

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ ИЗ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ МЕЛАМИНОМ

Постникова И.Н., Павлова И.В., Марова В.С.

ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева», Дзержинск, Россия (606026, Дзержинск, Нижегородская область, ул. Гайдара, 49), e-mail: 1924TNV@mail.ru

Объектом исследования является твердый меламин или 2, 4, 6 – триамино, – 1, 3, 5 – триазин, позволяющий извлекать диоксид серы из отходящих газов энергетических и технологических установок. В результате экспериментов исследованы различные виды сорбентов и определена их поглотительная емкость, сделан вывод о том, что наибольшую емкость имеет твердый меламин. В статье приведены новые данные по сорбции диоксида серы меламином, представлены поглотительные емкости амина при различных условиях сорбции SO₂, приведена зависимость степени десорбции SO₂ от температуры, оптимизирована температура десорбции. Также проведены опыты с целью определения термической устойчивости меламин, показывающие его стабильность в температурном интервале 200–210 °С. Полученные результаты могут быть использованы при проектировании установки по обезвреживанию диоксида серы из различных газовых выбросов, загрязненных этим компонентом.

Ключевые слова: меламин, сорбция, десорбция, диоксид серы, поглотительная емкость.

EXTRACTION OF DIOXIDE OF SULFUR BY MELAMINE FROM FLUE GASES

Postnikova I.N., Pavlova I.V., Marova V.S.

Nizhny Novgorod state technical university named R.E. Alekseeva, Dzerzhinsk, Russia, (606026, Nizhny Novgorod region, Dzerzhinsk, Gaidarstreet, 49), e-mail: 1924TNV@mail.ru

Object of research is the solid melamine or 2, 4, 6 – triamino, – 1, 3, 5 – triazine, allowing to extract the sulfur dioxide from the flue gases of power and technological installations. As a result of experiments studied different types of sorbents and defined their absorption capacity, the conclusion is drawn that the greatest capacity has solid melamine. In article are provided the new data on sorption of dioxide of sulfur by melamine, presents the absorption capacity of amin in various conditions of sorption of SO₂, is given the degree of desorption of SO₂ from temperature, is optimized the temperature of desorption. Also are made experiments for determination of thermal stability of melamine which show its stability in a temperature interval 200 - 210°C. The received results can be used at developing installation on neutralization of dioxide of sulfur from various gas emissions, which are polluted by this component.

Keywords: melamine, sorption, desorption, sulfur dioxide, absorption capacity.

В настоящее время одной из наиболее экологических проблем промышленных центров является защита воздушного бассейна от токсичных примесей, выбрасываемых энергетическими и промышленными установками. К числу таких примесей относятся оксиды азота и серы, являющиеся основными загрязнителями атмосферы [1].

Один из возможных путей проведения очистки низко концентрированных кислых газов, содержащих оксид серы (IV), является вовлечение в процесс высокоэффективных поглотителей и реагентов.

Нами исследовался процесс адсорбции кислых компонентов из моделей газовых смесей рядом сорбентов, как видно из таблицы 1, в том числе 2, 4, 6 – триамино, – 1, 3, 5 – триазином или меламином.

Таблица 1

Адсорбционная емкость исследуемых образцов по диоксиду серы при температуре 25°C и содержании SO₂ в исходной смеси 2 % (об.)

Сорбент	Поглотительная емкость за 40 мин., г/г образца
1. Меламин	0,06
2. Цианурат меламина	0,04
3. Циануровая кислота	0,03
4. Ортофосфат меламина	0,02
5. Мелем	0,04
6. Ортофосфат карбамида	0,01
7. 50 % меламина + 50 % мелема	0,05

Из таблицы 1 видно, что наилучшим сорбентом является сам меламин. Он представляет собой кристаллы моноклинной призмы. Температура плавления его составляет 364 °С, молекулярная масса – 126,13 г/моль; плотность – 1,571 г/см³; $\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}} = 1976,2$ КДж/моль; $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} = 64,3$ КДж/моль; не растворяется в органических растворителях, плохо растворим в жидком аммиаке, растворим в воде (0,5 % по массе при 20 °С и около 4 % при 90 °С). Меламин – основание. Количественно меламин определяют весовым способом или спектрофотометрическим методом в слабокислой среде при длине волны 236 нм [5].

Насколько можно судить, триазины выгодно отличаются от других веществ, способных реагировать с кислотными оксидами тем, что подобно аммонийным солям не вызывают окисления низших оксидов до высших (что обычно ведет к образованию более устойчивых соединений, но регенерация сорбента из-за этого затрудняется). С другой стороны, меламин более стоек и, в отличие от аммонийных солей, до температур 210 °С он не разлагается и не загрязняет продуктами своего разложения десорбируемый газ. В данной исследовательской работе выявлена возможность обратимо поглощать сернистый газ меламинами в твердом виде. Однако имеющиеся данные носят фрагментарный оценочный характер.

Цель исследования: изучение зависимости степени десорбции диоксида серы от температуры процесса и определение поглотительной емкости амина при различных условиях сорбции диоксида.

Материал и методы исследования. Исследование адсорбции диоксида серы образцами меламина проводили на модельных газовых смесях при температуре 18 – 20 °С с концентрацией SO₂ от 2 до 85 % (об). Температуру десорбции варьировали от 130 до 200 °С. Образцы сорбента на основе меламина имели влажность 2 – 3 %. Концентрацию диоксида серы в модельном газе определяли хроматографическим методом [4].

Результаты исследования и их обсуждение. Адсорбцию диоксида серы меламинами осуществляли в колонне диаметром 2 см и общей высотой 50 см с заданным слоем сорбента. Для проведения десорбции колонну помещали в термостат. Выделяющиеся газы пропускали

через склянки-дрексели с 0,1 н. раствором йода [2]. Десорбируемый газ анализировали и рассчитывали степень десорбции поглощенного SO₂ (табл. 2).

Таблица 2

Сорбция диоксида серы меламинам в цикле из газа с его объемной долей 0,85

№ опыта	№ операции	Температура десорбции, °С	Насыщение амина, моль/моль	Степень десорбции, %
1	1	190	0,49	77
	2	190	0,81	50
	3	190	0,86	72
	4	190	0,71	72
2	1	200	0,45	49
	2	200	0,71	50
	3	200	0,49	59
	4	200	1,22	41
3	1	180	0,17	50
	2	180	0,58	57
	3	180	0,62	59
	4	180	0,49	59
	5	180	0,83	76
	6	180	1,17	82
4	1	180	0,42	47
	2	180	0,65	53
	3	180	0,62	84
	4	180	0,83	81
5	1	180	2,26	89
	2	180	3,29	67
6	1	180	2,28	74
	2	180	1,69	67
7	1	180	2,19	82
	2	180	3,27	75

Исследованием установлено, что с ростом числа последовательных опытов сорбционные свойства образца меламина улучшаются, растет и достигаемая степень десорбции, и достигаемая степень насыщения при равных условиях. Насыщение амина диоксидом серы составляло 0,19 – 3 моль/моль, и оно возрастает с повышением доли в исходном газе SO₂. Это объясняется последовательным связыванием диоксида серы со всеми аминогруппами мела-

мина. При контакте меламина с диоксидом в более разбавленных газах в реакции участвует лишь одна аминогруппа. Две же другие – диоксид серы дезактивирует, являясь заместителем второго рода.

Снижение средней величины насыщения меламина с увеличением толщины слоя сорбента можно объяснить образованием в поверхностном слое плотной корки сульфита меламина, препятствующей дальнейшей диффузии сернистого ангидрида в массу сорбента. Следовательно, для достижения значительного насыщения твердый амин должен находиться в движении, что исключает плотное коркообразование. Таким образом, эффективность сорбции существенно зависит от контакта взаимодействующих фаз. Результаты опытов с разбавленными газами представлены в таблице 3.

Таблица 3

Сорбция диоксида серы меламином

№ опыта	№ операции в цикле	Температура десорбции, °С	Содержание диоксида серы в газе на входе, %	Содержание диоксида серы на выходе, %	Насыщение амина, моль/моль	Степень десорбции, %
1	1	180	2,4	0,08	0,20	89
	2	180	2,4	0,26	0,33	81
	3	180	2,3	0,24	0,41	78
2	1	200	1,9	0,11	0,19	70
	2	200	2,2	0,05	0,20	67
	3	200	2,0	0,13	0,27	65

Из сопоставления данных таблицы 2 и 3 следует, что с уменьшением содержания диоксида серы в исходном газе при равных условиях сорбционная емкость меламина уменьшается. Так в примере 6 таблицы 2, во второй операции адсорбции сернистого ангидрида насыщение составило 1,69 моль/моль. В то время на разбавленном газе, как видно из примера 1 таблицы 3, при той же температуре сорбции и равной массе порции меламина насыщение его составило 0,33 моль/моль. В настоящей работе экспериментально определена оптимальная температура десорбции диоксида серы из меламина, насыщенного SO₂. Результаты исследования приведены в таблице 4.

Таблица 4

Десорбция диоксида серы образцов сорбента на основе меламина, насыщенного SO₂, из газа с его объемной долей 0,85

Температура десорбции, %	Насыщение амина, моль/моль	Степень десорбции, %
130	0,41	49

130	0,41	55
140	0,27	23
140	0,40	56
150	0,46	53
160	0,41	80
160	0,26	74
170	0,49	76
170	0,25	82
180	0,62	31
180	0,22	78
180	2,08	78
180	2,26	85
190	0,84	78
200	0,77	61
200	0,65	64

Из таблицы 4 видно, что максимальная степень десорбции наблюдается при 170–180 °С. Первоначальный рост степени десорбции с повышением температуры объясняется уменьшением устойчивости бисульфита меламина. А при температуре выше 180 °С снижение степени десорбции с ростом температуры может быть объяснено переходом части диоксида серы в трудно десорбируемый триоксид вследствие его окисления, т.е. протеканием сульфатизации меламина, хотя при температуре 200 °С в обычных условиях равновесие смещено в сторону диоксида.

С целью определения термической устойчивости меламина 0,5 г смоченного образца помещали в ампулу, установленную в термостате, с температурой 140–210 °С. Десорбированный газ проходил через дренсель и два барботера, наполненных 0,1 н. раствором йода. Газ из дренселя вытесняли водой, которую также анализировали, а йод из барботера оттитровывали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Хотя температура разложения меламина равна 364 °С, считают, что при более низких температурах он устойчив. Экспериментальные данные показывают, что при температуре 200–210 °С давление паров меламина или продуктов его распада имеет реальное значение, и образующиеся газы содержат вещества, восстанавливающие йод. Следовательно, при регенерации меламина целесообразно ограничить температуру на уровне 180–190 °С. При этой температуре достигаемая степень десорбции диоксида серы из меламина равна 75–80 %.

Выводы или заключение. Изучена поглотительная емкость сорбентов на основе меламина, позволяющая оценить их качественную пригодность для проведения процессов очист-

ки технологических газов от оксидов серы. Выявлено, что среди исследованных сорбентов наибольшую поглотительную емкость имеет сам меламина. Выполнены исследования процесса сорбции диоксида серы твердым меламином и процесса десорбции с представлением зависимости от температуры степени десорбции. Полученные результаты могут быть использованы при проектировании установок по обезвреживанию диоксида серы и защиты атмосферного воздуха от данного загрязнителя, хотя, как было указано в [3], наилучшими свойствами обладают сорбенты на основе меламина и формальдегида.

Список литературы

1. Гальперин М.В. Общая экология. – М.: ФОРУМ, 2010. – 336с.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. В 2 ч. Ч.2. – М.: Химия, 1976. – 480с.
3. Постникова И.Н., Павлова И.В., Егорова О.В. Очистка SO₂ –содержащих выбросов меламиноформальдегидными смолами [Электронный ресурс] //Современные проблемы науки и образования – 2013 – №3.; URL:<http://www.science-education.ru/109> – 9610 (дата обращения 10.07.2013).
4. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. Аналитическая хроматография. – М.: Химия, 1993. – 464с.
5. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 3 / Под. ред. И. Л. Кнуянца. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. – 639с.

Рецензенты:

Ксандров Н. В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой ТНВ ГОУВПО НГТУ, г. Дзержинск.

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