

STEFAN PAWLIKOWSKI, JÓZEF SZARAWARA, ZENON SYNORADZKI

Katedra Technologii Chemicznej  
Wielkiego Przemysłu NieorganicznegoDOŚWIADCZENIA NAD STABILIZACJĄ WODNYCH ROZTWORÓW  
SIARCZYNÓW AMONOWYCH

**Streszczenie:** Przebadano wpływ obecności różnych substancji na trwałość wodnych roztworów siarczynów amonowych. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono korzystne działanie takich inhibitorów jak: błękit metylenowy, p-o-aminofenole, p-fenylendwuamina, ług posulfitowy i benzol surowy. Następnie stwierdzono, że stabilność tych roztworów rośnie równoległe z ich stężeniem, maleje zaś ze wzrostem pH.

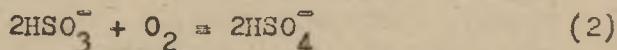
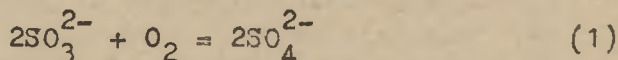
Przebadano zachowanie się siarczynów w cyklicznym procesie odzyskiwania  $\text{SO}_2$  z gazów rozcieńczonych powietrzem (1%  $\text{SO}_2$ ). Uzyskane wyniki wskazują na celowość stabilizacji absorbenta (najkorzystniej ługiem posulfitowym) oraz na konieczność technologicznego powiązania odzyskiwania  $\text{SO}_2$  z produkcją  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  i siarki elementarnej. Proponowany proces nie wymagałby użycia kwasu siarkowego do rozkładu siarczynów amonowych.

Straty siarki na świecie w gazach odpadkowych, odprowadzanych przez przemysł do atmosfery przewyższają kilkakrotnie jej zapotrzebowanie [1]. Większość tych strat jest spowodowana uchodzeniem gazów zawierających niskie (poniżej 1%) stężenia dwutlenku siarki. Problem odzyskiwania dwutlenku siarki z gazów pochodzących np. ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego wiąże się nie tylko z zagadnieniem wykorzystania  $\text{SO}_2$  do celów

przemysłowych, lecz jest może i bardziej ważny ze względu na uwolnienie atmosfery otaczającej większe ośrodki fabryczne od uciążliwego składnika [2,3,4].

Odzyskiwanie i wykorzystanie dwutlenku siarki z gazów rozcieńczonych może stać się procesem opłacalnym jedynie w przypadku zastosowania taniego i łatwo dostępnego absorbenta. W ostatnich latach zwrócono uwagę na wodne roztwory siarczynów amonowych, które odznaczają się dobrymi własnościami absorpcyjnymi względem  $\text{SO}_2$  [2,3,5]. Praktyczne zastosowanie tych roztworów jest jednak utrudnione z powodu ich małej trwałości, ulegają one bowiem łatwo niepożądanym procesom utleniania i rozkładu. Zwiększenie trwałości tych roztworów, miałyby zasadnicze znaczenie dla wspomnianej metody amoniakalnej.

Siarczyny amonowe, zwłaszcza w roztworach wodnych, w obecności tlenu atmosferycznego ulegają w sposób ciągły powolnemu procesowi utleniania [6,7,8]. Wystarcza nawet krótkie, bezpośrednie zetknięcie roztworów siarczynowych z powietrzem, aby można było stwierdzić w nich obecność siarczanów wywołaną reakcjami

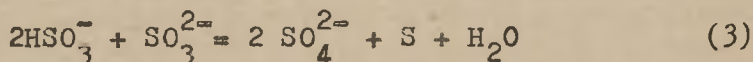


Proces ten jest prawdopodobnie bardziej skomplikowany; przypuszcza się nawet, że utlenianie siarczynów tlenem powietrza jest reakcją łańcuchową [9], Pośrednie ogniwa tego łańcucha nie są jednak dotąd znane.

Na trwałość wodnych roztworów siarczynów amonowych wpływa nie tylko ich stężenie i pH, lecz także temperatura, ciśnienie pod jakim się znajdują, a przede wszystkim obecność niektórych substancji obcych. I tak roztwory rozcieńczone szybciej ulegają rozkładowi niż roztwory stężone. Trwałość ich wzrasta równolegle ze wzrostem stężenia jonów wodorowych, to też przechowywane w identycznych warunkach roztwory wodne obojętne siarczynów amonowych szybciej ulegają rozkładowi aniżeli roztwory siarczynów kwaśnych, lub roztwory siarczynów zawierające ponad wolny kwas siarkowy [8,10].

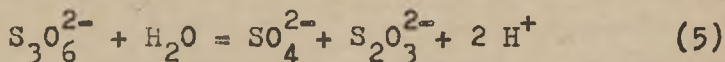
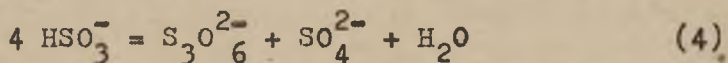
Podwyższenie ciśnienia i temperatury sprzyja procesom rozkładu [9,10]. Wodne roztwory siarczynów amonowych ogrzewane pod ciśnieniem 2-3 ata do temperatury 140-150°C

rozkładają się według przytoczonej reakcji sumarycznej [3,12,17].

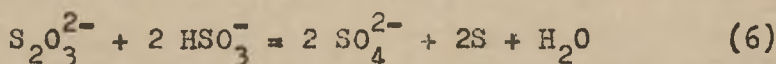


Podobny proces rozkładu wodnych roztworów siarczynów amonowych przebiega też w warunkach normalnych ciśnień i temperatur. Procesowi temu sprzyja obecność pewnych substancji jak np. telluru, selenu i siarki koloidalnej. W roztworach częściowo rozłożonych stwierdzono również obecność jonów tiosiarczanowych  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , co wskazywać może na istnienie pośrednich stadiów reakcji (3).

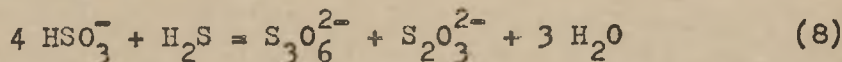
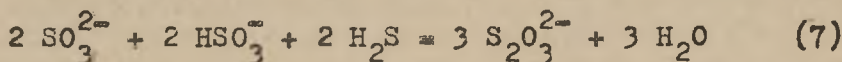
Według S.PANLRIANOWA i A.W.CZERNKOWA [9] proces rozkładu może początkowo przebiegać przez następujące etapy



W normalnych warunkach szybkości reakcji (4) i (5) są niewielkie i rozkład przebiega na ogół bardzo powoli. Gdy jednak stężenie tiosiarczanu w roztworze przekroczy krytyczną wartość 0,2 mola na litr wówczas następuje autokatalityczne zwiększenie szybkości reakcji, która przebiega wtedy w kierunku wydzielania siarki elementarnej



Podobnie też i w przypadku, gdy roztwór siarczynów zetknie się z gazami zawierającymi siarkowodór, obserwuje się znaczne przyspieszenie rozkładu, spowodowane wzrostem stężenia tiosiarczanu [9,11] powstającego prawdopodobnie w reakcjach następujących



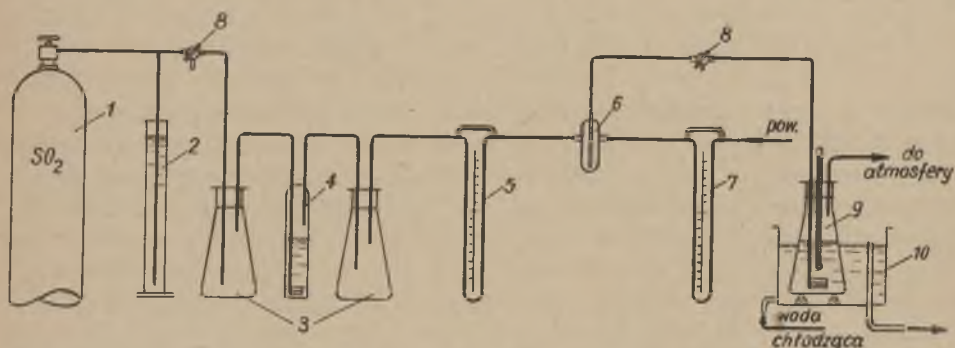
Szczególny wpływ wywierają jony niektórych metali dwuwartościowych, z których np.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  przyspieszają znacznie procesy rozkładu [6,12,13]. W przeciwieństwie do nich szereg substancji takich jak chlorek cynawy, gliceryna, glikol, alkohole wyższe, fenole i niektóre barwniki opóźnia rozkład [6,8,14,15].

Gromadzenie się znacznych ilości siarczanów w roztworach używanych do absorpcji  $\text{SO}_2$  jest zjawiskiem niekorzystnym, ponieważ zmniejsza ich pojemność chłonną (jony  $\text{SO}_4^{2-}$  obniżają rozpuszczalność siarczynów oraz działają wysalającą na rozpuszczony  $\text{SO}_2$ ) i komplikuje technologię procesu, ponieważ roztwór wzbogaca się w siarczan amonowy, co stwarza konieczność okresowego wyprowadzania części roztworu z obiegu i jego dalszej przeróbki.

Celem przeprowadzonych doświadczeń było znalezienie skutecznych inhibitorów procesu rozkładu siarczynów amonowych, stabilizujących te roztwory w warunkach technicznych odzyskiwania dwutlenku siarki z gazów rozcieńczonych powietrzem (zawierających tlen), a ponadto sprawdzenie stopnia działania tych inhibitorów w zależności od stężenia siarczynów w roztworze.

### Część doświadczalna

Próby absorpcji  $\text{SO}_2$  w roztworach siarczynów amonowych wykonano w aparaturze przedstawionej schematycznie na rys. 1. Dwutlenek siarki pobierano z butli stalowej (1)



Rys. 1. Schemat aparatury do otrzymywania roztworów siarczynów amonowych 1 - butla z ciekłym  $\text{SO}_2$ , 2 - manostat, 3 - kolby zabezpieczające, 4 - płuczka z roztworem  $\text{BaCl}_2$  w stężonym  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 5 - przepływomierz do  $\text{SO}_2$ , 6 - mierszalnik gazów, 7 - przepływomierz do powietrza, 8 - kurki, 9 - kolba absorpcyjna, 10 - urządzenie chłodzące.

i w celu oczyszczania od śladów  $\text{SO}_3$ , oraz pary wodnej przepuszczano go przez płuczkę z roztworem chlorku barowego w stężonym kwasie ortofosforowym. Natężenie przepływu dwutlenku siarki mierzono fleometrem (5). Dwutlenek siarki zmieszany następnie z określoną ilością powietrza przepuszczano przez roztwór siarczynów amonowych w szklanej kolbie (9) chłodzonej wodą. Skład chemiczny mieszaniny gazów sprawdzano analitycznie w próbkach pobieranych przez kurek (8). Gazy po absorpcji odprowadzono do atmosfery.

Całkowitą zawartość siarki w stosowanych do absorpcji roztworach oznaczano wagowo jako  $\text{BaSO}_4$ , po uprzednim utlenieniu za pomocą wody utleniowej. Stężenie związków siarczynowych oznaczano jodometrycznie, a stężenie amoniaku przez destylację z wodorotlenkiem potasowym w aparacie Parnasa.

Roztwory obojętnych i kwaśnych siarczynów otrzymywano przez nasycanie wody amoniakalnej odpowiednio ilością gazowego  $\text{SO}_2$ . W roztworach tych, analizowanych bezpośrednio po sporządzeniu, można było stwierdzić obok jonów  $\text{SO}_3^{2-}$  i  $\text{HSO}_3^-$  także i jony  $\text{SO}_4^{2-}$ ; nie znajdowano w nich natomiast jonów tiosiarczanowych  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ani też siarki elementarnej.

### 1. Stopień utlenienia zaabsorbowanego dwutlenku siarki

Dla ustalenia w jakim stopniu  $\text{SO}_2$  ulega w procesie absorpcji utlenieniu do trójtlenku przepuszczano przez nasycony roztwór obojętnego siarczynu amonowego 10-procentową mieszaninę dwutlenku siarki i powietrza. Podczas nasycania (30 min.) chłodzono naczynie absorpcyjne wodą, utrzymując temperaturę roztworu w granicach  $20-25^\circ\text{C}^x$ ). Roztwór pochłaniający zawierał 10,9%  $\text{NH}_3$  i 20,6%  $\text{SO}_2$  całkowitego z czego zaledwie 0,2%  $\text{SO}_2$  odpowiadało obecnym w cieczy siarczanom a więc można je było praktycznie pominąć.

<sup>x)</sup> Stwierdzono eksperymentalnie, że ciepło absorpcji  $\text{SO}_2$  w roztworach obojętnych siarczynów amonowych przebiegającej wg reakcji



w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  wynosi średnio  $Q = -\Delta H = 11000$  cal/mol  $\text{SO}_2$  w granicach stężeń 25-60%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ .

Otrzymane wyniki zestawiono w tabelicy 1. Podane w niej symbole oraz liczby wyrażają w procentach wagowych wartości następujące:

$(SO_2)_a$  - ilość zaabsorbowanego  $SO_2$  w stosunku do masy roztworu po absorpcji.

$(SO_2)_c$  - całkowite stężenie związanego  $SO_2$  w roztworze po absorpcji.

$(SO_2)_{IV}$  - stężenie siarczynów w roztworze po absorpcji.

$(SO_2)_{VI}$  - stężenie siarczanów w roztworze po absorpcji.

$\beta = \frac{(SO_2)_{VI}}{(SO_2)_c} \cdot 100$  - stopień utlenienia zaabsorbowanego  $SO_2$  w procentach

Tabelica 1

Ip.	$(SO_2)_a$	$(SO_2)_c$	$(SO_2)_{IV}$	$(SO_2)_{VI}$	$\beta$
1	16,4	33,6	32,0	1,6	9,8
2	16,6	34,0	32,4	1,6	9,6
3	16,7	34,0	32,6	1,4	8,4
4	18,1	35,0	34,6	1,2	6,6
5	18,2	35,3	33,8	1,5	8,3
6	16,4	33,8	32,5	1,3	7,9
7	15,6	33,2	31,7	1,5	9,6
8	17,7	34,8	33,7	1,1	6,2

Roztwory po absorpcji zawierały więc od 33,0 do 35,0%  $SO_2$  związanego, z czego przeciętnie ok. 1,4% przeszło w postać siarczanów, co oznacza, że blisko 10% zaabsorbowanego dwutlenku siarki uległo w tym procesie utlenieniu.

## 2. Wpływ obcych substancji na trwałość roztworów

Dalsze doświadczenia, mające na celu wyszukanie skutecznych inhibitorów niepożądanego rozkładu siarczynów, przeprowadzano w tej samej aparaturze (rys.1). Stosowano dodatki szeregu określonych związków organicznych z grupami funkcyjnymi  $-OH$ , bądź  $-NH_2$  mających według da-

nych z literatury charakteryzować się własnościami opóźnienia procesów rozkładu siarczynów, a także i kilka przemysłowych produktów odpadkowych (mieszanki wielu związków chemicznych), które jako niekosztowne mogłyby znaleźć zastosowanie w procesie prowadzonym w skali wielkoprzemysłowej.

Doświadczenia wykonano według następującego schematu: 100 ml 18-procentowej wody amoniakalnej zadawano odpowiednią ilością badanej substancji i kilkoma kroplami fenoltaleiny. Roztwór zobojętniano czystym  $\text{SO}_2$  do odbarwienia wskaźnika, po tym zaś mieszaniną  $\text{SO}_2$  i powietrza w stosunku 1:10 aż do całkowitego wysycenia, tj. do utworzenia się kwaśnego siarczynu amonowego. Czas nasycania mieszaniną gazową wynosił ok. 30 minut. Temperaturę roztworu utrzymywano w granicach 16-20°C. Przez zastosowanie  $\text{SO}_2$  rozcieńczonego powietrzem, w doświadczeniach naśladowano w pewnej mierze warunki pracy roztworu siarczynowego w przemysłowym procesie absorpcji dwutlenku siarki.

Bezpośrednio po zakończeniu procesu absorpcji pobierano próbki do analizy, a roztwory przechowywano w zamkniętych kolbach i w określonych odstępach czasu analizowano powtórnie, śledząc na tej drodze zmiany zachodzące w ich składzie chemicznym. Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Lp	Badana substancja	Ilość subst.	( $\text{SO}_2$ ) <sub>0</sub>	( $\text{SO}_2$ ) <sub>3</sub>	czas (doby)	S <sub>u</sub>	S <sub>r</sub>	
1	2	3	4	5	6	7	8	
1	Ślepa próbka		475	455 420 385	0 21 55	4,2	- 7,7 26,3	
2	Glikol etyle- nowy	4%	450	430	0	4,5	-	
				430	42		0,0	
430				62	0,0			
405				167	5,8			
	"-"	"-"	4%	490	475 475 450 415	0 48 126 238	3,0	- 0,0 5,3 12,6

d.c. tabl.2

1	2	3	4	5	6	7	8
3	Gliceryna	4%	470	445	0	5,3	-
				340	44		23,8
				280	60		33,7
				25	167		94,4
	-"-	4%	480	460	0	4,3	-
				460	47		0,0
				450	50		2,2
				435	128		5,4
				430	240		6,5
4	Hydrochinon	0,025%	465	455	0	2,1	-
				370	39		18,7
				330	105		27,5
				325	210		28,5
	-"-	0,05%	-	485	0	-	-
				410	41		15,5
	-"-	0,05%	-	475	0	-	-
				430	47		8,4
				375	129		21,0
				365	249		23,2
5	Chinhydron	0,025%	485	475	0	2,1	-
				455	35		4,2
				375	139		21,0
6	Fenol	0,025%	465	450	0	3,2	-
				450	31		0,0
				430	101		4,4
	-"-	0,05%	475	470	0	1,1	-
				440	45		2,0
				435	126		7,5
				405	238		13,7
7	O-krezol	0,025%	465	455	0	2,2	-
				455	44		0,0
				420	64		7,7
				355	167		22,2
	-"-	0,05%	490	485	0	1,0	-
				485	47		0,0
				470	50		3,1
				415	128		14,4
				405	238		16,5



d.c. tabl.2

1	2	3	4	5	6	7	8
8	Anizol	1%	480	460 460 460 460	0 46 62 167	4,2	- 0,0 0,0 0,0
	"	1%	500	495 485 465 460	0 47 126 238	1,0	- 2,0 6,1 7,1
9	Pirogalol	0,05%	480	465 390 40	0 36 139	3,1	- 16,0 91,5
10	O-aminofenol	0,025%	485	470 470 455	0 34 138	3,1	- 0,0 3,2
11	P-aminofenol	0,025%	480	470 460 435	0 34 138	2,1	- 2,1 7,4
12	P-toluidyna	0,025%	485	470 465 345	0 35 138	3,1	- 1,1 27,0
13	M-ksylidyna	0,025%	445	430 425 385	0 34 138	3,4	- 7,0 8,1
14	Chlorowodorek p-fenylendwu- aminy	0,025%	485	475 470 450	0 34 137	2,0	- 1,1 5,3
15	Metol	0,025%	470	455 425 330	0 32 136	3,2	- 6,6 27,5
16	Błękit metyle- nowy	0,05%	495	480 480 480 475 470	0 35 47 103 215	3,0	- 0,0 0,0 1,0 2,1
	"	0,025%	470	450 430 430 420	0 40 56 161	4,3	- 4,4 4,4 6,7

d.c. tabl. 2

1	2	3	4	5	6	7	8
17	Ług posulfu- towy	2%	470	450	0	4,3	-
				410	47		8,9
				290	63		13,7
				355	168		21,0
	"- "	4%	455	440	0	3,3	-
	"- "			440	47		0,0
				435	63		1,1
				435	168		1,1
18	Benzol surowy I	2%	480	465	0	3,1	-
				330	48		29,0
				60	152		87,0
	Benzol suro- wy II (kokso- wnia Hajduki)	2%	470	450	0	4,3	-
				450	48		0,0
				420	152		8,0
	Benzol suro- wy III (kokso- wnia Gliwice)	2%	475	460	0	3,1	-
				455	45		1,1
				455	159		1,1
19	Woda nadsmolna (koksownia Gliwice)	4%	475	460	0	2,1	-
				445	11		3,3
				430	45		6,5
				400	149		13,0
	Woda nadsmolna (koksownia Gliwice)	2%	465	455	0	2,1	-
				445	11		2,2
				410	45		9,9
				290	149		36,2
	Woda nadsmolna (koksownia Bobrek)	2%	460	440	0	4,3	-
				375	28		14,7
				295	132		33,0

W podanych analizach określano (w przeliczeniu na gramy SO<sub>2</sub> w 1 litrze roztworu):

(SO<sub>2</sub>)<sub>J</sub> - siarkę siarczynową

(SO<sub>2</sub>)<sub>c</sub> - siarkę całkowitą

Z danych uzyskiwanych bezpośrednio po absorpcji obliczano odsetek utlenionych w procesie absorpcji siarczynów

$$S_u = \frac{(SO_2)_c - (SO_2)_J}{(SO_2)_c} \cdot 100$$

Przez porównanie stężenia siarki w postaci siarczynów pozostającej w roztworze po upływie określonego czasu z jej stężeniem początkowym, tj. bezpośrednio po absorpcji wyliczano procentowy stopień jej rozkładu<sup>x)</sup>.

$$S_r = \frac{(SO_2)_0 - (SO_2)_J}{(SO_2)_0}$$

gdzie  $\tau$  - oznacza czas jaki upłynął od momentu absorpcji liczony w dobach.

Otrzymane wyniki wykazują, że żadna z użytych substancji nie stabilizuje całkowicie wodnych roztworów siarczynów amonowych. We wszystkich przypadkach stwierdzono w roztworze ubytek stężenia siarczynów.

Jak się okazało obecność dodawanych substancji nie miała istotnego wpływu na procesy utleniania zachodzące podczas absorpcji. W przebadanych przypadkach stopień utlenienia "Su" wynosił zazwyczaj 2-4% całkowitej ilości obecnego  $SO_2$  niezależnie od zastosowanego inhibitora. Obserwuje się natomiast wyraźny wpływ wspomnianych substancji na trwałość roztworów podczas ich przechowywania. Działanie to zaznacza się różnie: niektóre z nich hamują, pewne zaś przyspieszają procesy rozkładu. Dlatego też za podstawę oceny zdolności stabilizacyjnej poszczególnych substancji wzięto wartości "S" określając stopień rozkładu siarczynów po upływie zmierzonego czasu. Z wyników przytoczonych w tablicy 2 wynika, że najskuteczniejszymi inhibitorami są: błękit metylenowy, o- i p-aminofenole, fenol, chlorowodorek p-fenylendwuminy i krezol. Dobrymi inhibitorami okazały się także anizol i glikol etylenowy, wymagają one jednak stosowania w stężeniu większym, co ze względów ekonomicznych, ogranicza możliwość technicznego wykorzystania. Z pośród tanich produktów przemysłowych przebadano benzol surowy, wodę nadsmolną i ługi posulfitowe. W tej grupie substancji zadawalające własności stabilizacyjne wykazują ługi posulfitowe oraz w mniejszym stopniu benzol surowy. Substancje te muszą być jednak stosowane w dość dużych dawkach. W przypadku ługów posulfitowych występuje dodatkowa trudność związana z silnym pienieniem się roztworów absorpcyjnych.

<sup>x)</sup> Pojęcia  $S_u$  i  $S_r$  mają tylko znaczenie formalne i zostały wprowadzone jedynie ze względów metodycznych.

Należy zauważyć, że uzyskane wyniki nie zawsze potwierdzały spostrzeżenia innych autorów. Stosowany w pracach Johnstone'a<sup>5, 14</sup> w charakterze inhibitora hydrochion okazał się tutaj raczej przyspieszczaczem rozkładu. Zalecane również często polialkohole i cukry wykazywały wprawdzie działanie stabilizujące, ale dopiero dodane w tak znacznych ilościach, że z uwagi na koszt trudno byłoby je zastosować w skali przemysłowej.

W doświadczeniach zaobserwowano również powstawanie siarki elementarnej, której obecność zidentyfikowano w kilku roztworach (L.p.dośw. 3, 4, 18, tab. 2) będących w stanie daleko zaawansowanego rozkładu ( $S_r > 20\%$ ). Fakt ten wydaje się potwierdzić uwagi innych autorów odnośnie wydzielania się siarki jako jednego z produktów rozpadu siarczynów amonowych w wodnych roztworach<sup>3, 6, 9, 12</sup>.

### 3. Wpływ stężenia siarczynów na trwałość roztworów

Do prób wybrano trzy z pośród już wyselekcjonowanych substancji, a mianowicie: chlorowodorek p-fenylenodwuminy, O-aminofenol i o-krezol. Następnie sporządzono dwie serie próbek, obejmujące roztwory obojętnych i kwaśnych siarczynów amonowych czystych oraz stabilizowanych dodatkiem inhibitora. Roztwory umieszczono w zlewkach przykrytych szkiełkami zagarkowymi (dostęp tlenu) i w określonych odstępach czasu analizowano. Przyjmując stężenie siarki w postaci siarczynów na początku doświadczeń jako 100% określano jej ubytek spowodowany utlenieniem.

W każdej serii umieszczono również próbki roztworów w naczyniach hermetycznie zamkniętych (oznaczone symbolem "h"). Otrzymane wyniki zestawiono w tablicach 3 i 4.

Wyniki tych doświadczeń, z wyjątkiem próbek zamkniętych "h", mają znaczenie wyłącznie porównawcze, ponieważ są nieco zniekształcone przez częściowe odparowanie wody z roztworu. Uzyskane rezultaty wykazują jednak w sposób przekonywujący, że trwałość roztworów siarczynów amonowych zarówno obojętnych jak i kwaśnych wzrasta wraz z ich stężeniem. Roztwory silnie stężone nawet bez dodatku inhibitora nie zmieniały swego składu. Dalej można zauważyć wyraźnie, że stężenie jonów wodorowych wywiera również wpływ na trwałość tych roztworów; roztwory kwaśnych siarczynów były trwalsze aniżeli roztwory siarczy-

nów obojętnych o tej samej koncentracji. Użyte w tych doświadczeniach substancje w przypadku chlorowodoru p-fenylendwuaminy i o-aminofenolu wykazywały pozytywne działanie inhibicyjne, natomiast skuteczność działania o-krezolu okazała się wątpliwą.

Tablica 3

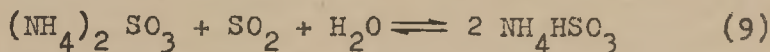
Inhibitor	Czas (doby)	Stężenie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$				
		5%	15%	25%	25%h	35%
Bez inhibitora	0	100	100	100	100	100
	1	46	90	98	95	99
	2	5	71	98	91	99
	3	0	51	96	87	99
	15	-	3	66	70	98
Chlorowodorek p-fenylendwu- aminy	0	100	100	100	100	100
	1	95	100	97	98	100
	2	91	99	94	97	100
	3	55	99	94	96	100
	15	9	72	-	89	-
O-aminofenol	0	100	100	100	100	100
	1	100	98	100	100	100
	3	89	94	100	97	100
	4	86	91	100	96	100
	13	42	55	-	86	-
O-krezol	0	100	100	100	100	100
	1	50	85	93	94	100
	3	3	58	88	89	100
	4	1	46	86	85	100
	13	0	1	54	47	100

Tablica 4

Inhibitor	Czas (doby)	Stężenie $\text{NH}_4\text{HSO}_3$				
		10%	30%	50%	50%h	65%
Bez inhibitora	0	100	100	100	100	100
	1	100	98	100	100	100
	2	95	93	100	100	100
	3	90	93	100	100	100
	12	11	88	100	100	100
Chlorowodorek p-fenylenodwu- aminy	0	100	100	100	100	100
	1	63	100	100	100	100
	2	61	97	100	100	100
	3	59	96	100	100	100
	12	56	95	-	-	-
O-aminofenol	0	100	100	100	100	100
	1	80	99	100	100	100
	2	95	93	100	100	100
	3	90	93	100	100	100
	12	11	88	100	100	100
O-krezol	0	100	100	100	100	100
	1	63	100	100	100	100
	2	61	97	100	100	100
	3	59	96	100	100	100
	12	56	95	-	-	-

#### 4. Zachowanie się roztworów siarczynów amonowych w cyklicznym procesie absorpcji i desorpcji

Podstawą metody amoniakalnej odzyskiwania dwutlenku siarki z odlotowych gazów przemysłowych jest wspomniana już reakcja sumaryczna



W temperaturach 20 do 35°C dwutlenek siarki jest pochłaniany przez co w roztworze wytwarza się kwaśna sól, która następnie w temperaturze podwyższonej rozpada się oddając zaabsorbowany  $\text{SO}_2$ . W urządzeniu krąży więc w sposób ciągły stężony wodny roztwór obojętnego i kwaśnego siarczynu amonowego. Jak już zaznaczono, dla ekonomiki omawianego procesu w technicznych warunkach pracy sto-

pień rozkładu absorbenta siarczynowego ma znaczenie zasadnicze.

Dla przekonania się czy w realizowanym technicznie procesie wystąpią dodatkowe czynniki wpływające na rozkład roztworów siarczynowych przeprowadzono szereg doświadczeń, w których starano się zachować warunki zbliżone do istniejących w instalacjach przemysłowych. W doświadczeniach tych nie analizowano oddzielnie wpływu każdego z występujących tu czynników, jak stykanie się roztworu na dużej powierzchni wypełnienia kolumny z gazami zawierającymi tlen, ciągły ruch roztworu, zmiany temperatury, a przede wszystkim okresowo zachodzące przemiany chemiczne prowadzące do odzyskiwania  $\text{SO}_2$ . Porównano tutaj jedynie rozkład siarczynów znajdujących się w roztworach cyrkulujących, które brały udział w procesie absorpcji i desorpcji, z rozkładem siarczynów w roztworach pozostających w spoczynku. Doświadczenia wykonano zarówno z roztworami niestabilizowanymi jak i stabilizowanymi za pomocą wspomnianych inhibitorów.

W procesie przemysłowym jeden cykl pracy obejmuje absorpcję  $\text{SO}_2$  z gazu, regenerację absorbentu przez desorpcję dwutlenku siarki w podwyższonej temperaturze. Warunkiem powodzenia metody jest stałość składu chemicznego cieczy absorbującej, a zatem niezmiennosc jej własności w ciągu dłuższego czasu pracy.

Doświadczenia starano się prowadzić w taki sposób, aby ilość moli wody w cyrkulującym roztworze pozostawała w przybliżeniu jednakowa, a zatem względne (w odniesieniu do jednego mola wody) molowe stężenie amoniaku "X" w roztworze praktycznie nie ulegało zmianie (pomijając nieznaczne straty  $\text{HN}_3$  powodowane procesem desorpcji):

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = \text{const.} \quad \left[ \frac{\text{mole NH}_3}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \right]$$

gdzie:  $n_{\text{NH}_3}$  - liczba moli amoniaku w 1 litrze roztworu

$n_{\text{H}_2\text{O}}$  - liczba moli wody w 1 litrze roztworu.

Założenie to realizowano utrzymując w ciągu doświadczeń wilgotność względną mieszaniny gazowej lub powietrza na

poziomie odpowiadającym równowagowej prężności pary wodnej nad roztworem siarczynów amonowych w danej temperaturze [16].

Stan nasycenia roztworu dwutlenkiem siarki scharakteryzowano parametrem "Z", nazwanym "kwasowością roztworu", który określa ilość moli  $\text{SO}_2$  przypadającą na 1 mol amoniaku w roztworze. W myśl powyższej definicji wartości  $Z=0$  odpowiada czysta woda amoniakalna,  $Z = 0,5$  odpowiada roztwór obojętnego siarczynu amonowego,  $Z = 1$  odpowiada roztwór kwaśnego siarczynu amonowego. Opierając się na wynikach prac J. S z a r a w a r y [16] w omawianych doświadczeniach przyjęto dla kwasowości roztworów następujący zakres wartości "Z":  $0,7 \leq Z \leq 0,9$  I tak wartość

$Z = 0,7$  odpowiada stanowi roztworu przed absorpcją i po desorpcji

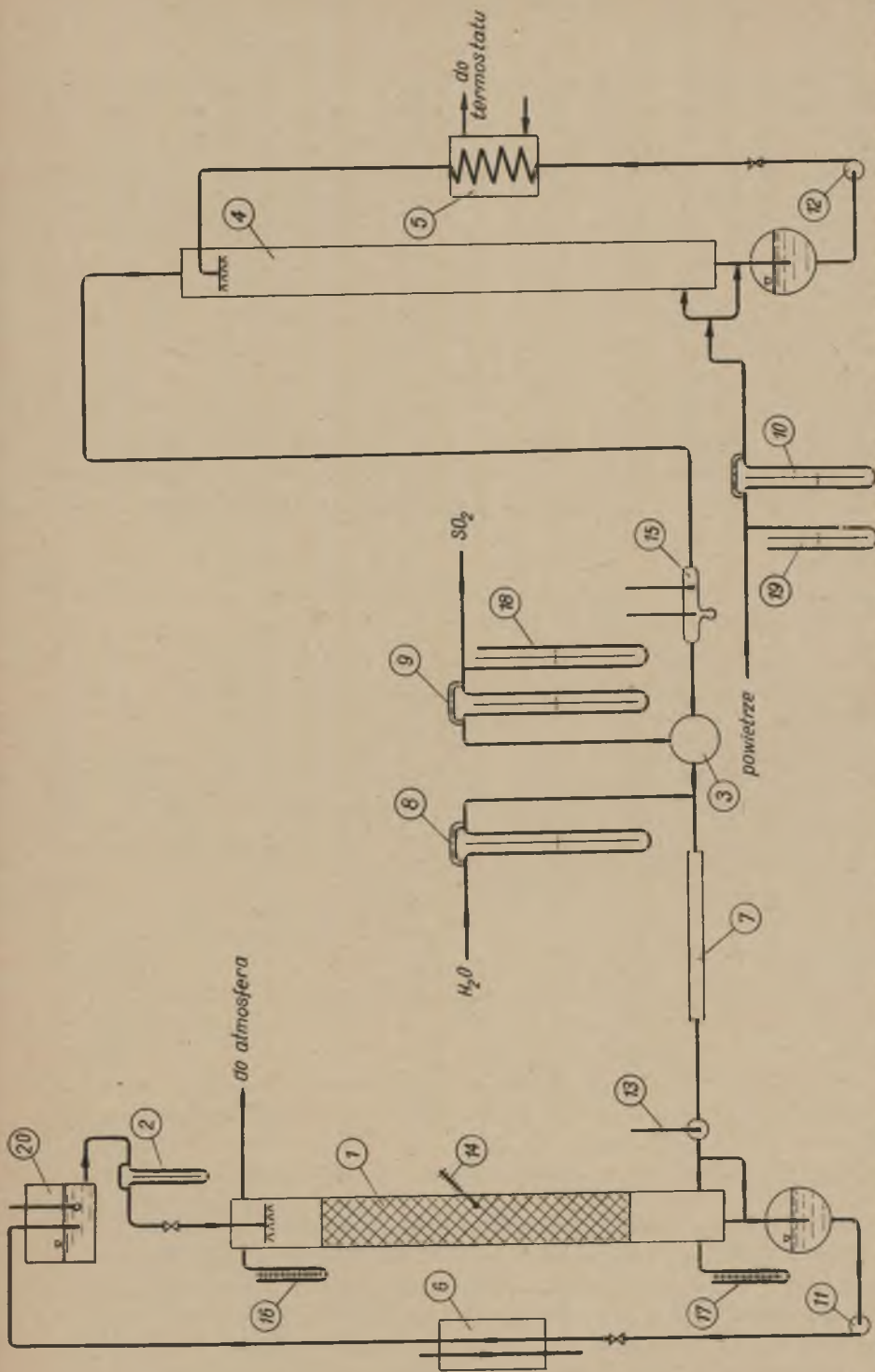
$Z = 0,9$  odpowiada stanowi po absorpcji

A b s o r p c j ę prowadzono w aparaturze (rys.2) złożonej z kolumny (1) wysokiej na 1 m, o średnicy 80 mm wypełnionej pierścieniami Raschiga 10/10 mm, w której spływający z góry roztwór siarczynów amonowych spotykał się w przeciwnym kierunku z mieszaniną powietrza i dwutlenku siarki. Roztwór absorbenta cyrkulował w obiegu zamkniętym (1). Natężenie przepływu roztworu utrzymywano na poziomie 0,20 l/min zgodnie z wskazaniem fleometru (2). Mieszaninę nawilgoconego powietrza i ok. 1%  $\text{SO}_2$  płynącą z natężeniem 50 l/min otrzymywano łącząc strumienie powietrza i dwutlenku siarki w mieszalniku gazów (3).

Nawilgocenie powietrza przeprowadzono w kolumnie (4) do 60-80% wilgotności względnej stosując natrysk wody. W obiegu wodnym kolumny (4) znajdował się termostatowany, szklany wymiennik ciepła (5), przy pomocy którego regulowano temperaturę wody zasilającej kolumnę (4). Proces absorpcji prowadzono w temperaturze otoczenia, Gazy odlotowe z kolumny (1) uchodziły do atmosfery.

D e s o r p c j ę prowadzono w tej samej aparaturze i wtedy roztwór siarczynów cyrkulujący w obiegu kolumny (1) podgrzewano w wymienniku ciepła (6) do temperatury  $80^\circ\text{C}$ , a od dołu kolumny wprowadzano powietrze ogrzane do temperatury  $110^\circ\text{C}$  w kwarcowym przegrzewaczu przeponowym (7). W tych warunkach temperatura kolumny ustalała się na poziomie ok.  $60-70^\circ\text{C}$ . Powietrze nawilgano wtryskując bezpośrednio do przegrzewacza (7) wodę





Rys.2. Schemat aparatury do cyklicznej absorpcji i desorpcji SO<sub>2</sub> w roztworach siarczynów amonowych

1 - kolumna absorpcyjna, 2,8,9,10 - przepływomierze, 3 - mieszalnik, 4 - kolumna nawilżająca, 5,6 - wymienniki ciepła, 7 - przegrzewacz, 11,12 - pompy obiegowe, 13,14 - termometry, 15 - psychrometr, 16,17,18,19 - manometry, 20 - zbiornik

w ilości 9,0 do 11,0 g/min zależnie od składu roztworu i jego temperatury.

Po zakończeniu każdego cyklu doświadczeń poddawano roztwory całkowitej analizie oznaczając w nich zawartość: amoniaku, siarczynów jako -  $SO_2$ , i siarczanów jako -  $SO_3$ . Z danych tych wyliczano wartości stosunku molowego

$$\varepsilon = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2}}$$

który jest parametrem charakteryzującym stan utlenienia siarki w roztworze. Otrzymane w tych doświadczeniach wyniki zestawiono w tablicach 5, 6 i 7.

Tablica 5

Inhibitor	Skład roztworu w %			$X_{NH_3} = 0,20$	$\varepsilon = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2}}$	
	$NH_3$	$SO_2$	$SO_3$	Z		
roztwór wyjściowy		11,1	29,2	2,0	0,7	0,06
bez inhibitora	a	10,7	28,1	5,4	0,7	0,15
	b	10,3	27,1	8,9		0,26
p-fenylendwuamina 0,025%	a	10,5	31,3	3,8	0,7	0,10
	b	10,7	28,6	4,2		0,12
benzol surowy 0,5%	a	10,6	28,0	6,0	0,7	0,17
	b	10,5	27,8	6,8		0,20
żug posulfitowy 0,5%	a	10,6	28,1	4,5	0,7	0,13
	b	10,6	27,9	6,4		0,18

W tablicy 5 zestawiono średnie dane porównawcze z czterech grup doświadczeń, do których użyto roztwór siarczynów amonowych o względnym stężeniu amoniaku  $X_{NH_3} = 0,20$  i kwasowości  $Z = 0,7$ . Pierwsza z próbek nie zawierała inhibitora zaś trzy następne stabilizowano oddzielnie dodatkiem p-fenylendwuaminy, benzolu surowego

i ługu posulfitowego. Każdą z próbek roztworu dzielono na dwie części, jedną z nich zamykano w kolbie (próbki oznaczone literą "a"), drugą zaś pracowała w urządzeniu absorpcyjno-desorpcyjnym (w granicach wartości Z od 0,7-0,9-0,7) aparaturze przedstawionej na rys. 2 (próbki oznaczone literą "b"). Roztwory "b" podobnie jak i "a" przechowywano w kolbach zamkniętych przez okres jednego miesiąca, po czym je analizowano. Okazało się, że próbki "b" poddane procesowi absorpcji i desorpcji wykazywały wprawdzie wyższą zawartość  $\text{SO}_2$  w porównaniu z próbkami "a", jednakże stężenie  $\text{SO}_2$  w próbkach stabilizowanych dodatkiem inhibitora było z reguły mniejsze aniżeli w próbce niestabilizowanej. Otrzymane wyniki potwierdziły wyraźnie celowość stosowania inhibitorów w omawianym procesie.

W następnej serii pomiarów porównano trwałość roztworu stabilizowanego dodatkiem p-fenylen-dwuaminy z trwałością roztworu bez tego inhibitora poddając obydwie roztwory próbom absorpcji i desorpcji i określając zmiany zachodzące w roztworach po zakończeniu każdego z procesów.

Wyniki tych prób przedstawiono w tabelicy 6.

Tabelica 6

Inhibitor	Stan roztworu	Stężenie roztworu w %			$X_{\text{NH}_3} = 0,20$	$\epsilon = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{SO}_3}}$
		$\text{NH}_3$	$\text{SO}_2$	$\text{SO}_3$	Z	
bez inhibitora	wyściowy	10,7	29,2	2,2	0,7	0,06
	po absorpcji	9,8	33,3	4,5	0,9	0,11
	po desorpcji	10,2	26,8	8,5	0,7	0,25
p-fenylen-dwuamina 0,025%	wyściowy	10,1	34,7	2,1	0,7	0,05
	po absorpcji	9,8	33,3	4,1	0,9	0,10
	po desorpcji	10,7	28,0	4,5	0,7	0,13

W tabelicy 7 przedstawiono stan roztworu siarczynu amonowego stabilizowanego 0,5-procentowym dodatkiem ługu posulfitowego po trzech cyklach absorpcji i desorpcji.

Tablica 7

Stan roztworu	Stężenie roztworu w %			$X_{\text{NH}_3} =$ $= 0,18$	$\varepsilon =$ $\frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{SO}_2}}$
	$\text{NH}_3$	$\text{SO}_2$	$\text{SO}_3$	Z	
Wyjściowy	10,4	26,3	2,4	0,7	0,07
po 3 cyklach	9,5	24,9	10,4	0,7	0,33

Wyniki doświadczeń przedstawione w tablicach 5, 6 i 7 wskazują, że dodatek substancji stabilizującej opóźnia procesy rozkładu siarczynów amonowych poddawanych reakcji absorpcji i desorpcji dwutlenku siarki w opisanej aparaturze. W tym przypadku zaobserwowano jednak wyższy stopień rozkładu tych roztworów w porównaniu z rozkładem roztworów przechowywanych w naczyniach zamkniętych. Świadczy to o znacznym wpływie dodatkowych czynników występujących podczas prowadzenia reakcji chemicznej. Jak się okazało warunki procesu cyklicznej absorpcji  $\rightleftharpoons$  desorpcji wpływają bardzo niekorzystnie na trwałość roztworów siarczynów amonowych i dlatego należy się liczyć ze znacznym ich rozkładem. (Po trójrotnym cyklu roztwór stabilizowany zawiera już ponad 10%  $\text{SO}_3$ , a straty amoniaku wycenić można na ok. 2%).

W związku z powyższym w technologii metody amoniakalnej odzyskiwania dwutlenku siarki musi być przewidziane częściowe wyprowadzenie z obiegu absorbenta i uzupełnienie strat świeżym amoniakiem. Wyprowadzony z obiegu roztwór należałoby przerabiać na siarczan amonowy, do czego można wykorzystać np. prowadzoną pod ciśnieniem reakcję (3), która eliminuje użycie kwasu siarkowego. W tym przypadku dodatkowym produktem byłaby siarka elementarna, a więc również substancja wartościowa.

Streszczając otrzymane w tej pracy wyniki należy stwierdzić, że całkowite zabezpieczenie trwałości roztworów siarczynów amonowych zwłaszcza w warunkach dynamicznych jest bardzo trudne. Mimo to wydaje się celowe stabilizowanie omawianych roztworów dodatkiem błękitu metylenowego, p- i o-aminofenolu, bądź p-fenylenodwuaminy w ilości 0,025% w stosunku do masy cieczy. Wymienione substancje bowiem zabezpieczają praktycznie całkowitą

trwałość badanych roztworów w okresie do jednego miesiąca w warunkach spokojnego ich przechowywania lub operowania nimi w temperaturach zbliżonych do otoczenia. Inhibitory te mogą znaleźć zastosowanie przede wszystkim w pracach laboratoryjnych, w których stosuje się roztwory siarczynów amonowych.

Dla warunków absorpcji przemysłowej  $\text{SO}_2$  z gazów odłotowych nie wyodrębniono inhibitora niezawodnego. W tym przypadku większe znaczenie miałyby takie substancje jak: benzol surowy i żug posulfitowy, które są tanie i łatwo dostępne a działaniem niewiele ustępują wyżej wymienionym kosztownym preparatom. Szczególnie interesujący jest żug posulfitowy, którego użycie jednak będzie wymagało uwzględnienia przy projektowaniu instalacji przemysłowej możliwości pienienia się roztworu.

Jakkolwiek opisane w tej pracy wyniki nie powtarzają się niestety całkiem dokładnie, a obserwowane rozbieżności nie są rezultatem ani niewłaściwego doboru warunków doświadczeń, ani też przypadkowych błędów pomiarowych, lecz wynikają prawdopodobnie z niezwykle skomplikowanego mechanizmu reakcji utleniania i rozkładu siarczynów amonowych w roztworach wodnych, niemniej upoważniają do wyciągania wniosków przede wszystkim o charakterze jakościowym, mogących jednak mieć znaczenie praktyczne zarówno w laboratorium jak i w praktyce przemysłowej.

## LITERATURA

1. M.Katz, R.J.Cole - Ind.Eng.Chem. 42, 11, 2258 (1950)
2. S.Bretsznajder - Przemysł Chemiczny 31, 11, 1241 (1952)
3. R.A.King - Ind.Eng.Chem. 42, 11, 1241 (1952)
4. W.Rosner - Zwalczenie zadymienia, W-wa 1955 str.19
5. W.F.Johnstone, A.J.Reed, W.C.Blankmeyer - Ind.Eng. Chem. 30, 1, 101 (1938)
6. K.M.Malin - Tjchnologia Sjernej Kisloty, Moskwa-Leningrad str.196
7. S.Tołkoczko, W.Kemula - Chemia nieorganiczna, W-wa 1954
8. A.Kurtenacker - Analytische Chemie der Sauerstoffsauren des Schwefels, Stuttgart, 18 1938 str. 66
9. A.P.Andrianow, B.A.Czertkow - Chim.Promyszl. 7, 394 (1954)
10. J.W.Mellor - Inorganic and theoretical Chemistry T.X.1947 str.256
11. P.S.Michajlenko - Elektriczeskije Stancji 24, 270 (1953)
12. R.S.Craxford, A.Poll, W.J.S.Walker - Journal of the Institute of the Fuel 25, 141, 13 (1952)
13. H.S.Keyes - Chem.Eng. 53, 126 (1946)
14. W.S.Johnstone - Ind.Eng.Chem. 27, 5, 587 (1935)
15. K.Kapitańczyk, A.Świnarski - Przem.Chem. 28, 5-6, 329 (1949)
16. J.Szarawara - Praca doktorska, Biblioteka Politechniki Śląskiej w Gliwicach, 1959 r.
17. T.Kennaway - Chem.Age: 81.2067.317 (1959)

### Summary

#### Studies on the Stabilization of Water Solutions of Ammonium Sulphites

Department of Chemical Technology of Inorganic  
Industry, Silesian Technical University, Gliwice

The influence of various substances on the unchangeability of water solutions of ammonium sulphites was examined. In consequence of carried out experiments a good action of such inhibitors as methylen blue, p-o-aminophenol, p-phenylenodiamine, waste sulphite cellulose lye and crude benzol was stated. It was observed then that the stability of these solutions was increasing proportionally to their concentration and decreasing with the increase of pH.

The behaviour of ammonium sulphites in the cyclic process of recovering SO<sub>2</sub> from the air diluted gases (1% SO<sub>2</sub>) was examined. The results achieved show the suitability of the absorbent stability (more profitable by means of waste sulphite cellulose lye) and the necessity of the technological connection SO<sub>2</sub> recovery with the production of ammonium sulphate and amorphous sulphur. The proposed process would not need sulphuric acid to the ammonium sulphites disintegration.