

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ОКСИДА СЕРЫ(IV) ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Федоренко А.М., Ронин А.М., Федоренко Л.П.

Проведены исследования по растворимости диоксида серы в серной кислоте при разных концентрациях и температурах. Усовершенствована технология электрохимического окисления диоксида серы до сульфат-иона в сернокислых растворах, разработан многокаскадный электролизер.

Ключевые слова: диоксид серы, окисление, электрохимия, серная кислота, технология, диоксид титана, экология.

ВВЕДЕНИЕ

При производстве диоксида титана используется концентрированная серная кислота, производство которой в ЗАО „Крымский ТИТАН” выполняется контактным способом. При этом в серной кислоте всегда присутствует диоксид серы в значительных количествах. Диоксид серы в серной кислоте весьма агрессивен для технологического оборудования из металлических изделий. Кроме того он легко испаряется и токсичен, а потому существенно влияет на рабочую зону и экологию в целом; оказывает негативное воздействие на ход химических процессов и способствует появлению побочных химико-технологических процессов. В связи с этим актуальной проблемой является поиск надежных и экономически выгодных способов окисления серы(IV) до серы(VI).

На основании теоретических исследований [1, 2] было установлено, что химические приемы окисления диоксида серы являются нецелесообразными, т.к. при этом на производстве накапливаются дополнительные отходы [3, 4]. Нами установлено, что процесс окисления диоксида серы удобнее вести электрохимическим способом, т. к. при этом не накапливаются побочные вещества, увеличивается выход серной кислоты и уменьшается выброс диоксида серы в атмосферу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При разработке режимов электрохимического окисления необходимым условием является определение растворимости диоксида серы в серной кислоте. Эти исследования проведены в течение 12 суток с замерами через 4 часа: 08⁰⁰, 12⁰⁰, 16⁰⁰. Результаты представлены в табл. 1. На основании анализа данных табл. 1, можно

сделать вывод, что содержание SO_2 с 08^{00} до 16^{00} систематически понижается. Об этом свидетельствуют результаты математической обработки столбцов табл. 1. Установлено, что изменения растворимости SO_2 подчиняется функции $F = a - bx$. Так, для времени 08^{00} ч. она имеет вид $F = 0,1004 - 0,0013x$; для 12^{00} $F = 0,1732 - 0,0085x$, а для 16^{00} $F = 0,1378 - 0,0053x$. Все функции имеют отрицательный угловой коэффициент наклона. Такое изменение растворимости SO_2 в серной кислоте можно объяснить повышением температуры атмосферы.

Таблица 1.
Растворимость диоксида серы (w,%) в серной кислоте в течение времени

Сутки	08^{00}	12^{00}	16^{00}
1	0,035	0,100	0,120
2	0,130	0,200	0,150
3	0,095	0,300	0,130
4	0,110	0,074	0,140
5	0,140	0,066	0,072
6	0,110	0,120	0,099
7	0,088	0,099	0,110
8	0,061	0,100	0,091
9	0,086	0,094	0,077
10	0,096	0,076	0,064
11	0,049	0,088	0,090
12	0,100	0,096	0,095
$\Sigma n = 12$	$\Sigma \frac{w, \%}{12} = 0,092$	$\Sigma \frac{w, \%}{12} = 0,118$	$\Sigma \frac{w, \%}{12} = 0,177$

Растворимость SO_2 в зависимости от температуры серной кислоты представлена в табл. 2.

Таблица 2.
Растворимость диоксида серы (w, %) в серной кислоте при различных температурах

Массовая доля серной кислоты, %	Растворимость диоксида серы при разных температурах, °C						
	10	20	30	40	50	80	110
0	15,30	10,5	7,50	5,60	4,50	2,00	1,40
10,0	12,3	8,72	6,40	4,57	3,72	1,67	1,28
20,0	11,28	7,79	5,66	4,11	3,32	1,47	1,15
30,0	10,25	6,85	5,04	3,66	2,92	1,28	1,02
40,0	9,25	5,81	4,17	3,20	2,44	1,09	0,89
50,0	8,25	4,90	3,76	2,73	2,13	0,96	0,76
60,0	7,25	4,31	3,26	2,47	1,80	0,89	0,69
70,0	6,11	3,24	2,46	1,72	1,38	0,67	0,49
80,0	4,84	2,63	2,23	1,64	1,25	0,61	0,43
90,0	4,72	2,52	1,96	1,49	1,16	0,62	0,37
100	6,99	3,82	2,72	2,02	1,72	0,99	0,54

И данных табл. 2 следует, что растворимость SO_2 существенно зависит от температуры раствора и описывается функцией четвертого порядка с отрицательным угловым коэффициентом. Растворимость SO_2 в зависимости от концентрации серной кислоты имеет вид функции второго порядка. Следовательно температурный фактор более активно проявляется при описании растворимости SO_2 и поэтому он должен быть учтен в первую очередь при электрохимическом окислении SO_2 до сульфат-иона.

Не менее важной составляющей в исследованиях является задача выявления экономически целесообразных приемов окисления диоксида серы, прежде всего за счет поиска конструктивных особенностей электролизеров. В связи с этим нами были проведены исследования по созданию высокопроизводительных электролизеров [4], в которых выход по току должен быть не менее 90 %. В результате установлено, что перспективными электролизерами являются прямоугольный многокаскадный и кольцевой каскадный. В них учтено двухстороннее направление движения серной кислоты. В конструкции электролизеров также учтены предложения ЗАО «Крымский ТИТАН», относительно использования их для восстановления ионов титана(IV) до титана(III) и железа(III) до железа(II). Особенности электролизеров позволяют легко модифицировать их для осуществления окислительных и восстановительных процессов без особых изменений конструкции. При разработке электролизеров обращено внимание на сбор водорода с целью его использования в качестве топлива. Проведены исследования стойкости материалов для электродов в сернокислых растворах. Постоянно проводится исследования каталитической активности катодных и анодных материалов при восстановлении и окислении химических веществ. Для проведения исследований нами был разработан и изготовлен пилотный электролизер, который представлен на рис.1. Его особенностью является то, что он состоит из пористых анодов, через которые проходит раствор серной кислоты, содержащий диоксид серы. На электродах протекают следующие процессы.

Анод: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$,

Катод: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

Процесс электролиза протекает с тремя положительными эффектами:

- удаление диоксида серы из серной кислоты;
- синтез серной кислоты;
- получение молекулярного водорода, который можно использовать как высококалорийное топливо.

При исследования материалов для изготовления катодов (2) и анодов (3) выявлено, что наиболее эффективным является титан и его сплавы. В этом случае анод изготовлен в виде мелкоячеистой сетки. При переработке на предприятиях больших количеств синтезированной серной кислоты рекомендуется использовать секции многокаскадных электролизеров с восходящим и нисходящим направлением движения растворов. Их принцип работы заимствован с электролизера, представленного на рис. 1.

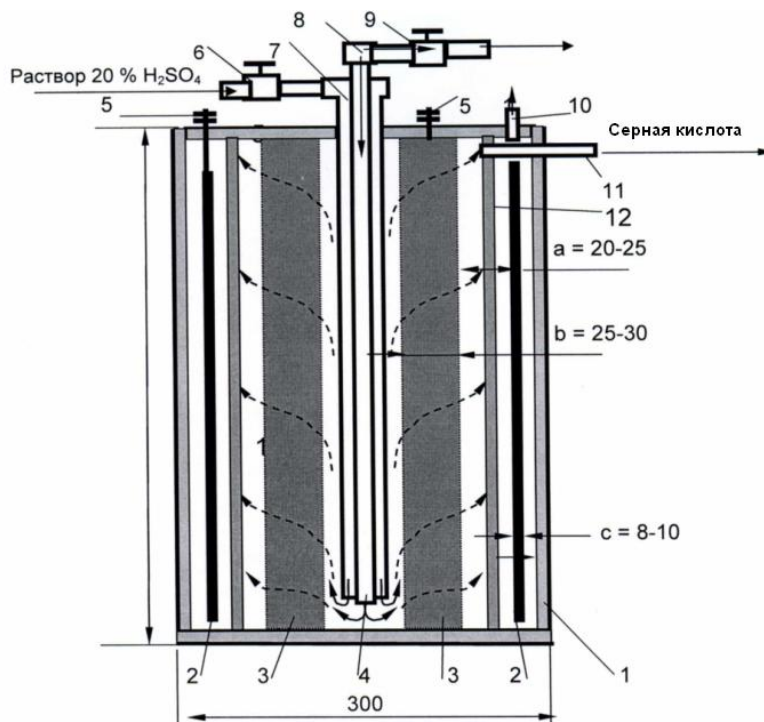


Рис 1. Электролизер: 1 – корпус электролизера; 2 – катод; 3 – анод; 4 и 7- трубка подачи серной кислоты с диоксидом серы; 5 – токоподводящие клеммы; 6 – кран; 8 и 9 – трубка и кран для подачи воздуха; 10 – трубка для отвода водорода; 11 – трубка сливная; 12 – мембрана.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований выявлена возможность использования электрохимических окислительно-восстановительных процессов обработки серной кислоты, содержащей диоксид серы. Окисление SO_2 позволяет существенно снизить выбросы токсичных веществ в атмосферу, повысить выход серной кислот и попутно получить высококалорийное топливо (молекулярный водород).

Список литературы

1. Смола В.И., Кельцев, Н.В. Защита атмосферы от двуокиси серы. – М.: Металлургия, 1976. – 255 с.
2. Спиридонов Ф.М., Злопанов В. П. Химия халькогенов / Учебное пособие по неорганической химии под редакцией академика Третьякова Ю.Д. - М.: МГУ, 2000. – 120 с.
3. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. – Л.: Химия, 1979. – 160 с.
4. Прикладная электрохимия: Учеб. пособие / А.М. Федоренко. - Симферополь: Издат. центр КГМУ, 2000.- 120 с.

Федоренко О.М., Ронін А.М., Федоренко Л.П. Розвиток технології електроокислення оксиду сірки(IV) при виробництві сірчаної кислоти // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2008. – Т. 21 (60). – № 1. – С. 175-178.

Проведено дослідження розчинності діоксиду сірки в сірчаній кислоті при різноманітних концентраціях і температурах. Удосконалено технологію електрохімічного окислення діоксиду сірки до сульфат-іону в сірчаноокислих розчинах, розроблено багатокаскадний електролізер.

Ключові слова: діоксид сірки, окислення, електрохімія, сірчана кислота, технологія, екологія.

Fedorenko A.M., Ronin A.M., Fedorenko L.P. Development of technology of electro-oxidization of sulfur(IV) oxide at the production of sulfuric acid // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2008. – V.20 (59). – № 3. – P. 175-178.

Conducted research on solubility of sulfur dioxide in sulfuric acid at any concentrations and temperatures. Technology of electrochemical oxidization of sulfur dioxide to sulfate-ion in sulfuric acid solutions making up, multistage electrolyzer is developed.

Keywords: sulfur dioxide, oxidization, electrochemistry, sulfuric acid, technology, ecology.

Пост упило в редакцию 30.03.2008 г.