

ОЧИСТКА SO₂ – СОДЕРЖАЩИХ ВЫБРОСОВ МЕЛАМИНО– ФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ СМОЛАМИ

Постникова И.Н.¹, Павлова И.В.¹, Егорова О.В.¹

¹ФГБОУ ВПО «Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева», Дзержинск, Россия (606026, г. Дзержинск, Нижегородской области, ул. Гайдара, 49), e-mail: 1924TNV@mail.ru

Объектом исследования является продукт конденсации меламина и формальдегида – меламиноформальдегидная смола. В результате экспериментов исследованы физико-химические свойства меламиноформальдегидной смолы, определены её адсорбционные свойства, оптимизирован состав. В статье приведены методы анализа, использованные в процессе исследования. Получены новые данные по растворимости сорбента в воде и водных растворах серной кислоты, показывающие преимущество меламиноформальдегидной смолы перед карбаминоформальдегидной. Получены новые данные о влиянии температур и содержания диоксида серы в исходном газе на адсорбционную емкость полимерного сорбента. На основе полученных экспериментальных данных разработан термостойкий полимерный сорбент, позволяющий эффективно извлекать из дымовых и отходящих газов диоксид серы. Полученные результаты составили основу для разработки технологии очистки различных газовых выбросов от диоксида серы.

Ключевые слова: адсорбция, меламиноформальдегидная смола, диоксид серы.

CLEANING OF SO₂-CONTAINING EMISSIONS BY MELAMINEFORMALDEHYDE RESIN

Postnikova I.N.¹, Pavlova I.V.¹, Egorova O.V.¹

¹Dzержinskopolytechnic institute (filiation) of theNizhny Novgorod state technicaluniversity named R.E. Alekseeva, Dzerzhinsk, Russia, (606026, Dzerzhinsk, Gaidarstreet, 49), e-mail: 1924TNV@mail.ru

The object of study is the condensation product of melamine and formaldehyde - melamine-formaldehyde resin. The experiments investigated the physicochemical properties of resin, its composition is optimized. The paper presents the methods of analysis used in the research process. The new data on the solubility of the sorbent in water and aqueous sulfuric acid solutions, showing the advantage of urea-melamine-formaldehyde resin before. New data on the effect of temperature and the content of sulfur dioxide in the feed gas to the adsorption capacity of the polymer sorbent. On the basis of the experimental data developed heat-resistant polymeric sorbent that effectively removing from flue and exhaust gases, sulfur dioxide. The results formed the basis for the development of treatment technology of various gases from sulfur dioxide.

Key words: adsorption, melamineformaldehyde resin, sulfur dioxide.

Введение. Диоксид серы представляет собой наиболее многотоннажный из токсичных поллютантов, подлежащих обезвреживанию. В настоящее время SO₂ является загрязнителем номер один при общей его эмиссии $0,15 \cdot 10^3$ т/год. Он образуется в процессе сгорания серосодержащих ископаемых видов топлива, а также при переработке сернистых руд [1]. Значительную массу диоксида серы содержат газы сжигания мазута и угля в энергетических и технологических установках.

Массовый характер загрязнения атмосферы в различных регионах предопределил важность разработки эффективных методов снижения выбросов диоксида серы. Одним из направлений снижения SO₂ – содержащих выбросов является использование сырья с малым серосодержанием. Однако не во всех случаях возможно использовать бессернистое или малосернистое сырье или топливо. Поэтому в мировой энергетике применяют десульфуриза-

цию топлива. Известен и частично внедрен в промышленную практику процесс поглощения SO₂ известью и суспензией известняка [4]. Однако полномасштабное внедрение такого процесса ведет к образованию низкокачественного гипса, применение которого затруднено. Более прогрессивным решением представляется рекуперативная очистка, сопряженная с поглощением SO₂ в виде концентрированного газового потока или с непосредственной его переработкой на серу и серную кислоту. Для улавливания низкоконцентрированного диоксида серы используют абсорбционные методы. Общими недостатками этих процессов являются большие объемы циркулирующих абсорбентов и необходимость тщательной очистки десорбированных газов от паров абсорбента, что создает большие трудности при использовании любых неводных растворителей.

Несомненно, что выбор того или иного метода зависит от местных технико-экономических условий, масштабов производства, содержания диоксида серы в газах, условий сбыта побочных продуктов процесса. Несмотря на многообразие существующих методов по утилизации SO₂, трудно отдать предпочтение какому-либо методу. Тем не менее мы остановились на традиционном – адсорбционном методе очистки.

Цель исследования: разработка промышленно пригодного сорбента для очистки от диоксида серы больших объемов отходящих и дымовых газов.

Материал и методы исследования. Исследование адсорбции диоксида серы из газовых смесей проводили на модельных смесях. Исходный диоксид серы получали разложением сульфита натрия серной кислотой. Полученный газ собирали в газометр, предварительно наполненный водой со слоем масла, исключающего растворение SO₂ в затворной жидкости, и разбавляли воздухом до требуемой концентрации. Содержание диоксида серы проводили йодометрическим [2] или хроматографическим [5] методами. Анализ на диоксид серы в жидкой фазе проводили спектрофотометрически. Изучение физико-химических свойств смолы проводили по стандартным методикам, например, плотность определяли пикнометрическим методом по известной методике [3].

Плотность пробы ρ вычисляли с точностью до 0,001 по формуле:

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_{\text{в}} \cdot 1000}{m_{\text{в}} - (m_2 - m_1)},$$

где m – масса пробы, г; $m_{\text{в}}$ – масса воды в пикнометре, г; m_1 – масса пикнометра с пробой, г; m_2 – масса пикнометра с пробой и водой, г; $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды при температуре опыта, кг/м³.

За значение плотности принимали среднее арифметическое из четырех-пяти определений.

Результаты исследования и их обсуждение. В лабораторных условиях были изучены смолы, представляющие термореактивные олигомеры путем поликонденсации меламина с формальдегидом. Образцы меламиноформальдегидной смолы имели разное мольное соотношение меламина: формальдегид (далее М: Ф), равное 1: 2, 1: 3, 1: 4, 1: 5, 1: 6, и отличались различным содержанием азота. Для опытов отбирали фракцию 2–4 мм. В ходе исследований были изучены важные свойства сорбента, такие как угол естественного откоса, насыпная масса, плотность (таблица 1), пористость слоя, суммарный объем пор, статическая прочность гранул. При анализе полученных данных было выявлено, что наилучшими физическими и механическими свойствами обладают две смолы с М : Ф, равным 1 : 5 и 1 : 6.

Таблица 1. Плотность меламиноформальдегидной смолы различного состава

Мольное соотношение меламина к формальдегиду, М : Ф	Плотность смолы, кг/м ³			
	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С
1:2	1539	1456	1402	1371
1:3	1588	1533	1509	1467
1:4	1217	1170	1114	1076
1:6	1317	1313	1300	1280

Из таблицы 1 видно, что минимальной плотностью обладает смола с М : Ф = 1 : 4. С увеличением температуры, плотность смолы уменьшается в среднем на 2-4% на каждые 10 °С. С ростом числа циклов наблюдается также уменьшение плотности, что объясняется, по-видимому, изменением структуры смолы при регенерации.

Для оценки устойчивости меламиноформальдегидной смолы к воздействию воды были проведены исследования её растворимости в воде и водных растворах кислот. Опыты проводились на лабораторной установке, представляющей собой цилиндрический стеклянный сосуд, снабженный мешалкой с гидрозатвором, термометром и обратным холодильником. 150–200 мл воды или раствора кислоты заливали в этот сосуд и помещали его в термостат до достижения заданной температуры. После достижения температуры опыта систему выдерживали еще 20-30 минут и небольшими порциями вносили навески адсорбента. Далее систему выдерживали еще в течение 3 часов и отбирали пробу жидкой фазы на анализ. Оставшуюся твердую фазу отфильтровывали, высушивали и определяли изменение веса, как видно из таблицы 2.

Таблица 2. Растворимость меламиноформальдегидной смолы в воде и водных растворах кислот

Растворитель	Концентрация раствора, %	Меламин : формальдегид	Количество растворившегося образца в граммах на 100 г растворителя при темпера-
--------------	--------------------------	------------------------	---

			температура, °С					
			30	60	70	80	90	100
Вода	-	1:5	-	-	-	-	0,002	0,0027
Вода	-	1:6	-	-	-	-	-	0,0024
Сернистая кислота	0,1	1:5	0,0088	0,0126	-	-	-	-
	0,2		0,0087	0,0124	-	-	-	-
	0,3		0,0084	0,0120	-	-	-	-
	0,5		0,0081	0,0115	-	-	-	-
	0,7		0,0080	0,0114	-	-	-	-
	1,0		0,0078	0,0112	-	-	-	-
	3,0		0,0075	0,0110	-	-	-	-
Сернистая кислота	0,1	1:6	0,0082	0,0118	-	-	-	-
	0,2		0,0080	0,0114	-	-	-	-
	0,3		0,0077	0,0110	-	-	-	-
	0,5		0,0075	0,0107	-	-	-	-
	0,7		0,0072	0,0103	-	-	-	-
	1,0		0,0069	0,0099	-	-	-	-
	3,0		0,0067	0,0096	-	-	-	-
Серная кислота	0,01	1:5	0,030	0,035	0,046	0,053	0,059	0,068
	0,05		0,032	0,038	0,049	0,055	0,061	0,072
	0,10		0,035	0,041	0,052	0,058	0,064	0,075
	0,50		0,038	0,043	0,055	0,050	0,066	0,077
Серная кислота	0,01	1:6	0,025	0,030	0,042	0,051	0,063	0,066
	0,05		0,026	0,033	0,045	0,054	0,065	0,068
	0,10		0,029	0,036	0,048	0,057	0,068	0,072
	0,50		0,031	0,041	0,051	0,059	0,071	0,075

В ходе экспериментов были изучены две меламиноформальдегидные смолы с М : Ф равным 1 : 5 и 1 : 6. Растворимость этих образцов смолы изучали в воде, слабых растворах серной и сернистой кислот, которую готовили насыщением воды газообразным сернистым ангидридом. Как видно из данных таблицы 2, в воде образцы меламиноформальдегидной смолы практически не растворяются. Незначительное растворение наблюдается в горячей воде, при температуре 90-100 °С. В среднем растворимость составила 0,002-0,0024 г в 100 г воды. Полимер на основе меламина достаточно устойчив и к воздействию сернистой кислоты, растворимость в которой составила при 30 °С 0,0067-0,0088 г на 100 г растворителя. В разбавленных водных растворах серной кислоты также наблюдается незначительная растворимость изучаемых образцов.

Из сравнительной оценки растворимости смолы с различным соотношением компонентов М : Ф, равным 1 : 5 и 1 : 6, в растворах сернистой и серной кислот следует, что менее растворимой является смола с М : Ф=1 : 6. Так, количество растворившегося образца в 0,1%-ном растворе сернистой кислоты для смолы 1 : 6 при 30 °С соответствует 0,0082 г на 100 г растворителя, а для 1 : 5 – 0,0088 г на 100 г растворителя. Для 0,1%-ного раствора серной

кислоты соответственно 0,029 г и 0,035 г на 100 г растворителя. Это можно объяснить тем, что при увеличении доли формальдегида в смоле образуется полимер с более плотной упаковкой молекул, что отражается на растворимости.

Таким образом, исследования по растворимости показали незначительную растворимость изученных смол в растворах серной кислоты, еще меньшую – в растворах сернистой кислоты и практическую нерастворимость в воде.

Сопоставление данных по растворимости меламинаформальдегидной смолы с карбамидоформальдегидной говорит о некотором преимуществе полимеров на основе меламина. Растворимость МФС почти на порядок меньше, чем КФС. Большая стойкость к воде и кислотам полимеров на основе меламина обусловлена, по-видимому, отсутствием в меламина полярного кислородного атома мочевины и наличием в структуре меламиновых смол большего количества поперечных связей, чем в структуре карбамидных смол.

Процесс адсорбции диоксида серы изучали на специальной установке. Температуру адсорбции варьировали от 25 до 60 °С. На разбавленных газах адсорбционную емкость смолы определяли динамическим методом. На газах с большим содержанием диоксида серы – статическим методом. Выбор температурного режима обусловлен возможными условиями эксплуатации сорбента при очистке газов, прошедших мокрое золоудаление. В таблице 3 приведены данные по достигнутому насыщению за 5-10 мин. сорбентов различного состава.

Таблица 3. Насыщение образцов меламинаформальдегидной смолы диоксидом серы для 0,1%-ного газа при различных температурах

Отношение М:Ф	Насыщение полимеров, мг/г					
	20°С	30°С	50°С	60°С	80°С	130°С
1:2	2,1	1,0	3,1	5,4	2,6	0,9
1:4	4,2	2,7	4,3	11,8	7,5	3,7
1:5	4,1	3,2	6,3	12,6	10,3	4,2
1:6	5,7	4,5	7,3	13,2	10,7	4,8
меламин	6,4	7,2	10,3	25,2	12,4	8,7

Как видно из таблицы 3, для газа, содержащего 0,1% диоксида серы по объему, насыщение сорбента диоксидом серы, в области далекой от равновесия, растет с ростом температуры до 60 °С, вероятно, вследствие ускорения химического взаимодействия сорбента с улавливаемым компонентом. С дальнейшим повышением температуры насыщение падает в связи с приближением достигаемого насыщения к равновесным значениям емкости. Из числа испытанных масс наибольшее насыщение достигнуто в опытах со смолой с отношением М : Ф = 1:6. С уменьшением доли кроссагента (формальдегида) в полимере насыщение меламинаформальдегидной смолы падает до минимума при М : Ф = 1:2. С дальнейшим увеличением М : Ф насыщение возрастает до значений, характерных для сорбции диоксида серы чистым меламином.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что меламиноформальдегидная смола является хорошим адсорбентом для поглощения диоксида серы. Предлагается технологическая схема установки извлечения SO_2 из отходящих газов с получением диоксида серы в концентрированном виде. Основным элементом ее являются четыре реактора, попеременно работающие в режимах: адсорбции SO_2 из дымовых газов; адсорбции SO_2 из газов, полученных при отдувке инертных из реактора перед его постановкой на десорбцию; отдувки инертных частью десорбированного газа; десорбции ранее адсорбированного диоксида серы.

Выводы. Разработана адсорбционная масса на основе меламина и формальдегида, отличающаяся от однотипной карбамидоформальдегидной смолы большей адсорбционной емкостью и стабильностью при эксплуатации. Выявлено, что наилучшими физическими свойствами и большей сорбционной емкостью обладает смола с соотношением меламина к формальдегиду $M : \Phi = 1:6$. Выполнены исследования динамики процесса адсорбции SO_2 и его десорбции, разработана принципиальная технологическая схема выделения диоксида серы из отходящих газов.

Список литературы

1. Буторина М.В., Воробьев П.В., Дмитриева А.П. Инженерная экология и экологический менеджмент. – М. : Логос, 2002. – 528 с.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. В 2-х частях. – М. : Химия, 1976. - Ч. 2. – 480 с.
3. Плаченков Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. – Л. : Химия, 1988. – 176 с.
4. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. – Калуга : Издательство Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.
5. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. Аналитическая хроматография. – М. : Химия, 1993. – 464 с.

Рецензенты:

Ильин А.П., д.т.н., профессор, зав. кафедрой ТНВ ГОУВПО «ИГХТУ», г. Иваново.

Сидягин А.А., д.т.н., профессор кафедры МАХПП ГОУВПО «НГТУ», г. Дзержинск.