

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ ИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СЕРНИСТЫХ ГАЗОВ ОКИСЛЕНИЕМ SO_3^+ -ИОНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛОВ АЗОТА, КАК ИНИЦИАТОРА

Г. О. ГРИГОРЯН и Р. М. КИРАКОСЯН

Предлагается способ утилизации отходящих низкоконцентрированных сернистых газов поглощением гидроокисью магния с последующим окислением сульфита магния в сульфат, с получением концентрированного раствора, а также регенерации гидроокиси магния аммиаком из растворов сульфата магния.

Доказано, что цикличность процессов не влияет на скорость окисления SO_3^+ в SO_4^+ . Предложена принципиальная технологическая схема, предусматривающая получение шенита (в цикле), сульфата и бисульфата аммония. Бисульфат аммония намечается использовать для разложения фосфорного сырья с получением многокомпонентного удобрения.

Значительная часть общего количества производимой серной кислоты используется в производстве суперфосфата и сульфата аммония.

Сульфат аммония, как физиологически кислое удобрение, ценно особенно для карбонатных почв. Работами Лаборатории агрохимии АН Армянской ССР доказано, что сера, входящая в состав удобрения, имеет для роста растений такое же значение, что и азот, фосфор и калий [1]. Можно предполагать, что в перспективе сульфат аммония получит в производстве многокомпонентных удобрений более широкое применение. При анализе областей применения серной кислоты нетрудно убедиться в том, что в некоторых процессах, требующих значительных ее количеств, можно использовать SO_4^+ -ион, полученный при жидкофазном окислении SO_3^+ -иона, что позволит обойти газофазное окисление сернистого газа, осуществление которого требует постоянной и высокой концентрации (5—7%) SO_2 , тонкой очистки газа и сложного оборудования.

Переработка бедных по содержанию сернистых газов в серную кислоту экономически невыгодна. Поэтому утилизация таких газов, образующихся при различных металлургических операциях обработки сернистых руд, а также при сжигании угля в теплоэлектроцентралях, является одной из проблем современной коммунальной гигиены.

Исследования по улавливанию низкоконцентрированных сернистых газов в основном направлены на абсорбцию их различными органическими и неорганическими поглотителями или нейтрализацию щелочами и карбонатами. Хотя ряд методов утилизации SO_2 [2] нашел промышленное применение, до настоящего времени не имеется универсального метода, который при любых технико-экономических условиях обладал бы бесспорным преимуществом перед другими.

При поглощении сернистых газов щелочами образуются сульфиты и бисульфиты аммония и другие сульфиты, имеющие ограниченное применение; поэтому они

в дальнейшем либо идут в отвал (CaSO_3), либо разлагаются (NH_4HSO_3) сильными кислотами с получением SO_2 и сульфата, нитрата или фосфата аммония, либо нагреваются с целью получения сернистого газа и абсорбента (окись магния), идущего вновь в поглотительное отделение [2—4].

Представляет интерес поглощение сернистых газов гидроокисью магния или органическими поглотителями (обеспечивающими высокую степень поглощения) с последующим окислением полученных сульфитов кислородом воздуха в сульфат и регенерацией абсорбента аммиаком [5,6].

Фирма „Испанские пириты“ рекомендует производить абсорбцию сернистого газа ксилидином, метиламином, хинолидином и другими аналогичными поглотителями и в дальнейшем окислять образующиеся основные сульфиты кислородом воздуха до сульфата. Абсорбенты регенерируются аммиаком с получением продукта — сульфата аммония. Технико-экономические показатели этого способа ухудшаются с уменьшением концентрации газа, и при содержании SO_2 в газе ниже одного процента процесс становится неэкономичным, что обусловлено увеличением расходов на основные средства и вспомогательные материалы. В других сообщениях об этом способе концентрация SO_2 лимитируется в пределах 2—3,5% [7].

При применении в качестве поглотителя неорганических абсорбентов — окиси магния и др., концентрация SO_2 в газе не лимитируется [6]. Однако, как показали лабораторные и опытно-промышленные опыты [8, 9], в этом случае сульфит магния окисляется кислородом воздуха очень медленно и лишь 18% поглощенного сернистого газа превращается в сульфат, а остальное количество находится в циркуляции; при этом концентрация полученных растворов не превышает 10—11%. Таким образом, вышеуказанная схема требует весьма громоздкого узла окисления и выпарки.

Доказано [9], что SO_3^* -ион можно окислить кислородом воздуха, используя окислы азота в качестве газового инициатора. В частности, была показана возможность получения 20—22%-ного раствора MgSO_4 , т. е. был решен вопрос окисления сульфита магния с получением концентрированных растворов сульфата магния.

В данной работе приводятся результаты исследований, полученные при окислении SO_3^* -иона в SO_4^- -ион кислородом воздуха при наличии окислов азота, как инициатора, в непрерывном технологическом цикле (с возвратом абсорбента и фильтратов), и технологическая схема утилизации слабых сернистых газов с выпуском сульфата аммония и многокомпонентных удобрений.

Исследования проводились на экспериментальной установке (рис. 1).

Необходимая для опыта газовая смесь (SO_2 + воздух или воздух + окислы азота) готовилась смешением стопроцентного сернистого газа или окиси азота с воздухом. Реактором служила колба емкостью в два литра. В начале опыта включалась воздуходувка (6) и пропусклся воздух через ресивер (7), склянку Тищенко—осушитель газа (2), оттуда с определенной скоростью, измеряемой реометром (5), поступал в смеситель (объем 10 л) (9). С установлением потребной скорости воздуха начиналась подача SO_2 . Открывание баллона с SO_2 (1) проводилось при открытом в атмосферу зажиме для того, чтобы в систему не пропустить избытка SO_2 . Когда клапан баллона был достаточно открыт, винтовой зажим в атмосферу закрывался и открывался зажим на установку. Со скоростью, измеряемой реометром (5), сернистый газ поступал в смеситель (10), где смешивался с воздухом.

После установления требуемой скорости газовая смесь поворотом трехходового крана направлялась в реактор (13).

Для приготовления газовой смеси воздух—окислы азота, после установления расхода воздуха по вышеуказанному способу, открывался вентиль, и водой из аспиратора создавалось давление в сосуде (4), затем открывался вентиль на линии окислов азота, направляя

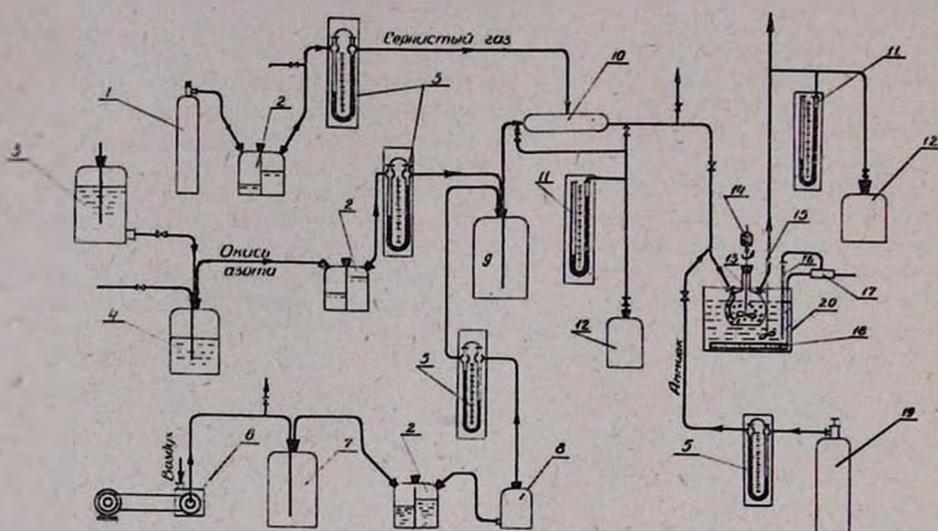


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — баллон с сернистым газом; 2 — осушитель газа; 3 — сосуд Мариотта; 4 — сосуд с окисью азота; 5 — реометры; 6 — воздушный насос; 7 — ресивер; 8 — каплеуловитель; 9 — смеситель—окислительный объем; 10 — смеситель; 11 — манометры; 12 — эвакуированные колбы; 13 — реактор; 20 — термостат.

в систему окислы азота через смеситель—окислитель (9). Расход сернистого газа и окиси азота контролировался анализом газовой смеси методом эвакуированных колб. В качестве поглотителя использовалась гидроокись магния, полученная при регенерации сульфата магния, содержащая сульфат аммония и шенит в виде растворов.

Эксперименты проводились по следующей технологической схеме (см. рис. 2).

Через суспензию гидроокиси магния пропускалась смесь воздуха с 0,6—1% сернистого ангидрида. Полученная суспензия сульфида магния окислялась кислородом воздуха, содержащего 0,002% окислов азота.

В реакторе при температуре 40° происходило практически полное окисление сульфита магния в сульфат. Полученный сульфат магния взаимодействовал с аммиаком при температуре 60° до pH-7. Гидроокись магния (хорошо фильтруется*—420 кг/м² час) возвращалась

* При вакууме 300 мм Hg.

в цикл, а фильтрат, содержащий сульфат аммония и шенит, выпаривался на $1/3$, затем охлаждался до 15° ; кристаллы шенита удаляли и возвращали в цикл, а раствор сульфата аммония упаривался, выделяя кристаллы.

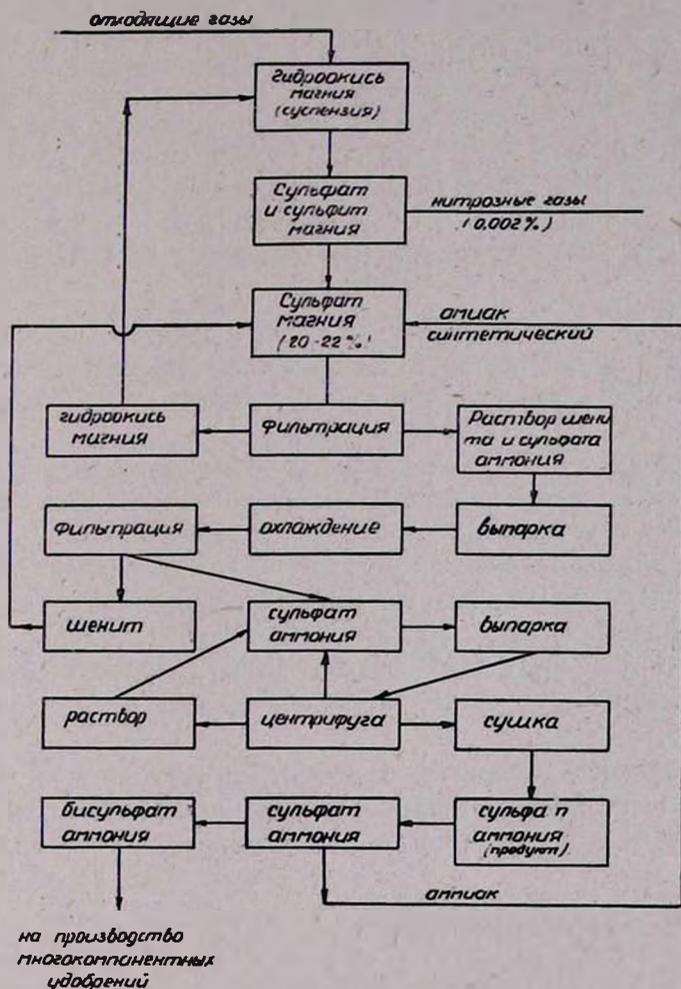


Рис. 2. Технологическая схема получения сульфата аммония из низкоконцентрированных сернистых газов.

Результаты исследований и материальный баланс для пяти циклов, при которых система находилась в равновесии, представлены в таблице 1.

Как следует из полученных результатов, $\sim 36,9\%$ от общего количества сульфата аммония возвращается в цикл с гидроксидом магния, $\sim 20,8\%$ находится в цикле в составе шенита, а $\sim 45,2\%$ выпускается как продукт.

Длительная работа с возвратом гидроксиды магния в начало цикла не сказалась на концентрации растворов сульфата магния

Таблица 1

Баланс сульфата аммония в цикле

№ циклов	Раствор сульфата магния			Теоретическое количество сульфата аммония, г	Сульфат аммония, возвращающийся в цикл				Продукт		Сумма	
	концентрация, %	уд. вес г/см ³	объем см ³		с осадком		с шенитом		г	%	г	%
					г	%	г	%				
1	20,68	1,281	330	95,34	32,76	34,18	21,08	21,98	44,53	46,46	98,37	100,62
2	21,50	1,260	330	97,80	33,80	34,55	20,00	20,44	44,50	45,50	96,32	100,40
3	20,40	1,215	380	103,00	41,60	40,70	22,00	21,35	45,60	44,20	109,20	106,25
4	20,60	1,223	370	102,20	40,47	39,60	21,60	31,13	43,15	43,15	105,11	105,88
5	21,80	1,235	365	109,20	35,80	34,00	21,20	20,00	48,60	46,20	105,60	100,20

(20,5—21,5%), не снизилась интенсивность процесса поглощения сернистого газа и окисления образующегося сульфита в сульфат, т. е. в процессе нет факторов, замедляющих иницирующее действие окислов азота.

В работе [10] доказано, что бисульфат аммония можно использовать взамен серной кислоты в реакции разложения апатитового концентрата, что даст возможность организовать на основе NH_4HSO_4 производство одно-, двух- и трехкомпонентных удобрений.

Сульфат аммония, получаемый по предложенной технологической схеме (см. рис. 2), намечается разлагать на бисульфат аммония и аммиак. Аммиак следует возвращать в цикл для регенерации гидроокиси магния, а бисульфат аммония направлять на производство удобрений.

Предложенная схема обеспечивает высокую степень поглощения отходящих низкоконцентрированных сернистых газов, выпуск сульфата аммония и многокомпонентных удобрений без расхода серной кислоты.

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 18 II 1966

ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄ ՑԱԾՐ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԾՄՄԱՅԻՆ ԳԱԶԵՐԻՑ, ԱԶՈՏԻ ՕՔՍԻԴԵՆԻԻ ՈՐՊԵՍ ԻՆԻՑԻԱՑՈՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ SO_3 -ԻՈՆԸ ՀԵՂՈՒԿ ՑԱԶՈՒՄ ՕԴԻ ԹԹՎԱԾՆՈՎ ՕՔՍԻԴԱՑՆԵԼՈՎ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ. Ռ. Մ. ԿԻՐԱԿՈՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է ցածր կոնցենտրացիայի ծծմբալին գազերի կլանումը մագնեզիումի հիդրօքսիդով և առաջացած մագնեզիումի սուլֆիտի օք-

սիդացումը օդի թթվածնով, որպես ինիցիատոր օգտադործելով ազոտի օքսիդները, ինչպես նաև ստացված մագնեզիումի սուլֆատի փոխազդեցութունը ամոնիակի հետ:

Փորձերը կատարվել են ցիկլիկ եղանակով: Ապացուցված է, որ պրոցեսի կրկնումը չի բերում առաջացած մագնեզիումի սուլֆատի լուծույթների կոնցենտրացիայի, ինչպես նաև SO_3 -իոնի օքսիդացման արագության անկման: Կատարված աշխատանքների հիման վրա առաջարկված է ծծմբալին գազերի կլանման տեխնոլոգիայի մի նոր սխեմա, ըստ որի ստացվում են շահնիտ (ցիկլում) և ամոնիումի սուլֆատ ու քիսուլֆատ՝ սրպես պրոդուկտներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. С. Давтян, Т. Т. Вартанян, Сообщения Лаборатории агрохимии АН АрмССР, 5, 3 (1964).
2. P. Paguter, Ind. Chem., 42, 459, 309 (1955).
3. Н. А. Василенко, М. М. Чернобаева, С. А. Реутова, Хим. Промышленность, 6, 400 (1961).
4. В. А. Пинаев, Вестник технической и экономической информации, 5, 51 (1962).
5. Фирма „Испанские пириты“, ЖПХ, 34, 969 (1961).
6. Англ. патент 708095, 28, 04, (1954); [Chem. Abstracts, 48, № 18, 11033 (1954)].
7. A. L. Kohl, F. C. Riesenfeld, Chem. Eng., 66, № 12, 147 (1959).
8. И. Л. Пейсахов, Б. А. Чертков, ЖХП, 17, 6 (1940).
9. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Г. С. Папаян, Н. М. Григорян, Р. Л. Мирумян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 101 (1960).
10. С. С. Караханян, Г. О. Григорян, Р. Л. Мирумян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 615 (1965).