

## ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ И БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК 661.25:661.242.8:66.092.41:661.248

А.А. Перетрутов, М.Н. Чубенко, П.П. Ким

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПИРИТНОГО ОГАРКА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА ИЗ ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Дзержинский политехнический институт (филиал) НГТУ им. Р.Е. Алексева

Исследован процесс термоллиза отработанных растворов серной кислоты на пиритном огарке. Рассмотрены совместный теплоперенос и массоперенос в реакторе. Установлено, что процесс находится во внутридиффузионной области. Определены кинетические характеристики: степень разложения, константы скорости некаталитической и каталитической реакции, активность катализатора.

*Ключевые слова:* кислота серная отработанная, термоллиз, разложение каталитическое, ангидрид сернистый, огарок пиритный.

Термическое разложение отработанных серных кислот, в том числе и на катализаторах, глубоко изучено в работах [1-11]. Доказано, что эффективным катализатором является оксид железа  $Fe_2O_3$ , активность которого в нанесенном состоянии 5 %  $Fe_2O_3$  на  $Al_2O_3$  сравнима с активностью платины, нанесенной в количестве 5 % на  $Al_2O_3$ .

Нами были установлены каталитические свойства пиритного огарка, проявляемые в процессе термоллиза серной кислоты [12], при этом появляется возможность получения сер-

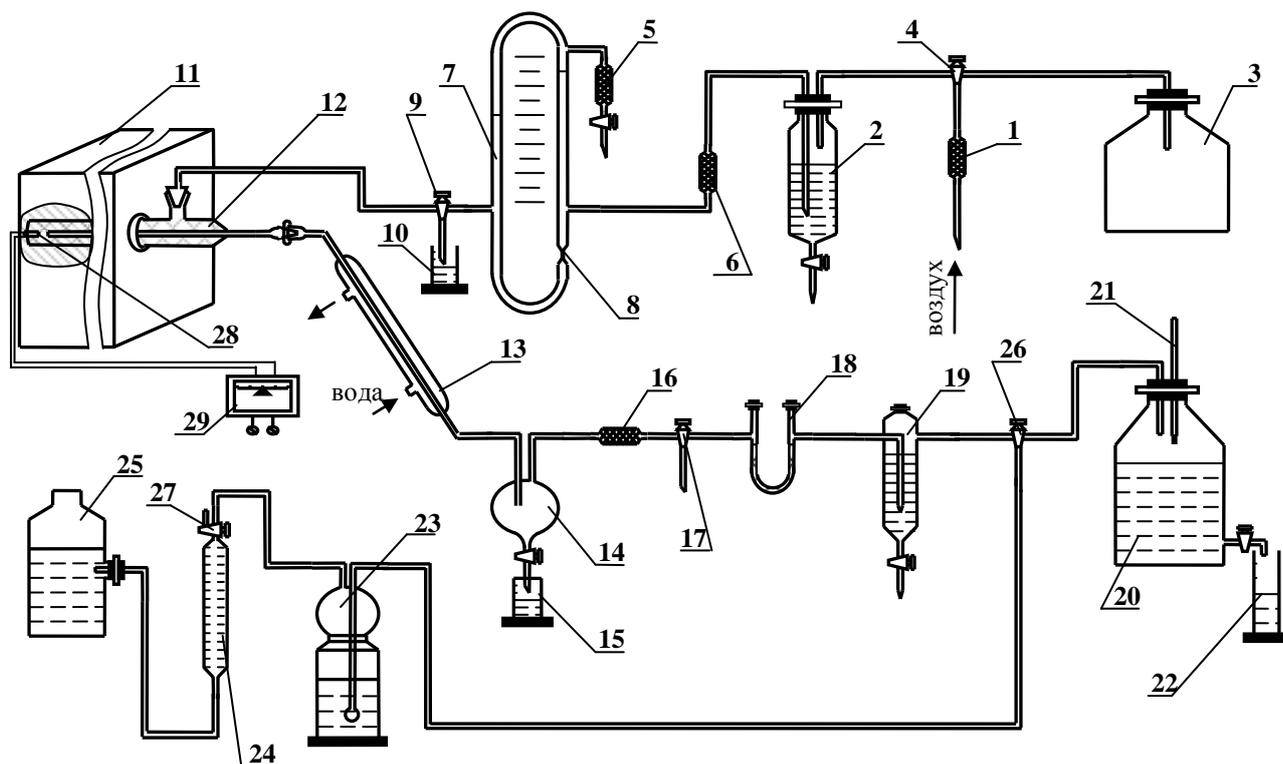


Рис. 1. Схема установки терморазложения серной кислоты на пиритном огарке

нистого ангидрида высокой концентрации (40,8–46,4 %) без применения восстановителя. Состав и свойства огарка приведены в [13].

Термическое разложение серной кислоты было изучено на установке, изображенной на рис. 1, при температуре в диапазоне 773 – 1373К, при заданном расходе кислоты в реактор 12, расположенный в трубчатой печи 11 с регулируемым нагревом и контролем температуры с помощью термопары 28 и лагометра 29, на катализатор (пиритный огарок). Количество пиритного огарка, загруженного в реактор, по объему составляло  $72,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  со средним размером частиц  $1 - 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ , свободный объем катализатора составлял  $26,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ .

Удельная наружная поверхность, рассчитанная по формуле

$$S = \frac{6V(1 - \varepsilon)}{d}, \quad (1)$$

где  $V$  – объем, занимаемый катализатором,  $\text{м}^3$ ;  $(1 - \varepsilon)$  – степень заполнения объема;  $\varepsilon$  – порозность массы;  $d$  – средний диаметр частиц катализатора,  $\text{м}$ ; составляла  $27,592 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ .

Расход серной кислоты, передаваемой на разложение из сосуда 2 воздухом из ресивера 3, регулировали по  $U$ -образному расходомеру 7. Градуировку капилляра проводили для каждой серии опытов при изменении концентрации кислоты и типа органического восстановителя. Из реактора смесь газов и водяного пара поступала в холодильник 13, и образовавшийся кислотный конденсат собирался в каплеуловителе 14. Далее смесь кислорода, сернистого и серного ангидридов через трубку со стекловатой 16 поступала на раздельное улавливание: серного ангидрида прокаленным хлоридом натрия в  $U$ -образной трубке 18, а сернистого в поглотителе с 4 % пероксидом водорода 19. Оставшийся кислород после осушки в поглотителе с крепкой серной кислотой 23 собирали в газомерной трубке 24.

Концентрацию серного ангидрида определяли титрованием образовавшейся серной кислоты при растворении в воде хлорида натрия из  $U$ -образной трубки 18, сернистого – титрованием кислоты, образованной при окислении  $\text{SO}_2$  пероксидом водорода, из поглотителя 19.

Степень термоллиза серной кислоты на катализаторе в отсутствие восстановителя определяли по количеству выделившегося кислорода, измеренного газомерной трубкой, по формуле

$$U = (2n_{\text{O}_2} / n_{\text{SO}_3}) \cdot 100\% = (2V_{\text{O}_2} / \tau \cdot 22,4 \cdot 10^3 n_{\text{SO}_3}) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $U$  – степень разложения серного ангидрида, %;  $n_{\text{O}_2}$  – количество грамм-молей кислорода, выделившихся за единицу времени;  $n_{\text{SO}_3}$  – количество грамм-молей серного ангидрида, поступающих в реактор за единицу времени;  $\tau$  – время опыта, мин;  $V_{\text{O}_2}$  – объем кислорода, приведенный к нормальным условиям, мл.

За время опыта принимали время пребывания  $\text{SO}_3$  в зоне реакции, при этом условно считали за объем реактора его часть, заполненную катализатором.

В данной серии опытов было проведено несколько экспериментов с целью определения зависимости степени разложения серного ангидрида от расхода серной кислоты и температуры. Результаты сведены в табл. 1.

Увеличение скорости подачи серной кислоты приводит к снижению степени разложения  $\text{SO}_3$ , что объясняется эндотермическим эффектом процесса разложения серной кислоты, вызывающим локальное охлаждение поверхности катализатора и торможение реакции в зоне поверхностного контактирования газов с охлажденным катализатором. Увеличение температуры на  $100^\circ$  приводит к увеличению степени разложения в среднем на 20–30%.

Были рассчитаны объемные скорости газа в реакторе как отношение объема газа к объему катализатора и построены зависимости степени разложения от объемной скорости. Объемная скорость находится в пределах  $1500\text{--}2000 \text{ час}^{-1}$ . Увеличение объемной скорости газа приводит к снижению степени разложения серной кислоты до сернистого ангидрида. Увеличение объемной скорости связано с увеличением и линейной скорости. Поскольку увеличение линейной скорости вызывает незначительное увеличение скорости процесса, можно предположить о нахождении процесса в кинетической или внутридиффузионной области. Для процесса термического разложения  $\text{SO}_3$  в  $\text{SO}_2$  на катализаторе в отсутствие восстанови-

теля рассчитаны константы скорости. Для расчета констант скорости результаты эксперимента были обработаны по уравнению необратимой реакции первого порядка для потока. Формула для расчета константы скорости [1]:

$$K = n_{\text{SO}_3} \frac{RT}{PV} \left[ - \left( 1,5 + \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{SO}_3}} \right) \ln(1 - \alpha) - 0,5\alpha \right], \text{ мин}^{-1}. \quad (3)$$

Величины константы скорости, рассчитанные по данному уравнению, представлены в табл. 1. Как видно из таблицы константа скорости реакции не является величиной постоянной и помимо температуры зависит от среднего времени контакта. (Подобные зависимости были получены в исследованиях Белорусского технологического института им. С.М. Кирова) [7].

Таблица 1

**Термическое разложение чистой серной кислоты на пиритном огарке в зависимости от среднего времени контакта для семи температур эксперимента**

Т, К	$n_{\text{SO}_3} \cdot 10$ , г·моль/мин	V, час <sup>-1</sup>	$\alpha$ , %	K, мин <sup>-1</sup>	$\tau_{\text{усл}}$ , мин
773	0,297	1535,38	35,49	13,53	0,038
	0,327	1690,34	33,51	13,78	0,034
	0,374	1933,29	32,68	15,35	0,030
	0,423	2186,58	32,62	17,33	0,026
	0,462	2388,18	31,62	18,11	0,024
873	0,297	1535,38	51,92	43,23	0,033
	0,327	1690,34	49,64	44,86	0,030
	0,374	1933,29	47,75	47,29	0,026
	0,423	2186,58	46,05	52,53	0,023
	0,462	2388,18	45,68	56,22	0,021
973	0,297	1535,38	60,12	63,26	0,030
	0,327	1690,34	57,09	63,999	0,027
	0,374	1933,29	54,26	66,90	0,024
	0,423	2186,58	53,71	75,04	0,021
	0,462	2388,18	52,71	80,45	0,019
1073	0,297	1535,38	65,59	80,94	0,027
	0,327	1690,34	62,05	81,50	0,025
	0,374	1933,29	58,60	84,68	0,022
	0,423	2186,58	55,65	88,11	0,019
	0,462	2388,18	54,46	95,53	0,017
1173	0,297	1535,38	68,32	94,96	0,025
	0,327	1690,34	64,54	96,74	0,023
	0,374	1933,29	59,79	96,98	0,020
	0,423	2186,58	56,64	103,42	0,017
	0,462	2388,18	55,31	104,69	0,016
1273	0,297	1535,38	69,91	110,71	0,023
	0,327	1690,34	65,54	109,72	0,021
	0,374	1933,29	60,86	112,08	0,018
	0,423	2186,58	58,52	116,44	0,016
	0,462	2388,18	57,04	117,08	0,015
1373	0,297	1535,38	72,60	116,29	0,021
	0,327	1690,34	68,38	119,52	0,019
	0,374	1933,29	62,99	126,48	0,017
	0,423	2186,58	60,41	132,39	0,015
	0,462	2388,18	58,79	134,75	0,014

Константа скорости реакции увеличивается при увеличении скорости подачи серной кислоты во всем диапазоне температур конверсии серного ангидрида. Табличные результаты показывают, что увеличение подачи кислоты в 1,6 раза уменьшает время пребывания реакционных газов в зоне катализатора на 37–33%, снижает степень разложения на 4–14% и увеличивает константу скорости при этом на 25,3–13,7%. Одной из причин зависимости константы скорости реакции от среднего времени контакта является влияние массо- и теплопереноса. Действительно, вычисленные константы по приведенному ранее уравнению включают допущения, что каждый элементарный газовый объем находится одинаковое время ( $\tau$ ) в зоне катализа при постоянной температуре, что невозможно при одинаковом массовом расходе, но разных температурах опыта; температурный градиент возможен вследствие локального охлаждения катализатора в месте контакта с серной кислотой, подаваемой на разложение.

Совместное рассмотрение теплопереноса и массопереноса представляется весьма сложным и не является в данном случае целью работы, в связи с этим нами были рассчитаны только числа Рейнольдса для характеристики гидродинамического режима. Расчет проводили с использованием фиктивной линейной скорости газовой смеси в свободном сечении реактора с учетом массового расхода, температуры, исходной концентрации кислоты, степени разложения. При условии полного разложения серного ангидрида до сернистого мольная масса газовой смеси, рассчитанная по формуле  $\mu = \sum_i^m r_i \mu_i$ , составляет 35,854 кг/кмоль, динамическая вязкость  $11,94 \cdot 10^{-6}$  Па·с, плотность  $1,6006$  кг/м<sup>3</sup>. При диаметре реактора  $24 \cdot 10^{-3}$  м и линейной скорости 0,042 м/с (расход SO<sub>3</sub> 0,0297 гмоль/мин)  $Re = 135,1$ , а для расхода 0,0462 гмоль/мин SO<sub>3</sub> линейная скорость составляет 0,056 м/с и число Рейнольдса соответственно - 180,2. Из приведенных результатов следует, что режим ламинарный.

Ввиду того, что используемый лабораторный реактор работал при низких числах Рейнольдса и незначительном изменении линейной скорости потока, следует предположить, что теплоотдача при вынужденном движении смеси газов мало зависела от массового расхода в изученном интервале объемной скорости потока. Процесс теплоотдачи в данном случае сводился к передаче теплоты от разогретого катализатора к капельной жидкости и далее по слою катализатора к газовой смеси теплопроводностью при непосредственном контакте с поверхностью катализатора и в виде лучистой энергии. Теплота в этом случае расходуется на нагревание и испарение кислоты, термическую диссоциацию кислоты на SO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O, нагревание реагентов и термическую диссоциацию триоксида серы. Стационарный процесс может быть осуществлен при равенстве теплоты, отдаваемой катализатором, и суммарного эндотермического теплового эффекта физических процессов и химических превращений.

Расчет термодинамических функций превращения серной кислоты и триоксида серы при высокой температуре выполнен в докторской диссертации Б.Е. Шенфельда [1], там же проведены сравнения с ранее выполнявшимися расчетами, приведенными в «Справочнике сернокислотчика» под редакцией К.М. Малина [14]. Ввиду некоторых расхождений в результатах расчетов мы посчитали целесообразным использовать данные Б.Е. Шенфельда. Так для температуры 1173 К изменение энтальпии реакции диссоциации серной кислоты составляет 84,376 кДж/моль, изменение энтальпии реакции диссоциации триоксида серы 96,962 кДж/моль. Остальные данные для расчета взяты из Справочника химика [15]: скрытая теплота парообразования серной кислоты 50,1 кДж/моль, то же для воды 2,259 кДж/моль, теплоемкость серной кислоты 0,14 кДж/моль·град, то же для воды 0,075 кДж/моль·град, теплоемкость SO<sub>3</sub> принята как теплоемкость смеси диоксида серы и кислорода в соотношении 2:1. При расходе 0,297 моль/мин SO<sub>3</sub> эквивалентное количество серной кислоты участвует в процессе, эквивалентное количество молей образуется SO<sub>2</sub>, 0,1485 молей кислорода и 0,141 моль воды. Секундный расход теплоты на нагревание серной кислоты ( $Q_s$ ) до температуры кипения (283,2°C) составит 268,99 Вт, то же на испарение серной кислоты  $Q_{si} = 53,27$  Вт, на диссоциацию серной кислоты  $Q_{sd} = 615,945$  Вт, на нагревание продуктов диссоциации

серной кислоты до 900°C  $Q_{dp} = 536,15$  Вт, на диссоциацию триоксида серы  $Q_{dm} = 479,962$  Вт. Суммарно затраты теплоты составят:  $Q_1 = Q_s + Q_{si} + Q_{sd} + Q_{dp} + Q_{dm} = 2154,317$  Вт.

Подводимая теплота при стационарном процессе должна быть равна  $Q_2 = \alpha \cdot F \cdot (t_2 - t_1)$ , где  $\alpha$  - коэффициент теплоотдачи от поверхности катализатора к капельной жидкости при нагреве кислоты и ее испарении, к газопаровой фазе при диссоциации кислоты, к газопаровой фазе при нагревании до температуры диссоциации триоксида серы и к газопаровой фазе при диссоциации триоксида.  $F$  - поверхность катализатора, м<sup>2</sup>. Поскольку характер теплообмена сложный, можно предположить, что происходит взаимно-перпендикулярное движение естественной и вынужденной конвекции. Интенсивность теплоотдачи от катализатора к реакционной среде в этом случае следует определять по критериальному уравнению, соответствующему вязкостно-гравитационному режиму [16].

$$Nu_{\text{жд}} = 0,15 Re_{\text{жд}}^{0,33} Pr_{\text{ж}}^{0,43} Gr_{\text{жд}}^{0,1} (Pr_{\text{ж}} / Pr_{\text{ст}})^{0,25}. \quad (4)$$

Коэффициент теплоотдачи определяется из выражения числа Нуссельта  $\alpha = \frac{Nu_{\text{ж}} \lambda}{d}$ ,

где  $\lambda = \frac{\sum y_i \lambda_i \mu_i^{1/3}}{\sum y_i \mu_i^{1/3}}$  - коэффициент теплопроводности реакционной смеси, Вт/мК;  $d$  - определяющий размер - эквивалентный диаметр транспортных пор катализатора, м. За эквивалентный диаметр можно принять удвоенный гидравлический радиус пор, который в свою очередь может быть определен из отношения пористости катализатора к удельной поверхности

$r_{\text{гидр}} = \varphi / S_{\text{уд}}$ ;  $S = \frac{6V(1-\varepsilon)}{d}$ . Удельная внутренняя поверхность частиц огарка размером 1 мм составляет 9,16 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>. Вся теплоотдающая поверхность определяется из выражения:  $F = S \cdot h \cdot S_{\text{уд}}$  и составляет 1242,54 м<sup>2</sup>. Критерий Прандтля  $Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda}$ , определенный для смеси газов при средней температуре между температурой кипения кислоты и температурой опыта, составил 0,7740 для 973К и 0,7737 для 1173 К. Критерий Рейнольдса  $Re = \frac{wd\rho}{\mu}$  для этих

же температур 138,5 и 127,3 соответственно, критерий Грасгоффа  $Gr = \beta \frac{gd^3 \rho^2}{\mu^2} \Delta t$  составляет 3,061·10<sup>4</sup> и 3,041·10<sup>4</sup>, число Нуссельта 1,92 и 1,87, коэффициенты теплоотдачи 4,16 и 4,53 Вт/м<sup>2</sup>К. Тепловой поток, передаваемый от огарка реакционной смеси, в первом случае составляет 2066,4 кВт, а во втором 3379,6 кВт. Сравнивая численные значения теплоты, необходимой на протекание процесса и передаваемой огарком с помощью конвекции, можно сделать вывод, что поддержание температуры реакционной смеси теплоотдачей от внутренней поверхности катализатора обеспечено, стационарность режима - тоже. Теплоотдача от наружной поверхности (5,652 м<sup>2</sup>) для частиц размером 1мм естественно значительно ниже, она составляет для 973 и 1173 К соответственно 4900 и 7896 Вт, что более, чем в два-три раза превышает потребляемую в процессе энергию.

Количество отдаваемой теплоты излучением определяли из уравнения

$$Q_{\text{л}} = \varepsilon c_0 \left[ \left( \frac{T_1}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_2}{100} \right)^4 \right] F, \quad (5)$$

где  $\varepsilon$  - приведенный коэффициент теплового излучения системы тел;  $c_0$  - излучательная способность абсолютно черного тела, Вт/м<sup>2</sup>К<sup>4</sup>.

При температуре опыта 700°C тепловой поток, передаваемый излучением от внутренней поверхности, составляет порядка 53 кВт, а при 900°C 128 кВт, а от внешней поверхности 0,46 кВт и 0,97 кВт соответственно. Как следует из расчетов, большая часть тепловой энергии передается за счет конвекции. Суммарный тепловой поток 5360 и 8866 Вт даже при низком коэффициенте конвективной теплоотдачи обеспечивает проведение процесса термораз-

ложения отработанной серной кислоты даже при значительно больших скоростях подачи кислоты.

Увеличение константы скорости разложения от температуры в изученном диапазоне многократно: в среднем от 15,8 до 125,5 мин<sup>-1</sup>. Приведенные результаты, экспериментальные и расчетные, свидетельствуют о возможности применения кинетического уравнения реакции первого порядка (уравнение Аррениуса  $\ln K = A/T + B$ ) для данного реактора.

Используя численные значения констант скорости разложения для различных температур, были вычислены значения  $A$  и  $B$ , построена зависимость  $\ln K$  от  $1/T$ , определена энергия активации ( $E_{\text{кат}}$ ), величина которой показывает, что процесс находится в диффузионной области. Если принять, что предэкспоненциальный множитель  $k_0$  каталитической реакции остается таким же, как и в некаталитической, то отношение констант каталитической реакции к некаталитической будет характеризовать ускорение процесса:  $A = k_{\text{окат}}/k_{\text{онекат}} = e^{\Delta E/RT}$ . В качестве меры активности катализатора принято применять разность скоростей химических реакций в присутствии катализатора ( $u_{\text{кат}}$ ) и без него ( $u$ ) с учетом доли объема реакционного пространства  $\phi_{\text{кат}}$ , занимаемого катализатором и недоступного для реагирующих веществ:  $A = u_{\text{кат}} - u(1 - \phi_{\text{кат}})$  [17]. Скорость каталитической реакции, отнесенная к единице объема зерна катализатора  $u'$ , зависит от скорости реакции  $u_s$ , отнесенной к единице поверхности катализатора ( $u_s$  называют удельной каталитической активностью), от поверхности  $S'_{\text{уд}}$  и ее доступности. Доступность характеризуют степенью использования внутренней поверхности  $\eta$ .

$$u' = u_s S'_{\text{уд}} \eta = u_{\text{кат}}. \quad (6)$$

Степень использования внутренней поверхности характеризуется модулем Тиле ( $\psi$ ): во внутридиффузионной области катализа  $\eta = 1/\psi$ .

$$\psi = L \left[ \frac{3(1 - \phi_{\text{св}})u_s}{\phi_{\text{св}}D_3 r C} \right]^{0,5}, \quad (7)$$

где  $L$  - расстояние от периферии до центра зерна, равное 0,5 мм;  $C$  - концентрация основного компонента у поверхности зерна катализатора, моль/м<sup>3</sup>;  $D_3$  - эффективный коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/час. Для бинарной смеси газов, состоящей из SO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O коэффициент молекулярной диффузии по Арнольду [17] рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{0,00837T^{5/2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P(v_A^{1/3} + v_B^{1/3})^2 (T + C_{A+B})}, \quad (8)$$

где  $M_A$  - молярная масса SO<sub>3</sub>, равная 80 г/моль;  $M_B$  - молярная масса H<sub>2</sub>O, равная 18 г/моль;  $P$  - общее давление, 0,1 МПа;  $v_A$  - молярный объем SO<sub>3</sub>, см<sup>3</sup>/моль;  $v_B$  - молярный объем H<sub>2</sub>O, см<sup>3</sup>/моль;  $C_{A+B}$  - константа Сезерленда:  $C_{A+B} = 1,47\phi(T'_A T'_B)^{0,5}$ , где  $T'_A$  - температура кипения

SO<sub>3</sub>,  $T'_B$  - температура кипения H<sub>2</sub>O;  $\phi = 8 \frac{(v_A v_B)^{0,5}}{v_A + v_B}$ . Константа Сезерленда равна 1268,8;

$\phi = 2,76$ ;  $v_A$  и  $v_B$ , рассчитанные по атомным диффузионным объемам с учетом структурных составляющих [18], соответственно равны 92 и 14,8 см<sup>3</sup>/моль; коэффициент молекулярной диффузии  $D$  при этом равен  $5,93 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с, а для температуры опыта 1173 К он составляет  $8,68 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с. Для пористости катализатора с размером частиц 1 мм 0,38 и удельной внутренней поверхности 9,16 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup> гидравлический радиус составит:  $r_{\text{гидр}} = 0,38 / 9,16 \cdot 10^4 = 0,041$  мкм = 41 нм, длина свободного пробега молекул диаметром 0,2 нм составляет примерно 10<sup>2</sup> нм. Таким образом, поры катализатора можно охарактеризовать как переходные, а область катализа как внутридиффузионную при практическом равенстве удвоенного радиуса пор длине свободного пробега молекул. Эффективный коэффициент диффузии  $D_3 = D(1 - e^{-2r/\lambda})$ , так как  $\lambda \approx 2r$ , где  $\lambda$  - длина свободного пробега молекул, а  $r$  - радиус пор.  $D_3 = 5,93 \cdot 10^{-6} (1 - e^{-82/100}) = 3,32 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с и  $D_3 = 4,86 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с для 973 и 1173 К соответственно, а модуль Тиле, рассчитанный по формуле

(7), составил 4,6 и 3,77. Таким образом, считается подтвержденным, что процесс для сферического катализатора протекает во внутридиффузионной области со степенью использования внутренней поверхности от 0,22 до 0,26, а скорость каталитического процесса, равная скорости отнесенной к единице объема катализатора, соответственно равна  $12,74 \cdot 10^3$  и  $15,24 \cdot 10^3$  моль/м<sup>3</sup> час.

Для сравнения кинетических характеристик терморазложения серной кислоты с использованием катализатора и без него были выполнены расчеты энергии активации обоих вариантов термолиза. С этой целью в реакторе с кварцевой насадкой, представляющей собой кварцевую трубку диаметром 30 мм и высотой 300 мм, осуществили термическое разложение серного ангидрида, полученного предварительным испарением серной кислоты различной концентрации, в области температур 973–1273 К. Константу скорости рассчитывали по уравнению 3. Результаты некаталитического процесса разложения SO<sub>3</sub> приведены в табл. 2.

Таблица 2

## Результаты термолиза серной кислоты

Т, К	1/T·10 <sup>3</sup>	степень разложения, %		Константа скорости, мин <sup>-1</sup>		ln K	
		некатал	катал	некатал	катал	некатал	катал
973	1,03	24,11	55,58	14,6	69,93	2,68	4,25
1073	0,93	37,50	59,27	27,9	86,15	3,33	4,47
1173	0,85	46,21	60,92	40,6	99,36	3,70	4,60
1273	0,79	47,51	62,37	45,9	113,21	3,83	4,73

Зависимость константы скорости от температуры для обоих процессов представили в Аррениусовских координатах. Определены энергии активации по уравнениям  $y = -4876,5x + 7,7739$  и  $y = -3261x + 7,3438$ , которые численно равны  $E_{\text{кат}} = 27111,9$  Дж/моль и  $E_{\text{некат}} = 40343,2$  Дж/моль.  $\Delta E = 40343,2 - 27111,9 = 13431,2$  Дж/моль. Таким образом, ускорение процесса термолиза обеспечено понижением энергетического барьера разложения SO<sub>3</sub> на SO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Каталитическая активность, определяемая как разность скоростей каталитической и некаталитической реакции при одинаковой текущей концентрации SO<sub>3</sub> в объеме, будет равна  $A = u_{\text{кат}} - u(1 - \phi_{\text{кат}})$ ,  $u_{\text{кат}} = K_{\text{кат}} \cdot C_0(1 - \alpha_{\text{кат}})$ ,  $u = K_{\text{некат}} \cdot C_0(1 - \alpha_{\text{некат}})$ ,  $A = 69,93 \cdot 136,8 \cdot (1 - 0,5558) - 14,6 \cdot 136,8 \cdot (1 - 0,2411) \cdot (1 - 0,62) = 4249,4 - 1515,7 \cdot (1 - 0,62) = 3673,4$  моль/м<sup>3</sup> мин = 220406,04 моль/м<sup>3</sup> час.

Механизм гетерогенного катализа окислительно-восстановительной реакции на пиритном огарке многостадийный: без учета диффузионных этапов на первой стадии идет активированная адсорбция SO<sub>3</sub> с образованием соединения Кат-О- SO<sub>2</sub>, на второй стадии под действием высокой температуры происходит отщепление SO<sub>2</sub> с образованием промежуточного соединения Кат-О-, следующая стадия – регенерация катализатора при взаимодействии соседних активных центров с освобождением молекулы кислорода.

## Библиографический список

1. Шенфельд, Б.Е. Научные основы переработки сернокислотных отходов, содержащих органические примеси: дисс. ... док. техн. наук. – Пермь: ППИ, 1990. – 399 с.
2. Каталитическое разложение сернокислотных отходов / В.М. Перфильев [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 1980. № 3. С. 31-32.
3. А.С.1010010 СССР, МКИ С 01 В 17/50. Способ получения сернистого ангидрида / В.М. Перфильев, Б.Т. Васильев, В.С. Суцев. – 3 с.
4. Перфильев, В.М. Термохимическое разложение отработанных серных кислот на катализаторе / В.М. Перфильев [и др.] // Химия и технология топлив и масел. 1985. № 7. С. 38–39.
5. А.С. 990647 СССР, МКИ С 01 В 17/58. Способ получения сернистого ангидрида из отработанной серной кислоты / А.А. Перетрутов [и др.]. – 3 с.
6. А.С.1096204 СССР, МКИ С 01 В 17/58. Способ получения сернистого ангидрида / А.А. Перетрутов [и др.] – 3 с.

7. Термолиз серной кислоты на неплатиновых катализаторах в термоэлектрохимическом цикле получения водорода / В.А. Таранушич [и др.] // Вопр. атом. науки и техн. Атомно-водородная энерг. и технол.-1982. №3 . С. 41–42.
8. **Масленников, Б.М.** Каталитический термолиз серной кислоты на неплатиновых катализаторах / Б.М. Масленников, Б.Т. Васильев, Н.В. Спиридонова // Вопр. атом. науки и техн. атомно-водородная энерг. и технол. 1981. №2 . С. 23–26.
9. А.С.1243811 СССР, МКИ 01 J 27/188. Катализатор для разложения серной кислоты / Б.Т. Васильев , В.Е. Сороко, В.Н Ковалев и др. – 2 с.
10. А.С.1404105 СССР, МКИ С 01 J 27/188. Катализатор для разложения серной кислоты / В.Н. Ковалев, Е.В.Иванова, А.Ф. Петропавловский и др. – 3с.
11. А.С.1467032 СССР, МКИ С 01 В 3/04. Катализатор для разложения серной кислоты / В.Н Ковалев, А.В. Форсов, А.Ф. Петропавловский и др. – 4 с.
12. А.С.1142161 СССР, МКИ В 01 J 23/74. Катализатор для термолиза серной кислоты / А.А. Перетрутов , П.П. Ким, Е.Н. Корнишина и др. –3 с.
13. **Перетрутов, А.А.** Физико-химические и механические свойства пиритного огарка как сырья для производства красного железо-окисного пигмента и отмывка его от соединений цинка и меди / А.А. Перетрутов [и др.] // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – Н. Новгород, 2010. № 1 (80). С. 236 - 242
14. Справочник сернокислотчика / под ред. К.М. Малина. – М.: - Химия. – 1971. – 744 с.
15. Справочник химика / под ред. В.П.Никольского. – М-Л.: Химия, 1965. Т. 3. С. 1005.
16. **Нащекин, В.В.** Техническая термодинамика и теплопередача / В.В. Нашекин. – М.: Высш. школа, 1980. – 469 с.
17. Технология катализаторов / И.П. Мухленов [и др.]; под ред. И.П. Мухленова. –2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1979. – 328 с.
18. **Рид, Р.** Свойства газов и жидкостей: справочное пособие: [пер с англ.] / Р. Рид, Дж. Праусниц, Г. Шервуд; под ред. В.Н. Соколова. – 3-е изд., перераб и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

*Дата поступления  
в редакцию 23.04.2011*

**A.A. Peretrutov, M.N. Chubenko, P.P. Kim**

### **UTILIZATION OF A PIRITE CINDER AS A CATALYST OF GETTING SULFUR DIOXIDE FROM SULFURIC WASTE ACID**

Thermolysis of sulphuric acid waste solutions on pyrite cinder has been investigated. Simultaneous heat and mass transfer in the reactor have been considered. The process is stated to take place in intradiffusion area. Kinetic characteristics such as: degree of decomposition, rate constants of non-catalytic and catalytic reactions, and catalytic activity have been defined.

*Key words:* waste sulphuric acid, thermolysis, catalytic decomposition, sulfurous anhydride and pyrite cinder.