

УДК 661.832 (088.8)

Т.В. Перекупко, О.М. Шеремета, І.Є. Максимович, К.І. Блажівський

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

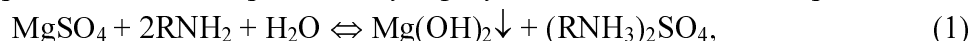
## ДО ПИТАННЯ ВИВЧЕННЯ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ СУЛЬФАТУ МОНОЕТАНОЛАМОНІЮ ОКСИДОМ КАЛЬЦІЮ

© Перекупко Т.В., Шеремета О. М., Максимович І.Є., Блажівський К.І., 2000

**Досліджено регенерацію розчинів сульфату моноетаноламонію негашеним вапном. Вибрано оптимальну кількість оксиду кальцію від стехіометричної норми та тривалість процесу для досягнення високих значень ступеня регенерації.**

**The regeneration of solutions of ethanolaminesulfate by calcium oxide was investigated. The optimum quantity of calcium oxide from stoichiometry and reaction time of the process were selected.**

Переробка розчинів сульфату магнію в оксид магнію моноетаноламіновим способом супроводжується утворенням маточних розчинів сульфату моноетаноламонію за реакцією



де R = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH.

Техніко-економічні показники запропонованої технології оксиду магнію [1–2] залежать найперше від ефективності стадії регенерації відпрацьованих розчинів, де сульфат моноетаноламонію перетворюється в моноетаноламін, який повертається на осадження гідроксиду магнію за реакцією (1).

Регенерацію сульфату моноетаноламонію можна здійснити його взаємодією з лугами, найдешевшим з яких є негашене вапно. Реакція регенерації у цьому випадку описується рівнянням



де n = 0,5; 2.

З метою визначення оптимальної кількості вапна для досягнення максимально можливого ступеня регенерації дослідження виконували, змінюючи цю кількість в межах 75–300% від стехіометричної норми за рівнянням (2) при різній початковій концентрації сульфату моноетаноламонію у розчині (14,5 і 7,9 мас.%). Вихідні розчини сульфату моноетаноламонію готували нейтралізацією водних розчинів свіжоперегнаного моноетаноламіну сульфатною кислотою до pH=7,0. У дослідах використовували тверде негашене вапно класифікації “ч” з вмістом 96% основної речовини. Ступінь регенерації розраховували як відношення різниці початкової і рівноважної концентрації іонів SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> у розчині до початкової їх концентрації. Концентрацію сульфат-іонів у розчині визначали гравіметричним методом [3].

Залежність ступеня регенерації від кількості вапна показана на рис.1, з якого видно, що при стехіометричній кількості лужного реагента для концентрованих розчинів сульфату моноетаноламонію (крива 2) ступінь регенерації має невисоке значення (53,2%). Із

збільшенням кількості CaO ступінь регенерації зростає і при 225–250%-ій кількості досягає максимального значення у цих умовах, яке перевищує 99%. Можливість досягнення високих значень ступеня регенерації тільки з великим надлишком оксиду кальцію можна пояснити тим, що в органічному середовищі вапно має невисоку розчинність і розчиняється тільки у міру взаємодії з сульфатом моноетаноламонію. Утворений кристалогідрат сульфату кальцію, випадаючи в осад, покриває поверхню твердого оксиду кальцію, тим самим гальмуючи перебіг реакції (2). Надлишок вапна надає можливість зсунути рівновагу реакції ліворуч, тобто прореагувати ще деякій кількості сульфату моноетаноламонію і тим самим суттєво підвищити ступінь регенерації. У зв'язку з менш жорсткими умовами перебігу реакції (2) у розведених розчинах, регенерація відбувається ефективніше при усіх використаних кількостях оксиду кальцію, а максимальний ступінь регенерації досягається вже при 150%-ій кількості CaO (крива 1).

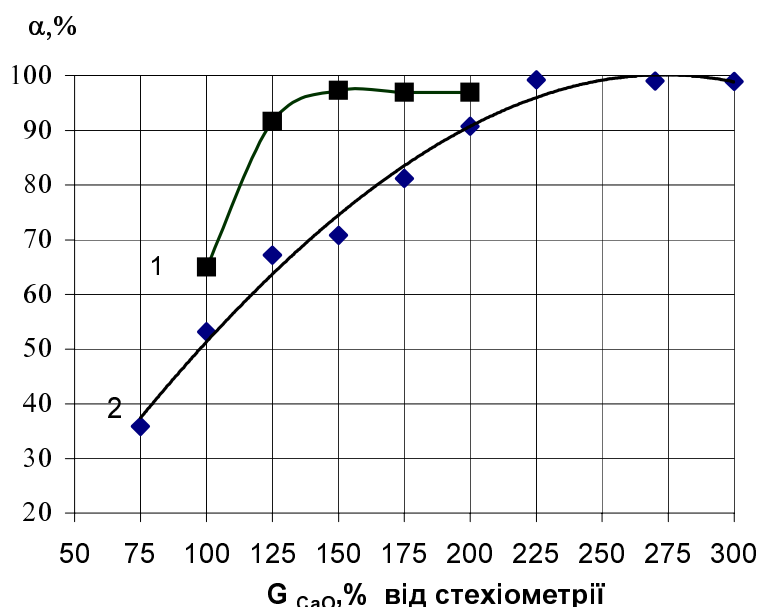


Рис. 1. Залежність ступеня регенерації  $\alpha$  (%) від кількості негашеного вапна  $G_{CaO}$  (%) від стехіометричної норми для розчинів з різною початковою концентрацією сульфату моноетаноламонію, мас. %: 1 – 7,9; 2 – 14,5

Як бачимо з одержаних результатів, в розчинах з нижчою концентрацією сульфату моноетаноламонію при стехіометричній нормі і невеликому надлишку вапна значення ступенів регенерації значно вищі, ніж для розчинів з високим початковим вмістом  $(RNH_3)_2SO_4$ . Це, очевидно, зумовлюється тим, що в умовах нижчої рушійної сили процесу утворені частинки сульфату кальцію мають грубодисперсну структуру, тому меншою мірою екранують частинки твердого оксиду кальцію, не перешкоджаючи його розчиненню і взаємодії в розчині з сульфатом моноетаноламонію. З концентрованих розчинів випадають дрібніші частинки гіпсу, які, покриваючи поверхню вапна, спричиняють те, що в зоні реакції концентрація останнього незначна, чим і пояснюються значно нижчі максимальні значення ступеня регенерації порівняно з розведеним початковим розчином. При великому надлишку вапна цей фактор перестає відігравати вирішальну роль, надлишок вапна без перешкод може розчинятися і взаємодіяти, тому для низькоконцентрованих розчинів

внаслідок нижчої рушійної сили максимальне значення ступеня перетворення дещо нижче, ніж для розчинів з високою початковою концентрацією сульфату моноетаноламонію (98,3% проти 99,3%).

Оптимальну тривалість процесу визначали для розчинів з такою самою початковою концентрацією сульфату моноетаноламонію в них, використовуючи стехіометричну норму вапна. Проби рідкої фази через певні проміжки часу відбирали за допомогою пробовідбірника спеціальної конструкції, в якому рідина під дією вакууму протягувалася через фільтр Шотта, щоб уникнути захоплення нею твердої фази гіпсу. У пробах визначали вміст іонів  $\text{Ca}^{2+}$  комплексонометричним об'ємним методом в присутності твердого індикатора калькону [4] та вміст іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  гравіметричним методом [3].

Зміна концентрації цих іонів в часі показана на рис.2, з якого видно, що для обидвох концентрацій сульфату моноетаноламіну в розчині оптимальною тривалістю процесу регенерації є 30 хв., оскільки при подальшому збільшенні часу взаємодії концентрація іонів в розчині залишається практично сталою.

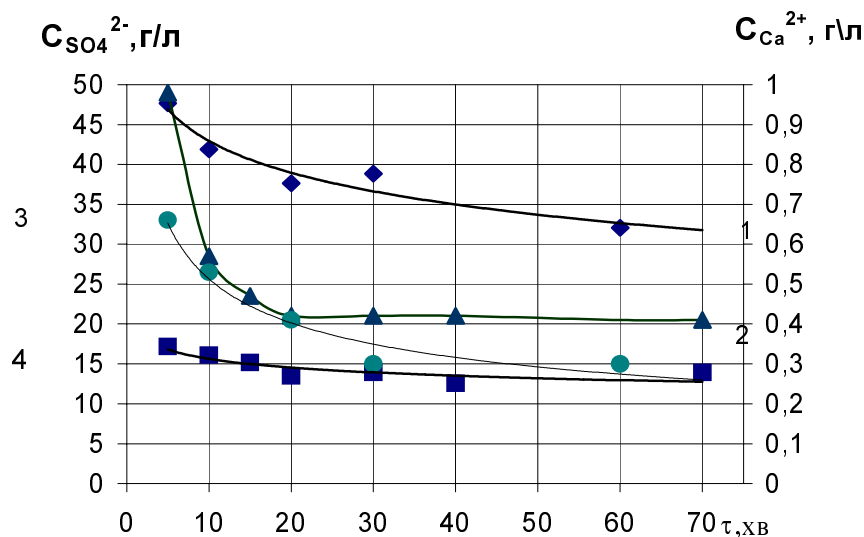


Рис. 2. Зміна концентрації іонів  $\text{C}_{\text{SO}_4^{2-}}$  (криві 1, 4) і  $\text{C}_{\text{Ca}^{2+}}$  (криві 2, 3) (г/л) в часі  $\tau$  (хв.) для розчинів з різною початковою концентрацією сульфату моноетаноламонію, мас. %: 1, 3 – 14,5; 2, 4 – 7,9 і стехіометричної кількості вапна

Обробка цих кінетичних даних за відомим методом симплексів подібності [5] показала, що реакція (2) має другий порядок за сульфатом моноетаноламонію, а константа швидкості процесу при  $20^\circ\text{C}$  становить  $0,028 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{хв})$ .

1. Новая технология получения оксида магния путем утилизации отбросных хлор-магниевых растворов / В.Т. Яворский, Т.В. Перекупко, Н.И. Блаживский, И.Е. Максимович // Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. конф. "Интенсивные и безотходные технологии и оборудование": В 2 ч. Ч.1. Волгоград, 1991. С.55. 2. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Макідо О.Ю. Дослідження кінетики осадження магнію гідроксиду з розчинів магнію сульфату моноетаноламіном // Вісн. ДУ "Львівська політехніка", 1997. №332. С.148–150. 3. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М., 1973. 4. Таубе П.Р., Баранова А.Г. Практикум по химии воды. М., 1971. 5. Теорія процесів виробництва неорганічних речовин / І.М. Астрелін, А.К. Запольський, В.І. Супрунчук, Г.М. Прокоф'єва // За ред. А.К. Запольського. К., 1992.