

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ ТВЁРДЫХ ОСАДКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ МЕЛАМИНА

Романова Г.А.¹, Кондрашова Ю.Э.¹

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

В результате ранее проведённых исследований изучено влияние подвижности суспензии, объёмного расхода газа, температурного режима процессов абсорбции диоксида серы водной суспензией меламина. В настоящей работе показано влияние примесей в отходящих газах ТЭЦ, одновременно присутствующих с диоксидом серы, на процесс регенерации твёрдых осадков, получаемых фильтрацией раствора, полученного после очистки технологических газов водной суспензией меламина; изучены дериватограммы полученных образцов осадка, составлены материальные балансы опытов и определены потери массы образцов в зависимости от температуры разложения и состава осадков, показано влияние на химический состав полученных образцов температуры абсорбции, состава исходных газов и вида газа носителя. Рассчитаны степени абсорбции диоксида серы, десорбции полученных образцов, окисления диоксида серы до сульфата меламина. Выполнены аналитические методы определения состава газовой фазы.

Ключевые слова: Абсорбция, Десорбция, Меламин, Диоксид серы.

INVESTIGATION OF THE REGENERATION PROCESS OF SOLID PRECIPITATION DERIVED FROM MELAMINE SOLUTION

Romanova G.A.¹, Kondrashova Y.E.¹

¹ *"Dzerzhinsky Polytechnic Institute (branch) of the Nizhny Novgorod State Technical University. R.E. Alexeyev", Dzerzhinsk, Russia (606026 , Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region, street Gaidar, 49), e-mail: 1924TNV@mail.ru*

As a result of earlier conducted researches influence of mobility of suspension, a volume consumption of gas, a temperature mode of processes of absorption of dioxide of sulfur is studied by water suspension of melamine. In the real work influence of impurity in flue gases of the combined heat and power plants which are at the same time present with dioxide of sulfur, on process of regeneration of the firm precipitation received by a filtration of solution, received after purification of technological gases by water suspension of melamine is shown; are studied derivatograms the received samples of a deposit, material balances of experiences are made and losses of weight of samples depending on temperature of decomposition and structure of a precipitation are defined, influence on a chemical composition of the received samples of temperature of absorption, composition of initial gases and a type of gas of the carrier is shown. Extents of absorption of dioxide of sulfur, desorption of the received samples, oxidations of dioxide of sulfur to melamine sulfate are calculated. Analytical methods of definition of structure of a gas phase are executed.

Keywords: absorption, desorption, melamine, sulfur dioxide.

Введение. Основными источниками отходящих газов, содержащих сернистый ангидрид, являются топливно-энергетические установки, на которых сжигаются серосодержащие угли. От режима работы установок и применяемого сырья зависит состав отходящего газа по серосодержащим соединениям, содержание которых в газах колеблется в пересчёте на SO₂ от 0,5 до 5,0%(об). Кроме того, данные отходящие газы содержат в своём составе: кислород до 5%(об), диоксид углерода до 10 %(об), оксид азота до 0,05%(об). Одним из простых широко применяемых в промышленности методов очистки дымовых газов от диоксида серы является абсорбция его водной суспензией извести или известняка [4]. К недостаткам данного способа относят невысокую степень очистки газа от диоксида серы и трудности с

регенерацией твёрдого осадка сульфата кальция полученного после абсорбции, а также большой расход исходного реагента. Более эффективной считается очистка дымовых газов от диоксида серы с помощью органических аминов. Технология очистки дымовых газов от диоксида серы, основанная на контактировании газа, содержащего диоксид серы с водной суспензией меламина описана в работе [2,3]. К преимуществам этого процесса относится высокая эффективность процесса очистки газа от диоксида серы, достигаемая 95% , простая регенерация абсорбента, не требующая больших энергетических затрат.

Цель исследования: Снижение энергетических затрат на стадии регенерации сорбента в процессе разработки промышленно пригодного сорбента для очистки от диоксида серы отходящих и дымовых газов .

Материал и методы исследования. Исследование абсорбции диоксида серы из газовых смесей проводили на искусственно приготовленных смесях. Содержание диоксида серы, примесей в исходном и отходящем газе проводили йодометрическим и хроматографическим методами [1]. Анализ на диоксид серы в жидкой фазе проводили спектрофотометрически. Опыты проведены в барботажном режиме в аппарате, представляющем собой стеклянную колонку диаметром 20 мм со впаянной в нижнюю часть пористой перегородкой (фильтр Шотта №1) при температуре $20^{\circ}\text{C} \pm 80^{\circ}\text{C}$, расходе газа $0.4 \div 1$ л/мин при соотношении твердое: жидкое в водной суспензии меламина, равном 1:10.

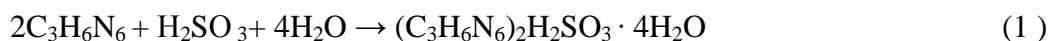
После окончания опыта, суспензию отфильтровывали и анализировали жидкую и твердую фазу на содержание диоксида серы общепринятыми методиками [1]. Степень очистки (α)

газа от диоксида серы рассчитывали по формуле: $\alpha\% = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{нач}}} \cdot 100\%$, где $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{кон}}$ – концентрации SO_2 в исходном и конечном газе (% масс.). Степень окисления диоксида серы

в сульфат (β) определяли: $\beta(\%) = \frac{q}{m} \cdot 100\%$, где q – масса диоксида серы, окисленного до сульфата меламина, определяемая как: $q = m - (n_1 + n_2)$, где m – масса диоксида серы, поглощённая суспензией меламина (по разности содержания в газе до и после опыта); n_1, n_2 – масса диоксида серы определяемая в твёрдой и жидкой фазе.

Десорбцию диоксида серы из твердой фазы осуществляли нагреванием осадка до 200°C . Выделенный диоксид серы определяли хроматографически. Степень десорбции в проведенных опытах (γ) определяли: $\gamma = \frac{G_1}{G_2} \cdot 100\%$, где G_1 – масса диоксида серы, выделившаяся при нагревании (g); G_2 – масса диоксида серы, поглощенная твердой фазой (g).

Результаты исследования и их обсуждение. Очистка дымовых газов от соединений серы может быть осуществлена водной суспензией меламина по следующей реакции[5]:



Чистый меламина имеет химическую формулу $C_3H_6N_6$, представляет бесцветные кристаллы с температурой плавления $354^{\circ}C$. Аминогруппы придают меламину основные свойства. Растворимость в воде невысока и составляет 0,3г/100г воды при температуре $20^{\circ}C$. Продуктом реакции(1) является сульфит меламина, который слабо растворяется в воде и окрашивает суспензию в бело-серый цвет.

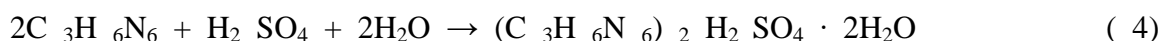
Примеси, присутствующие в газах совместно с диоксидом серы, будут влиять и на величину степени абсорбции его суспензией меламина, на химический состав получаемого осадка и его физические свойства. Одновременно в дымовых газах могут присутствовать: $CO, CO_2, H_2O, SO_2, SO_3, O_2, NO_x$, поэтому в растворе протекают процессы окисления сульфита до сульфата меламина. Проведены исследования по влиянию объемной доли кислорода, углеродсодержащих газов, оксидов азота разной степени окисленности на степень выделения SO_2 из твердых осадков. Данные по влиянию кислорода, температуры опыта на десорбцию диоксида серы из твердого осадка представлены в таблице 1. Объемная доля серы в газе в пересчете на SO_2 составляла $0.05\% \div 1\%$ (об).

Таблица 1. Влияние кислорода и температуры исследования на величину десорбции SO_2

Температура $^{\circ}C$	Объемная доля кислорода в газе, %	Массовая доля SO_2 , %			Мольное отношение меламина: SO_2	Степень, %	
		твердая фаза	степень окисления, %	фильтрат		Десорбции SO_2	Очистки SO_2
20	0	14,2	0	0,01	2,3	97	94
	5	14,1	4,0	0,66	2,5	94	92
	10	13,0	10,0	0,40	2,9	87	90
	15	11,2	20,0	0,36	3,2	77	91
50	0	14,2	0	0,88	2,3	96	94
	5	13,9	5,0	0,71	2,5	92	92
	10	13,4	14,0	0,52	2,9	83	90
	15	13,1	22,0	0,38	3,2	72	89
80	0	13,8	0	1,20	2,5	95	92
	5	13,7	7,0	0,80	2,6	88	89
	10	13,2	18,0	0,70	2,9	78	87
	15	13,0	23,0	0,70	3,2	71	87

Как видно из данных таблицы 1, с увеличением объемной доли кислорода в газе до 15 % (об) и температуры опыта с $20^{\circ}C$ до $80^{\circ}C$ степень десорбции диоксида серы снижается в среднем на $20\% \div 24\%$ по сравнению с газом, не содержащим кислорода. Степень очистки газа от диоксида серы суспензией меламина снижается незначительно примерно на $3\% \div 5\%$

при увеличении температуры от 20⁰С до 80⁰С, что связано с уменьшением времени контактирования газа с сорбентом при больших объемах газовой смеси. С увеличением объемной доли кислорода в газовой фазе возрастает степень окисления диоксида серы до триоксида, который далее поглощается суспензией меламина в виде сульфата меламина, по реакциям:



При этом с увеличением концентрации кислорода в газе от 5 % до 15 % (об) и температуры суспензии от 20⁰С до 80⁰С наблюдается резкое снижение степени десорбции ввиду невозможности разложения сульфатов меламина в условиях регенерации суспензии. Увеличение температуры опыта от 50⁰С до 80⁰С при содержании в газе 15 % (об) кислорода мало сказывается на скорости окисления диоксида серы до сульфата меламина, что говорит о том, что в данных условиях процесс абсорбции в целом определяется выработкой меламина из суспензии. Снижение степени десорбции при этом по сравнению с газом в отсутствие кислорода составляет равную величину 24%.

Результаты исследования по влиянию оксидов азота разной степени окисленности, содержащихся в исходном газе совместно с диоксидом серы на состав получаемого осадка, представленные в таблице 2 показали, что наличие оксида азота в газах в количестве 0.05%-1.5% об способствует небольшому снижению степени окисленности диоксида серы до триоксида с последующим превращением его в сульфат меламина за счет вероятного окисления оксида азота (II) в оксид азота (IV). Степень десорбции диоксида серы из твердой фазы суспензии, полученной в результате абсорбции газа, содержащего оксиды азота увеличивается на 3 %. При увеличении объемной доли оксида азота в исходном газе в виде NO_x от 0.05% до 1,5% (об) в присутствии 5% (об) O₂ снижается доля сульфата меламина в осадке и степень окисления диоксида серы до сульфата меламина с 3,21% (масс) до 2,1% (масс) и степень десорбции диоксида серы возрастает от 94% до 97% при температуре 20⁰С и расходе газа 0,4 л/мин. Степень очистки газа от SO₂ в данной серии опытов оставалась неизменной на уровне 92%-94% и незначительное повышение степени очистки связано с увеличением мольного отношения меламина: SO₂ в суспензии меламина.

Из опытов по влиянию объемной доли диоксида углерода в исходном газе, в присутствии 5% (об) кислорода, как видно из данных табл.2, установлено, что с возрастанием объемной доли диоксида углерода с 0,8 % (об) до 10 % (об) в газовой фазе степень десорбции осадка до SO₂ снижалась на 5%, степень очистки снижалась на 4% по сравнению с газом в отсутствие диоксида углерода, что может быть связано с образованием карбонатов, и

взаимодействием их с суспензий меламина. Содержание сульфитов меламина при этом в твёрдой фазе снижается с 14,3%(масс) SO₂ до 13,5%(масс) SO₂. Содержание SO₂, определённого по разности между поглощённым SO₂ и содержащимся в жидкой и твёрдой фазе, по материальному балансу возрастает с 1,1% до 9,3%,(масс), что может быть связано с побочными реакциями образования карбонатов меламина.

Таблица 2 .Результаты исследования по влиянию NO_x , CO₂ в исходном газе на показатели образования и разложения твёрдых осадков при температуре 20⁰С, расходе газа 0,4л/мин, в присутствии 5 % O₂

Объём-ная доля NO _x , % в газе	Объём-ная доля CO ₂ , % в газе	Массовая доля, SO ₂ . %			Мольное отношение меламина: SO ₂ .	Степень,%	
		твёрдая фаза	степень окисления, %	Фильтрат		Десорбции	Очистки
0	–	14,1	4,02	0,7	2,5	94	92
0,05	–	14,1	3,21	0,96	2,5	94	93
1,0	–	14,2	2,82	0,92	2,6	95	94
1,5	–	14,3	2,10	1,03	2,6	97	94
–	0,8	14,3	1,10	0,83	2,5	94	94
–	3,5	14,1	0,34	0,82	2,5	94	93
–	7,0	13,7	5,33	0,61	2,6	90	90
–	10,0	13,5	9,30	0,52	2,6	89	88

Как показали результаты термогравиметрического анализа образцов твердой фазы сульфита и сульфата меламина после опыта, представленные на рис.1 со скоростью нагрева 3⁰С /мин, отгонка диоксида серы может быть осуществлена с гораздо с меньшими энергетическими затратами.

Выделение диоксида серы в газовую фазу протекает совместно с кристаллизационной водой при температуре уже 75⁰С и заканчивается при температуре 124⁰С ÷150 °С. При температуре 261⁰С подвергается распаду регенерированный меламина. Уменьшение массы образца в проведенных опытах в среде воздуха составило 25 % масс при температуре 75÷150⁰С. Дериватограмма образца чистого меламина показала что начиная с температуры 260⁰С и заканчивая температурой 340⁰С убыль массы составила 95 % то есть достигается практически полное разложение образца. Разложение сульфатов меламина возможно лишь при температуре выше 500⁰С, тогда как десорбция твёрдого осадка до диоксида серы осуществляется при температуре до 200 °С

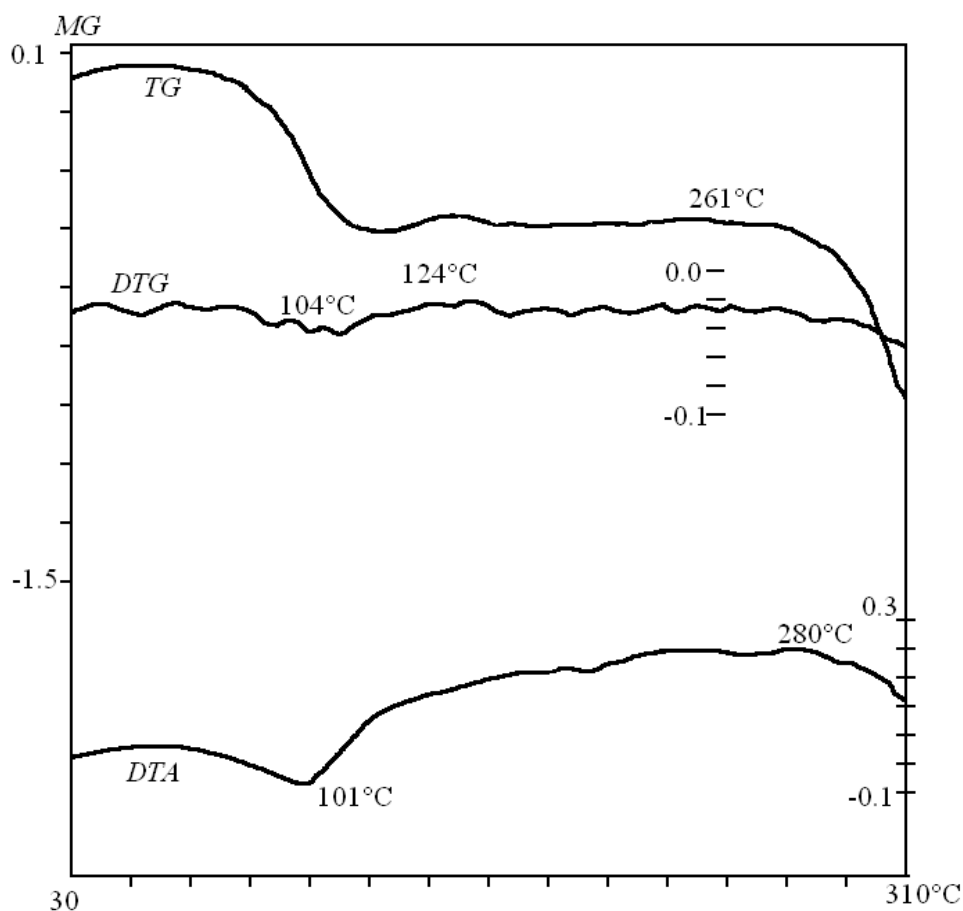


Рис.1. Дериватограмма твёрдого образца, полученного абсорбцией SO_2 из газа суспензией меламина в присутствии кислорода.

Таким образом, исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. При наличии кислорода в реальных газах ТЭЦ до 5% следует ожидать при температуре 20°C преимущественное образование в осадке сульфита меламина и величину степени десорбции диоксида серы на уровне 94% ÷ 95%.
2. Наличие в газах диоксида углерода до 10% (об) и оксида азота разной степени окисленности до 1,5% (об) не ухудшит технологический режим процесса. Степень очистки и десорбции диоксида серы остаётся довольно высокой на уровне 88% ÷ 89% соответственно при содержании в газе максимальных количеств примесей диоксида углерода и 94% ÷ 97% при содержании в газе 1.5% (об) оксидов азота.
3. Как показали результаты дериватографического исследования, возможно проведение процесса десорбции SO_2 с меньшими энергетическими затратами при температуре до 150°C .
4. Для достижения полной регенерации осадков сульфита и сульфата меламина возможно, как предлагают авторы работы [5], введение на стадии регенерации к осадкам водного раствора аммиака, в результате чего будет образовываться побочный продукт, сульфат

аммония, используемый в качестве удобрения. Кроме того, вместо водного раствора аммиака возможно, по-видимому, использование отходящих газов аммиачного производства и сточных вод производства сульфата аммония, что будет являться предметом дальнейшего изучения данного процесса.

Список литературы

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии. В 2-х частях. – М. : Химия, 1976. - Ч. 2. – 480с.
2. Постникова И.Н., Павлова И.В., Егорова О.В. Очистка SO₂ – содержащих выбросов меламино–формальдегидными смолами // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3.
3. Постникова И.Н., Ксандров Н.В., Никандров И.С., Романова Г.А. Сорбция диоксида серы меламином // Известия Высших Учебных Заведений. Химия и химическая технология. – 1993. –т.36, №6 –67-69с.
4. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.
5. Marciniak J., Gierej M., Urbanek A. Metoda usuwania SO₂ z gazow odlotowych fabryk kwasu siarkowego// Chemik–1989.– vol.17 ,№1-2–s.16-18 .

Рецензенты:

Никандров И.С. д.т.н., профессор кафедры АМТ ГОУВПО «НГТУ», г. Дзержинск

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