

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.943+546.224

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИТОВ В СУЛЬФАТЫ
 КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ПРИСУТСТВИИ
 ОКИСЛОВ АЗОТА

Г. О. ГРИГОРЯН

Изучен механизм окисления нона SO_3^- в SO_4^{--} на примере иницированного окислами азота окисления сульфитов натрия и аммония. Показано, что процесс описывается цепной радикальной схемой, включающей реакции ионов и ион-радикалов.

Выведенное на основании предложенной схемы выражение для скорости процесса хорошо описывает экспериментальные данные.

Получение серной кислоты из бедных по содержанию SO_2 выхлопных газов не представляет практического интереса.

Между тем, годовая потеря сернистого газа с выхлопными газами составляет десятки миллионов тонн, выброс огромного количества SO_2 в атмосферу отравляет окружающее заводы пространство.

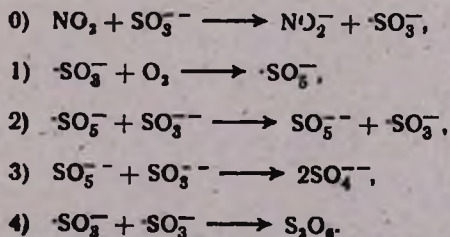
Разработан ряд способов утилизации этих газов абсорбцией органическими растворителями или щелочами и карбонатами с получением высокопроцентного сернистого газа и соответствующих солей.

В работах [1—3] предложен новый способ утилизации выхлопных сернистых газов с получением сульфитов кальция, магния, калия и др., а также сульфата и бисульфата аммония, с применением последнего для разложения апатитового концентрата, с получением многокомпонентного азотнофосфатного-калийного удобрения [3].

Показано [1—3], что скорость окисления SO_3^- в SO_4^{--} кислородом воздуха в присутствии окислов азота — как газового инициатора — зависит от концентрации образующихся сульфитов, окислов азота и кислорода в газовой фазе.

На основании полученных данных было сделано предположение, что процесс, по-видимому, протекает по цепному механизму, с образованием ион-радикала $\cdot\text{SO}_3^-$. Предполагаемый механизм аналогичен механизму окисления сульфитов в сульфат с иницированием металлами переменной валентности или механизму фотохимического окисления, предложенному Габером и Бекстером [4, 5].

В случае применения окислов азота, как газового инициатора, процесс окисления можно представить следующим образом [1]:



В связи с этим был изучен процесс окисления SO_3^- в SO_4^- при поглощении сернистого газа гидроокисями кальция, бария, магния, натрия и аммония в случаях, когда: а) Поглотитель и образующиеся сульфат-сульфиты труднорастворимы [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_3 и CaSO_4]; б) Поглотитель растворим, а образующиеся сульфат-сульфиты не-растворимы [$\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaSO_3 и BaSO_4]; в) Поглотитель и образующийся сульфит хорошо растворимы, а сульфат менее растворим (KOH , K_2SO_3 и K_2SO_4); г) Погло-титель и образующийся сульфит труднорастворимы, а сульфат растворим [$\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgSO_3 и MgSO_4] и д) Поглотитель и образующиеся сульфит-сульфаты растворимы [NH_4OH , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_3 , Na_2SO_4].

В результате было показано, что растворимость образующихся сульфитов и сульфатов имеет решающее значение при превращении SO_3^- в SO_4^- . Так, процесс окисления CaSO_3 в CaSO_4 лимитируется количеством SO_3^- в растворе. При увели-чении концентрации окислов азота от 0 до 0,3% (объемные) степень превращения SO_3^- в SO_4^- растёт от 0,35 до 53%, т. е. более чем в 150 раз. Дальнейшее увели-чение концентрации окислов азота до 2,38% не приводит к увеличению степени превращения SO_3^- в SO_4^- [1]. Более характерна эта зависимость при окислении сульфита магния. В этом случае образующийся в процессе сульфат магния растворим и не обволакивает молекул сульфитов, что создает условия для перехода всех новых монов в раствор. Растворимость сульфита магния выше, чем сульфита кальция. При 20° содержание SO_3^- -ионов в растворе в случае сульфита магния больше, чем при сульфите кальция, примерно в 225 раз; поэтому при содержании окислов азота в газовой фазе 0,005% степень окисления достигает 97,5% и получается концентри-рованный раствор MgSO_4 (20–23% в пересчете на безводный) [1].

Процесс поглощения сернистого газа и превращения образующегося сульфит-иона в сульфат не лимитируется растворимостью исходного поглотителя (щелочи), что хо-рошо видно при сравнении данных, полученных при изучении процесса поглощения SO_2 гидроокисью кальция и бария и окисления образующегося SO_3^- . Растворимость $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в условиях опыта (20°) в 30 раз больше растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$; степень-же окисления (%) при прочих равных условиях, в случае CaSO_3 —54,8, а BaSO_3 —32,4 [1]. Когда концентрация SO_3^- в растворе велика, она практически не лимитирует про-цесса окисления SO_3^- в SO_4^- . На процесс влияет положительно также увеличение концентрации окислов азота и кислорода, что проверено при окислении K_2SO_3 [1].

Таким образом, механизм окисления SO_3^- в SO_4^- во всех указанных случаях может быть качественно объяснен приведенной схемой.

Настоящая работа поставлена с целью количественного изучения процесса окисления иона SO_3^- в SO_4^- на примере окисления суль-фитов натрия и аммония. Как следует из схемы, скорость процесса окисления SO_3^- в SO_4^- определяется выражением:

$$W = \frac{d(\text{SO}_4^-)}{dt} = K_2 (\text{SO}_5^-) (\text{SO}_3^-). \quad (1)$$

Для замены концентрации (SO_5^-) в уравнении (1) концентрацией исходных веществ составляем кинетические дифференциальные урав-нения для концентрации промежуточных веществ:

$$\frac{d(\text{SO}_5^-)}{dt} = K_1 (\cdot\text{SO}_3^-) (\text{SO}_3^-) - K_2 (\text{SO}_5^-) (\text{SO}_3^-),$$

$$\frac{d(\text{SO}_3^-)}{dt} = K_1 (\cdot\text{SO}_3^-) (\text{O}_2) - K_2 (\cdot\text{SO}_5^-) (\text{SO}_3^-),$$

$$\frac{d(\cdot\text{SO}_3^-)}{dt} = K_0(\text{NO}_2)(\text{SO}_3^{--}) - K_1(\cdot\text{SO}_3^-)(\text{O}_2) - K_4(\cdot\text{SO}_3^-)^2,$$

$$\frac{d(\text{SO}_3^{--})}{dt} = -K_2(\cdot\text{SO}_3^-)(\text{SO}_3^{--}) - K_3(\text{SO}_3^{--})(\text{SO}_3^{--}).$$

Из условия стационарности следует, что

$$K_0(\text{NO}_2)(\text{SO}_3^{--}) = K_4(\cdot\text{SO}_3^-)^2.$$

После решения этих уравнений в условиях стационарности и подстановки текущей концентрации (SO_3^{--}) в уравнение (1) находим следующее выражение для скорости процесса:

$$W = K_1 \sqrt{\frac{K_0(\text{NO}_2)(\text{SO}_3^{--})}{K_4}} \cdot (\text{O}_2) \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин.}} \quad (2)$$

или

$$W = K' V \sqrt{(\text{NO}_2)(\text{SO}_3^{--})} \cdot (\text{O}_2) \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин.}} \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что скорость окисления SO_3^{--} в SO_4^{--} пропорциональна концентрации кислорода, корню квадратному из концентрации окислов азота и ионов сульфита.

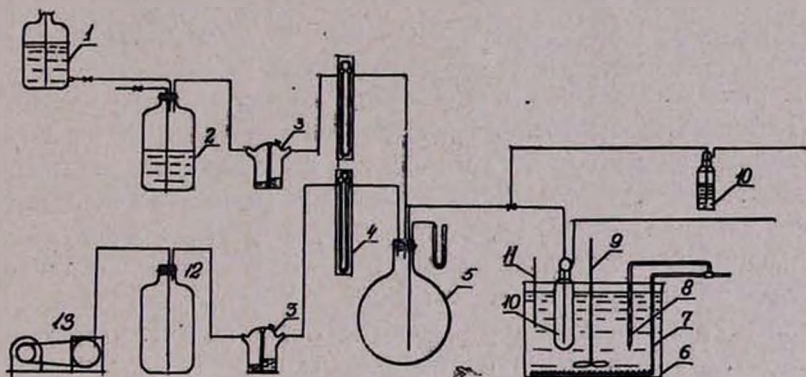


Рис. 1. Схема опытной установки. 1 — сосуд Мариотта; 2 — сосуд с окисью азота — увлажнитель воздуха; 4 — реометры; 5 — окислительный объем; 6 — термостат; 7 — электронагреватель; 8 — контактный термометр; 12 — ресивер; 13 — воздушный насос.

С целью замедления процесса окисления реакция проводилась в щелочной среде. Для получения сульфита натрия был использован перекристаллизованный Na_2SO_3 марки „х.ч“. Процесс окисления изучался на экспериментальной установке (рисунок 1).

В начале опыта включалась воздуходувка (13); воздух пропусклся через ресивер (12) в склянку Тищенко — увлажнитель (3), затем он с определенной скоростью, измеряемой реометром (4), поступал в смеситель-окислитель. По достижении необходимого расхода воздуха в сосуде (2) создавалось давление; затем через лентиль в систему направлялась

окись азота через окислительный объем (смеситель) (5). В начале опыта газовая смесь шла в обход реактора. После установления устойчивого режима поворотом трехходового крана газовая смесь направлялась в систему.

Реактором служили цилиндры емкостью 200 мл, диаметром 3,7 см. Расход воздуха составлял 1,8 мл/мин. Реактор был помещен в термостат, температура в котором регулировалась контактным термометром.

Влияние концентрации окислов азота и продолжительности опыта на скорость процесса. Опыты проводились в следующих условиях; расход газовой смеси—1,8 мл/мин., количество сульфита—100 мл, концентрация—141 г/л, температура опыта 20°, рН—9,6; концентрация окислов азота изменялась от 0 до 1,125% (объемных), продолжительность опытов—2—90 минут.

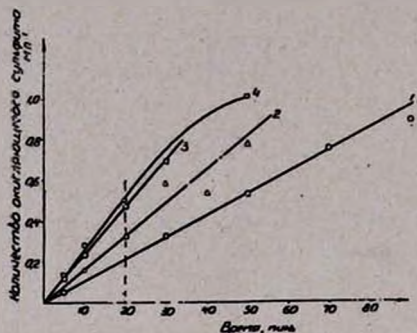


Рис. 2. Зависимость количества окисляющегося сульфита натрия от продолжительности опыта.

На основании полученных результатов в дальнейшем опыты проводились при времени контакта 10—20 минут. Из данных, представленных на рисунке 2, следует, что за двадцать минут количество окисляющегося сульфита натрия (моль/л) при концентрации окислов азота (%) 0,225, 0,45, 0,90 и 1,125 составляет соответственно 0,210, 0,325, 0,466 и 0,510. С использованием этих данных построена зависимость квадрата скорости от концентрации окислов азота. Как следовало ожидать, согласно уравнению (3), эта зависимость прямолинейная.

Зависимость скорости реакции от концентрации окислов азота проверена также на процессе окисления сульфита аммония. Исследования проводились при следующих условиях: количество сульфита аммония 50 мл, концентрация сульфита 71, 146, 262 и 456 г/л, расход воздуха 1,67 мл/мин., температура опыта 20°, продолжительность опыта—20 минут.

В этом случае наблюдается линейная зависимость между квадратом скорости и концентрацией окислов азота.

Влияние концентрации кислорода на скорость процесса. Концентрация кислорода в газовой смеси изменялась практически от 13 до 98%. Опыты проводились при температуре 20°, скорости газового потока 1,8 мл/мин., количестве поглотителя 100 мл, концентрации 141 г/л, про-

Результаты опытов представлены на рисунке 2. Как следует из полученных данных, при низких концентрациях окислов азота (%)—0,225, 0,45 и 0,9 (кр. 1, 2, 3) количество окисляющегося сульфита линейно растет со временем. Однако, с увеличением концентрации окислов азота прямолинейная зависимость наблюдается при времени контакта лишь до 20 минут.

должительности опыта 10 минут, концентрации окислов азота 0,45, $pH=9,6$.

Зависимость скорости процесса превращения сульфита натрия от концентрации кислорода имеет прямолинейный характер, т. е. удовлетворяет уравнению (3) (до концентрации 70—80% и, соответственно, степени превращения 60—70%). Снижение скорости реакции при концентрации кислорода 70—80 объемных процентов может быть объяснено диффузионными явлениями на поверхности контакта фаз.

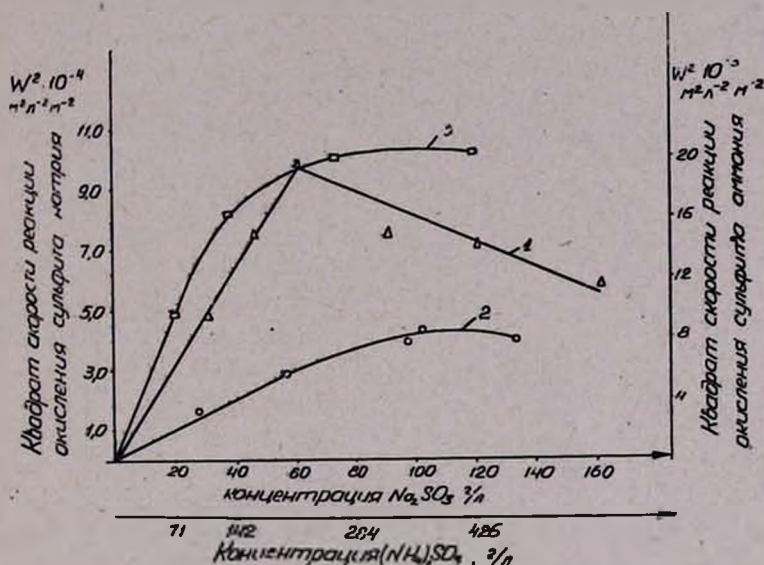


Рис. 3. Зависимость квадрата скорости реакции окисления сульфита натрия (кр. 1 и 2) и аммония (кр. 3) от их концентрации.

Влияние концентрации сульфитов. Концентрация сульфита аммония изменялась от 71 до 426 г/л, а сульфита натрия — от 30 до 160 г/л. При окислении сульфита аммония и натрия среда была щелочной, т. е. в реактор подавалась также щелочь. Так, при окислении сульфита натрия щелочность составляла 12 г/л ($pH=9,6$). Результаты экспериментов представлены на рисунке 3. Как следует из графика, при окислении сульфита натрия, не содержащего гидроксида натрия, квадрат скорости реакции с увеличением концентрации растет прямолинейно до концентрации сульфита 60 г/л; дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению скорости реакции (кр. 2). Это явление не наблюдается при окислении сульфитов, содержащих щелочь. Наличие щелочи в реакционной зоне приводит к тому, что после определенной концентрации сульфитов не наблюдается линейная зависимость, но при этом скорость не обратно пропорциональна концентрации сульфита (кр. 1 и 3) как в случае без щелочи (кр. 2). Объяснением этого может быть следующее. Для сильных электролитов удельная электропроводность тем выше, чем больше концентрация ионов в объеме одного $см^3$. Однако, когда концентрация раствора становится достаточно высокой, возрастает влияние взаимного

притяжения ионов. Оно может стать более сильным, чем влияние увеличения общей концентрации электролита в растворе. Взаимодействие этих факторов приводит к максимальной удельной электропроводности. Дальнейшее повышение концентраций электролита вызывает уменьшение удельной электропроводности раствора.

Влияние температуры на скорость процесса окисления сульфита натрия изучалось при температурах 1, 10, 20 и 35°. Условия опыта: скорость воздуха—1,8 мл/мин., количество поглотителя—100 мл. концентрация окислов азота—0,45%. Результаты экспериментов представлены на рисунке 4. Как видно из графика кинетических кривых, увеличение температуры до 20° приводит к возрастанию скорости процесса. Дальнейшее увеличение приводит к снижению скорости окисления. Следует отметить, что отрицательный эффект имеет место также при окислении сульфитов

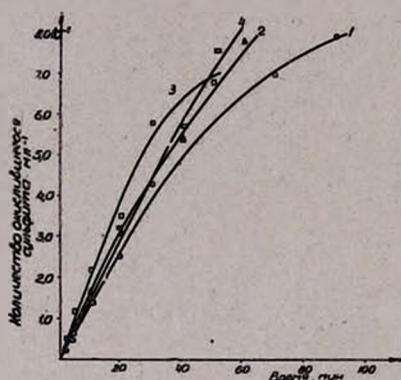


Рис. 4. Зависимость количества окисленного сульфита натрия от температуры и продолжительности опыта.

кальция и магния кислородом воздуха в присутствии окислов азота, как газового инициатора [1].

Увеличение температуры опыта до 20° приводит к увеличению скорости реакции окисления SO_3^- в SO_4^- , а выше 20° — к ее снижению (см. рис. 4). Определено эффективное значение энергии активации для случаев, когда повышение температуры влияет на процесс положительно; оно оказалось равным 15,3 ккал/моль·град. Величина эффективной энергии активации для температуры выше 20° оказалась равной 23,8 ккал/моль·град.

Таким образом, анализ экспериментального материала показывает, что для окисления сульфитов кислородом воздуха в присутствии окислов азота, как газового инициатора, может быть предложена вышеуказанная схема.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 18 I 1967

ՕՂԻ ԲԹՎԱՏՆՈՎ ԱԶՈՏԻ ՕՔՍԻԴԱՆՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ
ՍՈՒԼՖԻՏՆԵՐԸ ՍՈՒԼՖԱՏՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՏՆԵԼՈՒ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Գ. Ն. ԳՐԻԳՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ազոտի օքսիդների, որպես հարուցիչների ներկայությամբ նատրիումի և ամոնիումի սուլֆիտների օրինակի վրա ուսումնասիրված է օդի թթվածնով SO_3^- -իոնների օքսիդացումը SO_4^- -ի:

Յուլյց է տրված, որ օքսիդացման պրոցեսը շղթայական իոնառադիկալային ռեակցիայի ռեակցիաներով է:

Առկա է արդյունքներ, որոնցից հիման վրա դուրս է բերված ռեակցիայի արագության անալիտիկ արտահայտությունը, որով բացատրված են ստացված փորձնական տվյալները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 165, 249, 313 (1959); 13, 101, 397 (1960), 14, 27 (1961).
2. М. Г. Манселян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, С. С. Караханян, ЖПХ 34, 934 (1961).
3. Г. О. Григорян, Р. М. Куракосян, Арм. хим. ж., 20, 164 (1967).
4. J. J. Backström, Z. Phys. Chem., 25, 122 (1934).
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, Москва, 1958.