ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Киргизбекова Алтынай Маратовна,
магистр ТарГУ им. М.Х.Дулати, г.Тараз
Шолақ Әбдуғали,
к.т.н.,профессор кафедры «Химия и химическая технолоия», ТарГУ им. М.Х.Дулати, г.Тараз

АННОТАЦИЯ.

Приведены результаты исследования по очистке отходящих газов от сернистого ангидрида растворами фосфата аммония. Определены рациональный состав раствора, температурный режим, условии кристаллизации сульфата аммония и приведены технологические схемы очистки с утилизации побочных продуктов.

ABSTRACT.

The results of investigation of purification on of waste gases from SO_2 by solutions of ammonium phosphate. The optimal composition of the solution have been stated, the temperature regime of the process, the conditions of crystallization of ammonium phosphate and technological scheme of purification with utilization of waste products have been represented.

Ключевые слова: сернистый ангидрид, абсорбция, кристаллизация, фосфат аммония

Keywords: sulfurous anhydride, absorption, crystallization, ammonium phosphate

Абсорбция сернистого ангидрид растворами моно-динатрийфосфата наиболее полно изучена Авербухом и Стрежневым [1],которые определили парциальные упругости SO_2 и H_2O над растворами системы Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4 - SO_2 - H_2O в интервале температур 30 – 90^0C и концентрацией PO_4^{3-} от 1 до 10,8 моль на 100моль H_2O при различных концентрациях SO_2. Авторы пришли к выводу, что сравнительно высокая поглотительная способность фосфатных растворов не может быть использована вследствие большого расхода пара на регенерацию отработанных абсорбентов, хотя, сравнивая эффективную емкость фосфатных растворов с соответствующими данными для различных классов абсорбентов. Несмотря на некоторые технологические выкладки, исследования Авербуха и Стрежнева в целом носил физико – химический характер. В частности, применявшийся ими способ насыщения растворов 100% сернистым ангидридом с последующей обдувкой его азотом не учитывал изменения растворимости фосфорных солей при снижении содержания SO_2 до реальных величин (0,2 – 1,0 %), а объем данных создания замкнутого технологического цикла, оказался недостаточным.

В настоящей работе, изменив методику экспериментов, провели два цикла целенаправленных исследований системы. Один из этих циклов был направлен на выбор рационального состава раствора и другой имел целью максимально полное изучение раствора выбранного состава.

Для изучения равновесия в системе газ – жидкость наиболее часто используют динамический метод. Он известен в двух модификациях: в одной определяют равновесные парциальные давления газов и паров над раствором постоянного состава, вдругом – равновесный состав раствора при постоянном составе газовой фазы. В работе [2] использована первая модификация. По нашему мнению, для систем, в которых протекает сильное химическое взаимодействие, применение ее не совсем оправдано. Вид функции y = y(x), где y – парциальное давление, а x – состав, здесь таково, что наибольшим приращениям (изменения погрешностям) Δx, соответствуют большие приращения (изменения, погрешности) Δy . Даже если оставить в стороне вопросы точности, то и в этом случае метод остается неудобным, так как сильное изменение состава газовой фазы, происходящее при небольших изменениях состава раствора, быстро «выводит» экспериментатора из технологически наиболее интересной области, границы которой обусловлены содержанием загрязняющей примеси именно в газовой фазе.

По этим принципом выбрали вторую модификацию динамического метода, в которой независимой переменной был состав газовой фазы, а функцией – состав раствора. Этот метод имеет собственные недостатки, важнейшими из которых являются трудности в составлении газовой смеси желаемого состава (частности нормировка содержания паров воды), но четкая привязанность результатов к желаемому составу газов, очистка которых и составляет основной объект исследований, как кажется, их искупает.Итак, равновесие в системе Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4 - SO_2 - H_2O изучали по второй модификации динамического метода на проточной установке, схема которой представлена на рис. 1.

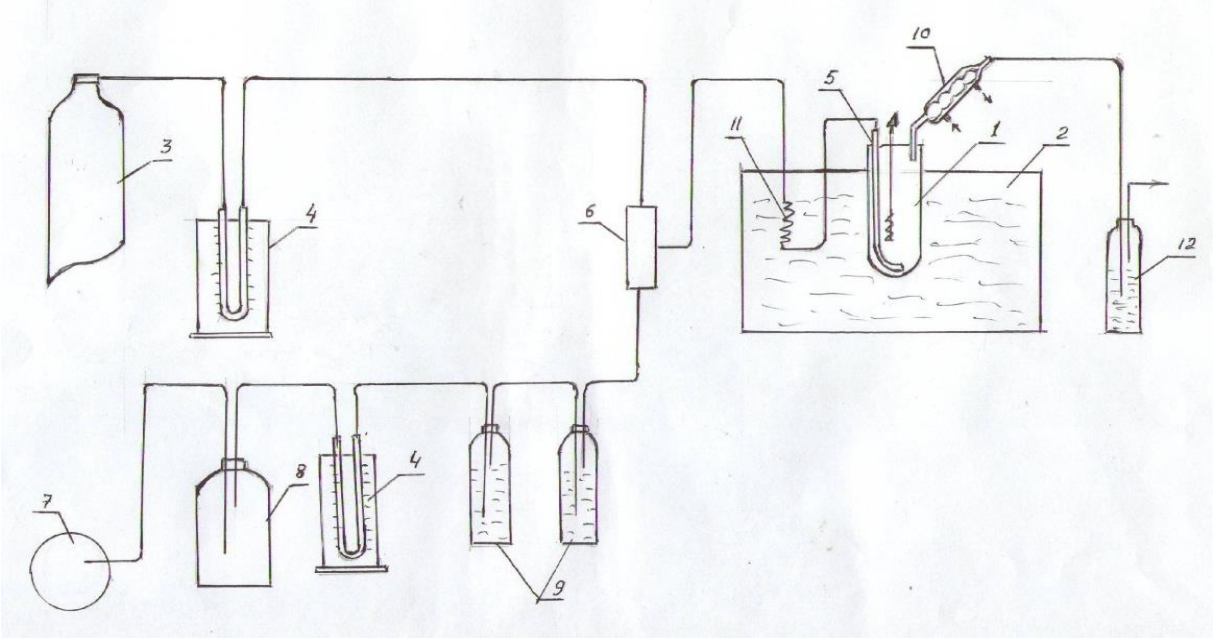

Рис. 1. Схема установки для исследования растворимости SO_2 в растворах фосфата натрия. 1-реактор, 2-термостат, 3-баллон с SO_2, 4-ротаметр, 5-барбатер, 6-смеситель, 7-воздухадувка, 8-буферная емкость, 9-насытитель, 10-обратный холодильник, 11-змеевик, 12-поглотительная склянка.

Опыты проводили следующим образом: сернистый ангидрид из баллона через ротаметр (4) служащий для измерений количества газа, вводили в смеситель (6), в который для разбавления SO_2 до нужной концентрации воздуходувкой (7) нагнетали воздух. Перед поступлением в смеситель воздух предварительно проходил через ротаметр (4), буферную емкость (8), а также насытитель (9) с дистиллированной водой, предназначенной для сохранения баланса воды в жидкой фазе. Расчеты показали, что при наличии обратного холодильника (10) количество воды, выносимой из реактора за 4-6 часовой опыт, несущественно отличалось от количества воды поступившей в реактор. Перед вводом в реактор газовую смесь с помощью змеевика (11) нагревали до температуры опыта. Реактор (1) представлял собой цилиндрически круглодонный сосуд, снабженный барботером (в опытах при температуре выше 80^0С барботаж не применяли: с целью сокращения уноса влаги, газовую смесь в них пропускали над поверхностью раствора) обратным холодильником и винтовой мешалкой, соединенный с моторчиком. В реакторе поддерживали с помощью ультратермостата постоянную температуру с точностью $\pm 1^0$. отработанный газ пропускали через обратный холодильник (10) и поглотительную с склянку (12), заполненную щелочью, и выбрасывали в атмосферу количество поглощенного SO_2 определяли по известной методике: с помощью титрования избытка иода титрованным раствором гипосульфита. Растворы моно- и динатрийфосфата и их смесей готовили растворением в дистиллированной воде солей марки «4». Содержание моно- и динатрийфосфата определяли по разработанной ЛенНИИГипроХИМОМ методике определения этих веществ при их совместном присутствии. Согласно этой методике, динатрийфосфат титруют соляной кислотой в присутствии индикатора бромкрезолового зеленого до pH=4,6, а мононатрийфосфат титруют гидроокисью натрия до перехода его в Na_2HPO_4 по тимолфталейну.

В рассмотренной методике проведения эксперимента наиболее слабым звеном казалось использование воздуха в качестве газоразбавителя, так как известно,что в жидкой фазе сернистый ангидрид достаточно быстро окисляется в сульфат ион. Поэтому были проведены специальные опыты, в которых сопоставили равновесную растворимость SO_2 малоконцентрированными растворами фосфорных солей (20г/л Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4) из азота и воздуха (без кислородная среда).Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сопоставление опытов по абсорбции SO_2 в кислородной и без кислородной средах.

Состав раствора г/л	Количество кислорода в газе об. %	Абсорбировано г/л
20	20,8	12,6
40	20,8	22,4
20	0,5	12,5
40	0,5	22,5

Из данных следует, что окисления сульфит – иона в сульфат в данной системе идет со столь незначительной скоростью, что использование кислородной среды является вполне доступным. Так как фосфатный способ очистки газовой SO_2 относится к разновидности содовых методов, то, по аналогии с содовыми процессами, поглощение сернистого

ангидрида солями ортофосфорной кислоты можно записать реакциями:

$$2Na_2HPO_4 + SO_2 + H_2O = 2NaH_2PO_4 + Na_2SO_3$$
$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O = 2NaHSO_3$$

При выборе состава поглотительного раствора, что необходимо при создании замкнутого технического цикла очистки бедных газов от SO_2, вначале изучали абсорбционную способность растворов чистых солей моно- и динатрийфосфата. Емкость мононатрийфосфата определили при двух концентрациях этой соли в водном растворе: 40 и 310 г/л. Она сответственно составляла 12,7 и 21,5 г/л SO_2, то есть была очень невелика и, кроме того, слабо зависела от концентрации соли в растворе. Однако она примерно в 6-7 раз превышала поглотительную способность воды [3]. Это обстоятельство, как кажется, свидетельствует о протекании химической реакции между мононатрийфосфатом и сернистым ангидридом по реакции :

$$H_2PO_4^- + H_2SO_3 = HSO_3^- + H_3PO_4$$

О возможности протекания этой реакции свидетельствуют значения первых констант диссоциации фосфорной кислоты (K_{25}=0,752 · 10^{-2}) и сернистой кислоты (K_{25}=1,3 · 10^{-2}). Емкость чистых растворов динатрийфосфата, напротив, оказалась очень чувствительной к изменению концентрации соли. Добавление мононатрийфосфатанаоднозначно влияет на поглотительную способность растворов. При относительно низких концентрациях растворов. При относительно низких концентрациях Na_2HPO_4 добавление монозамещенной соли увеличивает растворимость сернистого ангидрида. Введение мононатрийфосфата почти не оказывает влияние на поглотительную способность растворов, если концентрация динатрийфосфата в них превышает 120 г/л.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том ,что введение в раствор динатрийфосфата монозамещенной соли увеличивает растворимость сернистого ангидрида.

Литература

1. Гладкий А.В. Абсорбционные методы очистки газов от двуокиси серы. Обзорная информация. Промышленная и санитарная очистка газов. Серия хим. – 14. М. 1988, с. 67.
2. Розенкоп З.П. Извлечение двуокиси серы из газов, М. Госхимиздат, 1972, с. 191.
3. Кузнецов Д.А. Изучение равновесной упругости SO_2 над водой и водными растворами серной кислоты, Ж.Х.П. 18, № 22, 1991.
4. Коуль А.П., Ризенфельд Очистка газа, Изд. «Недра», М. 1968.

МОЖНО ЛИ ПОЛУЧИТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ БУМАЖНОЙ МАКУЛАТУРЫ?

Михаилиди Александра Михайловна [1],
Маркин Вадим Иванович,[2]
Котельникова Нина Ефимовна [3]
[1]доцент, к.х.н.,
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург;
[2] доцент, к.х.н.,
Алтайский государственный университет, Барнаул;
[3]доцент, д.х.н., вед.н.с.,
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург
DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.60.52-58

АННОТАЦИЯ.

Получены образцы порошковых целлюлоз (ПЦ) высокой степени химической «чистоты» из макулатурной массы (ММ) газетной бумаги и картона. Переработку макулатуры осуществляли путем предварительной термообработки щелочным раствором, отбелки и кислотного гидролиза в азотной кислоте. Структура полученных после гидролиза ПЦ соответствовала структуре целлюлозы I. Показана возможность использования ПЦ в качестве эффективных адсорбентов.

ABSTRACT.

Powder celluloses of a high-grade purity were isolated from two sorts of wastes, newsprint paper and cardboard, through recycling included a thermal defibration, an alkali treatment and bleaching followed by an acid hydrolysis. The powder celluloses had the structure of cellulose I and could be used as adsorbents.

Ключевые слова: макулатура, газетная бумага, картон, кислотный гидролиз, целлюлозные волокна
Keywords: paper wastes, newsprint paper, cardboard, acis hydrolysis, powder cellulose

Высококачественные материалы на основе целлюлозных волокон широко востребованы в различных отраслях промышленности и медицине. Источником этих волокон является возобновляемое природное сырье (древесина, хлопок и другие растительные ресурсы). Однако их производство сопряжено с использованием дорогостоящего оборудования, затратами водных ресурсов и приводит к