

ХИМИЯ

УДК 546.226—325

Г. С. ЧТЯН, С. З. АКОПЯН, С. Х. ЕГОЯН

### К ВОПРОСУ УТИЛИЗАЦИИ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА В ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Методом последовательного исключения внешних факторов исследован процесс каталитического окисления сернистого ангидрида озоном. Определены кинетические величины, характеризующие процесс. Сделан вывод о целесообразности внедрения процесса в производство.

В выбросных газах серноокислотного производства при обеспечении степени превращения 97,0% и полноте сорбции ангидрида 99,9% содержится в среднем 0,2—0,5% (объемных) сернистого ангидрида и 0,007% серного ангидрида. Суточный объем выбросных газов на предприятиях средней мощности составляет примерно 2,5—3,0 млн.м<sup>3</sup>/сут. Поэтому улавливание и утилизация этих газов решит не только экологические проблемы предотвращения загрязнения воздушного бассейна, но также позволит увеличить мощность серноокислотных производств.

Предложенные методы очистки выбросных газов от сернистого ангидрида [1] базируются на образовании нейтральных и кислых солей серной и сернистых кислот, термическое разложение которых приводит к образованию смеси серного и сернистого ангидрида высокой концентрации. Последние могут быть включены в технологический цикл на стадии окисления сернистого ангидрида при производстве серной кислоты. Необходимость этапа предварительного концентрирования сернистого ангидрида, высокая энергоемкость, прерывистый характер цикла и ряд других существенных недостатков известных способов улавливания не позволяют считать вопрос утилизации сернистого ангидрида окончательно решенным.

При изучении процесса сорбции на поверхности активированного угля [2] установлено, что даже при низких температурах образуются окислы различного строения и прочности, чем и обусловлено каталитическое окисление сернистого ангидрида при обычных значениях кинетических параметров. Несмотря на приемлемое значение производительности катализатора, последний подвергается быстрому разрушению даже в среде растворов низкой концентрации серной кислоты, что исключает возможность применения данного катализатора с целью утилизации сернистого ангидрида выбросных газов [3].

Изучение проводилось в реакторе барботажного типа, снабженном водяной рубашкой, с целью сохранения изотермичности процесса. Скорость подачи газовой смеси контролировалась заранее градуированным реометром. Результаты исследований приведены на рис. 1 и 2. Зави-

симость скорости образования серной кислоты от исходной концентрации сернистого ангидрида и содержания озона в озонозудушной смеси справедлива в интервале 0,15—1,02 г/л для  $\text{SO}_2$  и  $(0,97—2,17) \cdot 10^{-4}$  моль/л для озона. В обоих случаях с увеличением исходной концентрации наблюдается закономерное уменьшение времени достижения высоких концентраций продукта.

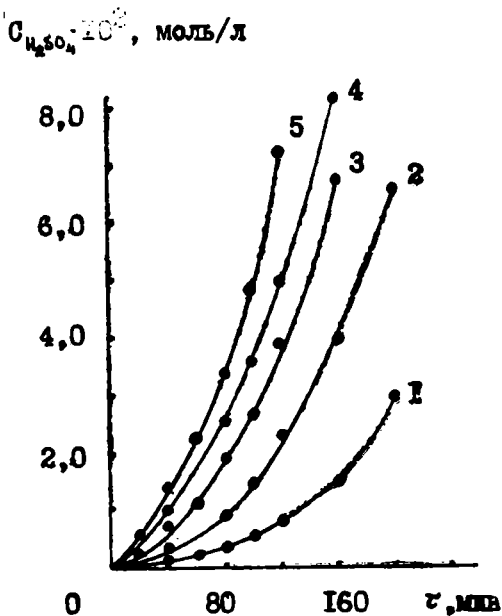


Рис. 1. Зависимость скорости образования серной кислоты от исходной концентрации сернистого ангидрида  $[\text{SO}_2]$ ; % 1—0,15, 2—0,34; 3—63; 4—0,83; 5—1,01.

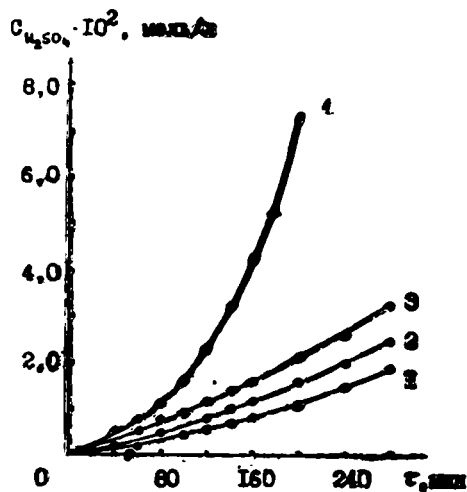


Рис. 2. Зависимость образования серной кислоты от исходной концентрации озона в озонозудушной смеси.  $[\text{O}_3]$ ; моль/л: 1— $0,97 \cdot 10^{-4}$ ; 2— $1,17 \cdot 10^{-4}$ ; 3— $1,56 \cdot 10^{-4}$ ; 4— $2,17 \cdot 10^{-4}$ .

Установление оптимальных значений внешних параметров процесса окисления сернистого газа озонем в водных растворах приводит к выявлению закономерности диффузии через границу раздела фаз газ—жидкость, каталитического воздействия ионов переменной валентности и выявления механизма спонтанного распада растворенного озона.

Изучение распада растворенного озона, в частности в концентрированных растворах минеральных кислот [4], приводит к выводу, что этот процесс представляет собой сложную цепную реакцию с последующим образованием гидроксильного и гидроперекисного радикалов. Не исключена также вероятность образования перекиси водорода.

Образование сульфат-ионов, наличие которых количественно определено в процессе изучения кинетики, очевидно, является следствием акта взаимодействия гидроксильного радикала с сульфит-ионами. Дополнительным источником образования сульфат-ионов может являться также взаимодействие сульфит-ионов с перекисью водорода. Во всех случаях образование сульфат-ионов связано с этапом обрыва цепи в процессе спонтанного разложения растворенного озона.

Решение дифференциальных уравнений и обработка данных по методу наименьших квадратов приводит к уравнениям

$$C_{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = 0,09818 \cdot C_{[\text{SO}_2]} \cdot e^{0,015232 \cdot \tau}, \quad (1)$$

$$C_{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = 0,05616 \cdot C_{[\text{O}_3]} \cdot e^{0,00428 \cdot \tau}, \quad (2)$$

где  $C_{[\text{SO}_2]}$  и  $C_{[\text{O}_3]}$  — исходные концентрации сернистого газа и озона в моль/л;  $\tau$  — время контактирования в минутах;  $C_{[\text{H}_2\text{SO}_4]}$  — концентрация серной кислоты в моль/л.

Варьирование температуры реакционной среды от  $-1^{\circ}$  до  $55^{\circ}\text{C}$  при исходной концентрации озона  $2,17 \cdot 10^{-4}$  моль/л, сернистого ангидрида 0,58%, позволило рассчитать коэффициенты в уравнении Аррениуса (см. рис. 3).

$$2,31gV = -\frac{3709}{T} + 3,5 \quad (3)$$

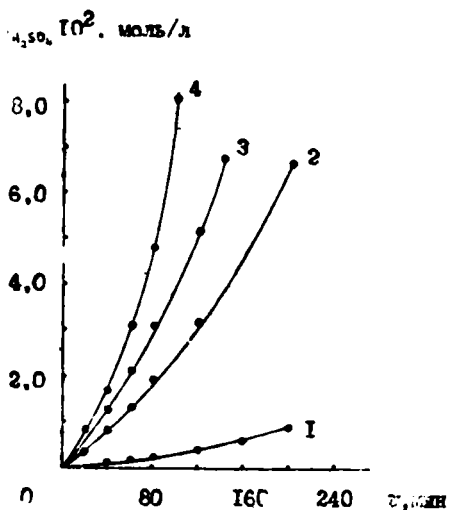


Рис. 3. Зависимость скорости образования серной кислоты от температуры реакционной среды.  $t^{\circ}\text{C}$ : 1— $(-1)$ ; 2— $18^{\circ}$ ; 3— $35$ ; 4— $55$ .

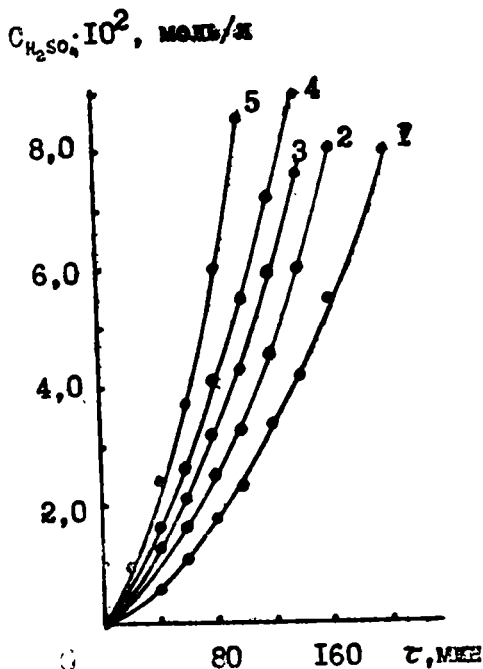


Рис. 4. Зависимость скорости образования серной кислоты от воздействия некоторых ионов переменной валентности. 1. Без кат.; 2— $\text{Fe}^{2+}$ ; 3— $\text{Cu}^{2+}$ ; 4— $\text{Mn}^{6+}$ ; 5— $\text{Co}^{2+}$ .

при адекватности рассеивания экспериментальных значений скорости образования серной кислоты 0,07268 и коэффициента корреляции 0,35148.

В основе расчетов экспериментальных значений энергии активации лежало уравнение (3) и полученное значение составляло  $7,3$  ккал/моль.

Каталитическое взаимодействие ряда ионов металлов переменной валентности проводилось в идентичных условиях исходной концентрации озона  $2,17 \cdot 10^{-4}$  моль/л, сернистого ангидрида 0,58% (расход газовой смеси 80 л/час и температура реакционной смеси  $20^{\circ}\text{C}$ ), и оно привело к следующей закономерности по активности катализаторов на процесс окисления (рис. 4):  $\text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{6+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ .

Каталитическое воздействие этих ионов обусловлено актом одноэлектронного перехода с последующим образованием озонитного иона при переносе электрона к озону.

Полученные кинетические данные могут создать предпосылку для процесса окисления сернистого ангидрида с приемлемыми скоростями и без катализатора при сравнительно невысоких ( $45$ — $55^{\circ}\text{C}$ ) температурах, вследствие чего можно получить особо чистую серную кислоту.

Кафедра неорганической химии

Поступила 12.01.1987

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Добросельская Н. П., Гудича Н. В., Васильев Б. Т. Утилизация сернистых газов заводов цветной металлургии. М.: Металлургия 1976, с. 150—154.

2. Давтян О. К., Ткач Ю. А. Исследование механизма окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах.—Ж. физ. химии, 1961, т. XXXV, № 5, с. 992—998.
3. Смолс В. И., Маслов В. И., Черкасов И. Т., Шишкин И. В. Опытные-промышленные испытания угледсорбционного метода извлечения окислов серы из хвостовых газов сернокислотного производства.—Цветные металлы. М.: Металлургия, 1981, № 1, с. 36—38.
4. Горбачко-Германов Д. С. Распад и окислительное действие озона в водных растворах.—В кн.: Неорганические пероксидные соединения. М.: Наука, 1975, с. 161—171.
5. Тюпало Н. Ф., Днепровский Ю. А. Исследование реакций озона с ионами железа (II) в водных растворах.—Ж. прикл. химии, 1981, т. 26, вып. 3, с. 664—667.

## Ա մ փ ո փ ու մ

$H_2O-H_2SO_4-SO_2-O_3$  հետերոգեն համակարգում արտաքին գործոնների հաջորդական բացառման սկզբունքով ուսումնասիրված է ծծմբային անհիդրիդի օզոնով կատալիտիկ օքսիդացման քիմիական փոխարկման կինետիկան: Որոշված են փոխարկման կինետիկան բնութագրող հիմնական արտաքին գործոնների և նրանց փոփոխման օրինաչափությունները: Ստացված արդյունքները հաստատում են ուսումնասիրված փոխարկման կիրառման նպատակահարմարությունը արտադրական նպատակներով:

## Summary

The kinetics of chemical transformation of  $SO_2$  by means of catalytic oxidations by ozone has been investigated in the heterogeneous system  $H_2O-H_2SO_4-SO_2-O_3$  according to the principle of sequent exception of external factors. The parameters characterizing this process have been obtained. These results confirm the suitability of the investigated method for industrial purposes.