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է պարաամինաֆենոլի, պարաֆենիլենդիամինի, ֆուր-ֆուրոլի, հիդրոսինոնի, գլիցերինի և ֆենոլի տարբեր քանակների ազդեցու-թյունը կալցիումի սուլֆիտի օքսիդացման պրոցեսի վրա:

Ցուլց է տրված, որ կալցիումի սուլֆիտը օդի թթվածնով օքսիդացնելիս պարաամինաֆենոլը, պարաֆենիլենդիամինը, ֆուրֆուրոլը, հիդրոսինոնը և գլիցերինը հանդես են գալիս որպես ուժեղ ինհիբիտորներ: Ֆենոլը թույլ ազդեցություն է գործում օքսիդացման պրոցեսի վրա:

Կալցիումի սուլֆիտը օդի թթվածնով ազոտի հետքերի առկայությամբ օքսիդացնելիս օքսիդացվող սուլֆիտի O_3^{10} -ի չափով պարաամինաֆենոլի և ֆուրֆուրոլի առկայությունը չի ազդում օքսիդացման պրոցեսի վրա, իսկ պարաֆենիլենդիամինը, հիդրոսինոնը և ֆուրֆուրոլը դանդաղեցնում են պրո-ցեսը միայն աննշան չափով:

Ինհիբիտորների կոնցենտրացիաների ավելացումը մինչև սուլֆիտի կշռի 10^{-6} -ը զգալի չափով իջեցնում է օքսիդացման աստիճանը: Ինհիբիտորների քանակի հետագա ավելացումը պրոցեսի վրա թույլ ազդեցություն է գործում:

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, 397 (1960).
2. Т. Д. Авербух, ЖХП 11, 14 (1948).