

УДК 546.224-31:547.23:661.183.123.3

Р. Є. Хома, В. І. Нікітін, М. І. Гавриленко

Одеський національний університет, хімічний факультет,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

СОРБЦІЯ SO₂ ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ АЗОТОВМІСНИХ ОСНОВ ТА ЇХ РЕГЕНЕРАЦІЯ

Експериментально була визначена повна сорбційна ємкість по відношенню до діоксиду сірки водних розчинів моноетаноламіну, діетаноламіну, карбаміду та гексаметилентетраміну в циклічному процесі сорбція-регенерація-сорбція, показано, що вона найбільша у розчинів гексаметилентетраміну. Зроблена порівняльна характеристика собівартості сорбентів, необхідних для уловлювання одиниці маси SO₂.

Ключові слова: абсорбція, SO₂, азотовмісні основи, регенерація

В теперішній час існує проблема очищення промислових та відходящих газів від діоксиду сірки. Для цієї мети використовуються методи хемосорбції [1]. Однак використання любого із відомих способів поглинання SO₂ із газових сумішей приводить до утворення великих кількостей відходів, як продуктів взаємодії даного токсиканту з сорбційними системами, які часто не знаходять практичного застосування. В зв'язку з цим ставиться задача регенерації відпрацьованих сорбентів після уловлювання ними діоксиду сірки з метою багаторазового використання в сорбційному процесі.

На нашу думку для уловлювання SO₂ і подальшій багаторазовій регенерації можуть бути використанні водні розчини азотовмісних основ [2; 3], наприклад, моноетаноламіну, діетаноламіну, карбаміду та гексаметилентетраміну. Вказані сорбційні системи за попередньою оцінкою [4], мають високу сорбційну ємкість по відношенню до SO₂ та принципово можуть бути регенеровані.

У зв'язку з цим у даній роботі визначені повні сорбційні ємкості відносно діоксиду сірки водних розчинів моноетаноламіну, діетаноламіну, карбаміду, гексаметилентетраміну при 20°C при варіації їх масової долі від 1 до 20% у циклічному процесі "сорбція-регенерація-сорбція". Також проведена економічна оцінка їх використання. Проаналізована можливість регенерації цих відпрацьованих розчинів після сорбції ними SO₂ за допомогою аніонітів АН-2ФН та АВ-16.

Методика експериментів

В якості вихідних продуктів використовували моноетаноламін (МЕА), діетаноламін (ДЕА) марки "ч", які переганяли у вакуумі, карбамід марки "ч", очищений методом перекристалізації, гексаметилентетрамін (ГМТА) марки "хч". Тovarно сирі аніоніти АН-2ФН та АВ-16 перед застосуванням пройшли попередню підготовку згідно [5]. Вихідні розчини амінів готували розчиненням їх в дистильованій воді.

Сорбційну ємкість досліджуваних розчинів визначали, насичуючи очищеним [6] діоксидом сірки вивчаємі системи до постійності маси при фіксованій температурі. Кількість поглинутого SO_2 визначали як гравіметрично, так і йодометрично. Повну сорбційну ємкість вивчаємих систем (χ) відносно діоксиду сірки розраховували по формулі:

$$\chi = \frac{m_{\text{SO}_2}}{m_a}, \text{ г/г,}$$

де m_{SO_2} – маса поглинутого SO_2 сорбційною системою (г), m_a – маса вихідного абсорбенту (г).

Регенерацію проводили пропусканням насичених діоксидом сірки розчинів з об'ємною швидкістю 0,5 мл/с крізь колонку діаметром 30 мм, заповнену іонітом в ОН-формі фракцією 0,5-2,0 мм масою 50 г [7]. Ступені вилучення SO_2 (E_R) та відновлення сорбційної ємкості (R_χ) систем після n -го циклу “сорбція-регенерація” розраховували за формулами:

$$E_R = \left(1 - \frac{C_n}{C_0}\right) \cdot 100, \%$$

$$R_\chi = \frac{\chi_n}{\chi_1} \cdot 100, \%$$

де C_0 , C_n – вміст SO_2 в досліджуємому розчині до і після регенерації відповідно ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$); χ_n – сорбційна ємкість після регенерації n -го циклу “сорбція-регенерація”; χ_1 – сорбційна ємкість у першому циклі сорбції.

Для відрегенованих систем повторно визначали сорбційну ємкість і знову їх регенерували.

Для відновлення регенеруючої здібності аніонітів використовували методику, представлену в роботі [8].

Всі дослідження проводили при 20°C .

Результати і їх обговорення

Залежності повної сорбційної ємкості (χ , г/г) водних розчинів азотовмісних основ відносно діоксиду сірки при 20° від їх початкової масової долі (ω , %) наведені на рис. 1. Одержані дані представлені у вигляді залежностей $\chi = f(\omega)$ з величиною достовірної апроксимації R^2 :

$$\text{для МЕА} \quad \chi = 0,1581 + 0,0074\omega, \quad R^2 = 0,9932; \quad (1)$$

$$\text{для ДЕА} \quad \chi = 0,2103 + 0,0068\omega, \quad R^2 = 0,9966; \quad (2)$$

$$\text{для карбаміду} \quad \chi = 0,1827 + 0,0076\omega, \quad R^2 = 0,9850; \quad (3)$$

$$\text{для ГМТА} \quad \chi = 0,1851\omega^{0,25}, \quad R^2 = 0,9845. \quad (4)$$

Отримані результати свідчать, що сорбційна ємкість відносно SO_2 серед розглянутих водних розчинів амінів в області концентрацій $\omega \geq 2\%$ зменшується в наступній послідовності $\chi(\text{ГМТА}) > \chi(\text{ДЕА}) > \chi(\text{карбамід}) > \chi(\text{МЕА})$ (рис. 1.).

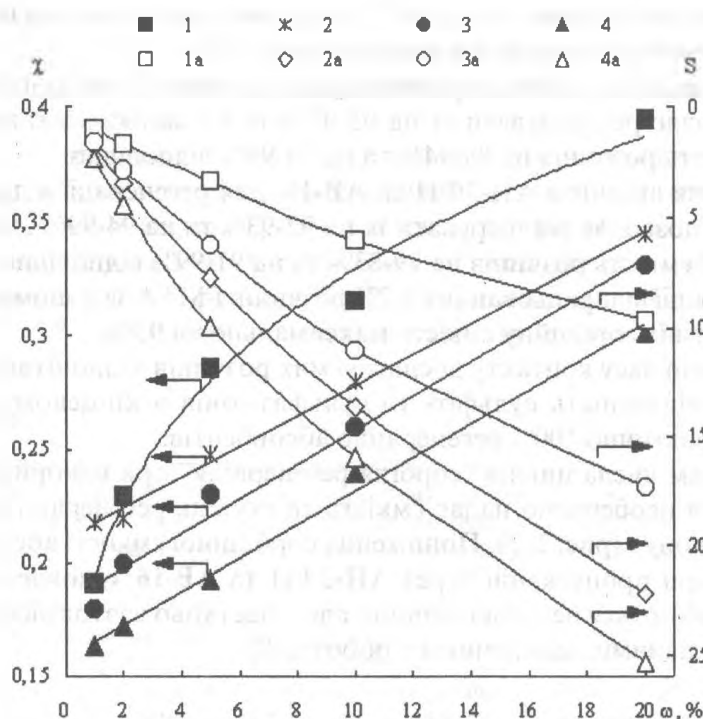


Рис. 1. Залежність повної сорбційної місткості (χ , г/г) водних розчинів азотовмісних основ відносно SO_2 та відносних матеріальних затрат на їх приготування (S , відн. од.) від їх масової долі (ω , %) при $20^\circ C$: 1, 1a – MEA, 2, 2a – карбамід, 3, 3a – DEA, 4, 4a – ГМТА.

Для економічної оцінки вибору сорбційної системи для очищення повітря від діоксиду сірки був застосований наступний прийом.

Були розраховані матеріальні затрати на приготування сорбційної системи на основі 1%-ного розчину ГМТА в кількості, яка необхідна для очищення 1000 м^3 повітря, яке містить $10 \cdot \text{ГДК } SO_2$ (100 мг/м^3) ($B_{\text{ГМТА}}$, грн). Для розрахунків використовували ціни реактивів, наведені у каталогах фірми "ТОР" [9]. Ці матеріальні затрати були прийняті за одиницю.

Результати зіставлення відносних матеріальних затрат на приготування вивчених сорбційних систем (S), розраховані за формулою:

$$S = \frac{B_{\text{абс}}}{B_{\text{ГМТА}}},$$

де $B_{\text{абс}}$ – матеріальні затрати на приготування абсорбційної системи, яка необхідна для очищення 1000 м^3 повітря, яке містить $10 \cdot \text{ГДК } SO_2$ (100 мг/м^3), наведені на рис.1. Із цих даних витікає, що вартість приготування розглянутих розчинів азотовмісних основ для їх застосування в якості поглинувачів діоксиду сірки збільшується в наступному порядку $S(\text{ГМТА}) < S(\text{карбамід}) < S(\text{DEA}) < S(\text{MEA})$.

Аналізуючи дані, представлені на рис.2, 3, можна відмітити, що при пропусканні відпрацьованих розчинів карбаміду крізь шар аніоніту АН-2ФН ступінь регенерації сягає 81-100%. При цьому сорбційна ємкість розчинів відновлюється

на 74-95%. Використання аніоніту АВ-16 дозволяє досягнути ступеню регенерації 67-99%. Відновлення сорбційної ємкості сягає 67-99%.

Регенерація відпрацьованих розчинів ДЕА за допомогою аніонітів АН-2ФН та АВ-16 дозволяє регенерувати їх на 95-97% та на 88-89%, а також відновити сорбційну ємкість розчинів на 88-94% та на 84-99% відповідно.

Використання аніонітів АН-2ФН та АВ-16 для регенерації відпрацьованих розчинів МЕА дозволяє регенерувати їх на 92-93% та на 94-99%, а також відновити сорбційну ємкість розчинів на 79-83% та на 91-99% відповідно.

При регенерації відпрацьованих 1-2% розчинів ГМТА за допомогою аніонітів можна відновити їх сорбційну ємкість максимально на 95%.

При подвоєнні часу контакту досліджуваних розчинів з аніонітами, встановлена практична відсутність сульфід- та сульфат-іонів в кінцевому розчині. Це свідчить про практично 100% регенерацію абсорбентів.

З збільшенням числа циклів "сорбція-регенерація" при використанні одних і тих же аніонітів необернено падає ємкість та ступінь регенерації для вичаємих азотовмісних сполук (рис. 2, 3). Пониження сорбційної ємкості абсорбентів після регенерації їх при пропусканні через АН-2ФН та АВ-16 зумовлена тим, що на аніонітах адсорбуються не тільки аніони, але й частково азотовмісні сполуки, що погоджується з даними, наведеними у роботі [10].

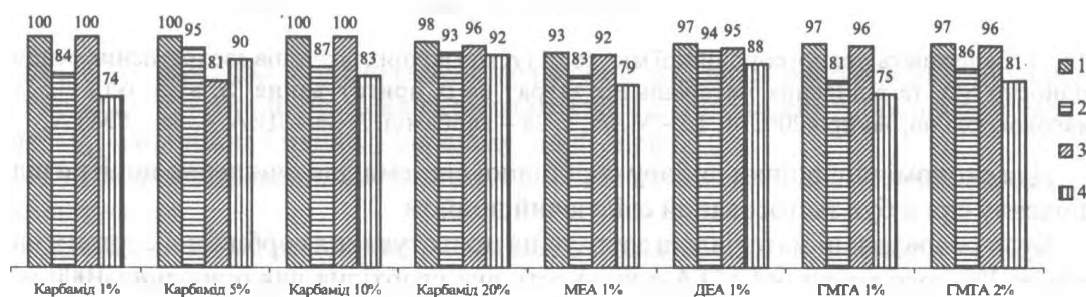


Рис.2. Діаграма регенерації (E_R , %) та відновлення сорбційної ємкості (R_χ , %) абсорбційних систем на аніоніті АН-2ФН: 1, 2 – E_R та R_χ після I-го циклу сорбція-регенерація; 3, 4 – E_R та R_χ після II-го циклу сорбція-регенерація відповідно.

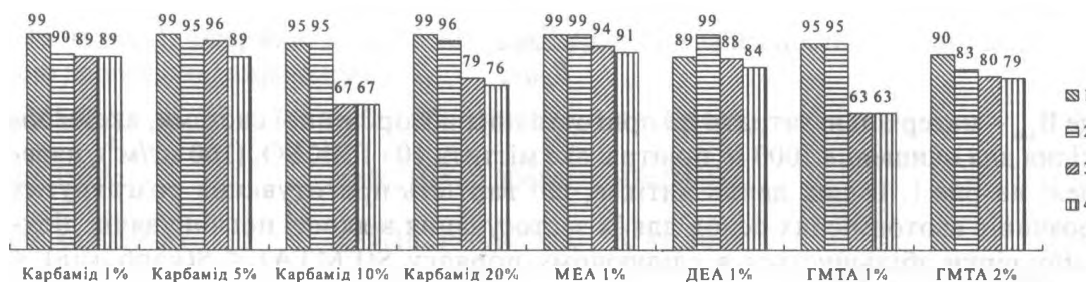


Рис.3. Діаграма регенерації (E_R , %) та відновлення сорбційної ємкості (R_χ , %) абсорбційних систем на аніоніті АВ-16: 1, 2 – E_R та R_χ після I-го циклу сорбція-регенерація; 3, 4 – E_R та R_χ після II-го циклу сорбція-регенерація відповідно.

У результаті взаємодії розчинів ГМТА при $\omega > 2\%$ з SO_2 він утворює слаблорозчинний у воді його осад гідросульфїту, збільшуючи тим самим рушійну силу процесу сорбції. З другого боку регенерація цих розчинів за допомогою аніонного обміну практично затруднена.

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що водні розчини МЕА, ДЕА, ГМТА, карбаміду можуть використовуватися для санітарного очищення повітря від SO_2 з подальшою їх регенерацією за допомогою аніонітів (АН-2ФН та АВ-16) з метою їх утилізації. Серед переглянутих сорбційних систем найбільш доцільно використовувати розчини ГМТА з масовою долею цільового компоненту не більше 2%, як відносно дешевих і таких, які легко регенеруються.

Література

1. Курандо С. В. Координационные соединения оксидов серы (IV) и серы (VI) с азотсодержащими органическими основаниями // Дис... канд. хим. наук. — Одесса, 1995. — 130 с.
2. Березина Л. П., Нікітін В. І., Сохраненко Г. П. Визначення складу і стійкості комплексів оксиду сірки (IV) з етаноламінами в неводних і водних середовищах // Вісник Одеського держуніверситету. — 1998., № 2 — С. 16-18.
3. Хома Р. Е., Нікітін В. І., Гавриленко М. І. Некоторые особенности взаимодействия диоксида серы с водными растворами карбамида // Тез. докл. II Конференции молодых ученых и студентов-химиков Южного региона Украины. — 1999. — С. 11.
4. Гавриленко М. І., Нікітін В. І., Волощук Л. С., Курандо С. В. Физико-химические свойства системы гексаметилентетрамин-вода-глицерин // Известия ВУЗов. Химия и хим. Технология. — 1992. — 35, № 9 — С. 35-39.
5. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. — М., 1960. — С. 85-86.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — С. 438.
7. Ольшанова К. М. и др. Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. — М.: Химия, 1965. — С. 30.
8. Волжинская А. И., Константинов В. А. Регенерация ионитов. Теория процесса и расчет аппаратов. — Л.: Химия, 1990. — С. 95.
9. Каталог химической продукции МЧП "ТОР". — Одесса, 1999. — 53 с.
10. Левченко Т. М., Савчина Л. А. Поглощение ионитами растворенных в воде органических веществ // Химия и технология воды. — 1982. — 4, № 6, — С. 494-507.

Хома Р. Е., Нікітін В. І., Гавриленко М. І.

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, химический факультет, кафедра неорганической химии и химической экологии.
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

СОРБЦИЯ SO_2 ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОСНОВАНИЙ И ИХ РЕГЕНЕРАЦИЯ

Резюме

Експериментально была определена полная поглотительная емкость по отношению к диоксиду серы водных растворов моноэтаноламина, диэтаноламина, карбамида и гексаметилентетрамина в циклическом процессе сорбция – регенерация – сорбция, показано, что она наибольшая у растворов гексаметилентетрамина. Сделана сравнительная характеристика себестоимости сорбентов, необходимых для улавливания единицы массы SO_2 .

Ключевые слова: абсорбция, SO_2 , азотсодержащие основания, регенерация

Khoma R. E., Nikitin V. I., Gavrilenko M. I.

Odessa National University, Chemical Faculty, Department
of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology.
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**THE SORPTION SO_2 BY AQUEOUS SOLUTIONS OF THE NITROGEN-
CONTAINING BASES AND THEIR REGENERATION**

Summary

The full absorption capacity towards sulfur dioxide of aqueous solutions of monoethanolamine, diethanolamine, urea and formin in cyclic process sorption – regeneration – sorption was experimentally determined. It is maximal for formin solutions. The comparative characteristic of price of sorbents that are necessary for absorption of the mass unit of SO_2 is made.

Keywords: absorption, SO_2 , nitrogen-containing bases, regeneration