УДК 564.48.01

НОВЫЕ ИОНИТЫ ИЗ ОТХОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

–––––––

NEW IONITS FOR PEELINGS OF THE SEWAGE OIL AND GAS INDUSTRY

Панжиев Улугбек Рустамович
старший научный сотрудник,
Каршинский инженерно-экономический институт
Панжиев@mail.ru

Аннотация. В статье рассмотрены некоторые возможности синтеза и применения новых ионитов на основе отходов химической промышленности для очистки промышленных сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий. В ходе исследований выявлено, что сополимеры с пористой структурой можно получить также проведением полимеризации в присутствии инертных высокомолекулярных соединений и различных олигомеров, растворимых в смеси исходных мономеров.

Ключевые слова: ионит, сорбция, пористость, мономер, сополимеризация, сточная вода, ионы металлов, сорбируемость, кинетика, поглощение, очистка, нефть, газ, промышленность.

Panzhiyev Ulugbek Rustamovich
Senior research associate,
Karshin engineering and economic institute
Panzhiyev@mail.ru

Annotation. In article are considered some possibility of the syntheses and using new ionits on base departure to chemical industry, for peelings of the industrial sewages oil-gaze referiner enterprise.In the course of study is revealed that copolymers with porous structure possible to get in the same way undertaking polymerization in whiteness of inert hithemolecularing of the join and different olygomers dissolved in mixture source monomer.

Keywords: ionit, sorption, porosity, monomer, copolymerisation, sewage, ions metal, sorption, kinetic, absorption, clear, oil, gas, industry.

По уровню отрицательного воздействия на окружающую природную среду нефтегазовая промышленность занимает одно из первых мест среди отраслей промышленности, и это обусловлено теми особенностями, что это производство загрязняет практически все сферы окружающей среды – атмосферу, гидросферу и литосферу [1]. Для решения этой проблемы нами на протяжений многих лет проводятся большие исследования по разработке эффективных химических реагентов, флокулянтов, коагулянтов и ионитов для очистки промышленных сточных вод горнометаллургических предприятий. При этом особое внимание необходимо уделять повышению селективности разрабатываемых ионитов, поскольку в составе сточных вод нефтегазовой отрасли из-за специфических особенностей содержится огромное количество серосодержащих компонентов, сульфогрупп, ионов ценных и редких металлов, которых можно извлекать только с помощью ионообменных процессов.

Как известно, для объяснения селективности ионного обмена, как и многих других явлений, можно использовать самые различные подходы. Эмпирический подход состоит в накоплении достаточного количества фактов с последующим их обобщением. Причина, по которой ни одна теория не может обойтись без элементов эмпирики, состоит в сложности явлений ионообменной селективности. Вследствие этой сложности в наших знаниях всегда имеются пробелы, которые можно заполнить только с помощью эмпирических закономерностей.

Для заполнения вышеуказанных пробелов нами проведены исследования по разработке новых ионитов для очистки, обезвреживания и извлечения ценных ионов металлов из состава сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий. Для этой цели мы применяли наиболее доступные и дешевые химические реагенты и мономеры (ПУР-1), получаемые из вторичных сырьевых ресурсов и отходов химических предприятий нашей республики [2].

Основой этих исследований является проведение реакции сополимеризации сомономеров в присутствии инертных неполимеризующихся веществ (разбавители), вымываемых затем из готового продукта. В качестве добавок применяли такие соединения, которые хорошо растворяются в смеси исходных мономеров или легко смешиваются с ней и не расслаивают реакционную массу. При суспензионной полимеризации они не должны растворяться в воде. Физические свойства получаемых сополимеров при этом зависели от того, будут ли вводимые инертные компоненты хорошими растворителями для мономеров и образующегося высокомолекулярного соединения. Поэтому при проведении сополимеризации в присутствии низкомолекулярных или полимерных соединений выбор типа растворителя с определенным параметром полимер-жидкостного взаимодействия является важным и решающим фактором для создания макромолекул пространственной структуры с открытыми порами [3].

После удаления разбавителя из конечного продукта свойства и состав сополимера изменялись (рис. 1 и 2). В зависимости от количества и природы вводимого вещества и дивинильного соединения возникает пористость набухания («псевдопористость», «скрытая пористость» или истинная пористость). Эксперименты показали, что вводимые в состав исходной реакционной смеси инертные веще-

ства являются хорошими растворителями (образующийся трехмерный сополимер сильно набухает), осадителями (макромолекула не набухает) или могут иметь промежуточные свойства. В каждом отдельном случае образуются сополимеры с определенными свойствами. Иногда в качестве порообразователей мы использовали линейные высокомолекулярные соединения (полистирол, поливинилацетат и другие). Установлено, что на условия гранульной сополимеризации синтезированного нами на основе отхода мономера ПУР-1 с дивинилбензолом (ДВБ) (стабилизацию, скорость перемешивания, температуру и продолжительность процесса) значительное влияние оказывают количество и природа инертных компонентов. При этом для стабилизации суспензии обычно применяли те же защитные коллоиды, что и при стандартной полимеризации. Однако в присутствии линейного синтезированного нами мономера начальная вязкость смеси сомономеров бывает высокая, и требуется интенсивное перемешивание. Низкомолекулярные вещества оказывают большое влияние на стабильность суспензии, и распределение величины гранул при этом ухудшается. Скорость сополимеризации ПУР-1 с ДВБ с возрастанием концентрации разбавителя (толуола) и уменьшением количества диена падает.

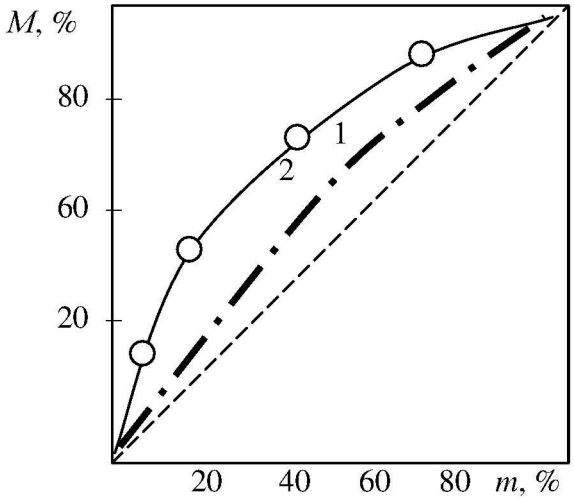

Рисунок 1 – Зависимость состава сополимеров от соотношения исходных мономеров в смеси:
1 – ПРУ-1 : ДВБ; 2 – ПРУ-2 : ДВБ

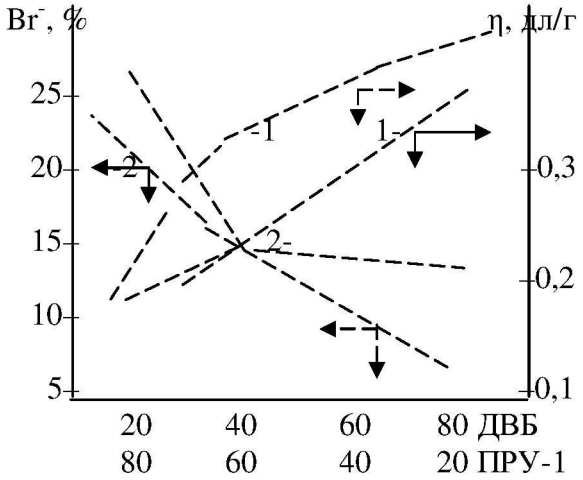

Рисунок 2 – Зависимость содержания бром-иона и приведенной вязкости растворов сополимеров ДВБ с ПРУ-1 (1) и ПРУ-2 (2) от состава исходной смеси сомономеров при T = 60 °C в этаноле

Выявлено, что ароматические углеводороды и их галоидпроизводные, некоторые кетоны, эфиры являются хорошими растворителями сомономеров. В их присутствии сополимеризация мономеров протекает в гомогенной среде. Они равномерно распределяются по всей массе полимера. При удалении растворителя со структуры набухшего полимера происходит его усадка. Уменьшение объема образца макромолекулы приблизительно совпадает с объемом вымываемых инертных веществ, плотность его равна плотности обычных стандартных сополимеров. Достаточно подробно нами исследовано влияние толуола, этилбензола, дихлорэтана и четыреххлористого углерода. Они приводили к увеличению «псевдопористости» и только при определенных условиях обеспечивают истинную пористость.

Исследованы селективные свойства синтезированных ионитов на основе ПУР-1 и ПУР-2 с ДВБ к двухвалентным ионам в водных растворах азотной кислоты. Предварительными опытами по сорбции в статистических условиях была установлена сорбционная способность ионитов к двухвалентным ионам металлов в 0,8 н азотной кислоте и имеют сродство к двухвалентным ионам уранила, никеля, кобальта, меди, свинца, при этом во всех случаях уранил сорбировался заметно сильнее других ионов. Экспериментально установлено, что, как и в случае [4], сорбция двухвалентных ионов резко падает с увеличением концентрации кислоты в исходном растворе. Ряд селективности двухвалентных ионов для синтезированных ионитов имеет вид:

ПУР-1 : ДВБ – $UO_{2+} > Cu_{2+} > Ni_{2+} > Pb_{2+} > Co_{2+}$

ПУР-2 : ДВБ – $UO_{2+} > Co_{2+} > Pb_{2+} > Cu_{2+} > Ni_{2+}$

Как видно, иониты обладают ярко выраженным сродством к иону уранила, которое обьясняется тем, что ионы UO_{2+} сорбируются за счет образования устойчивых комплексов в результате взаимодействия неподеленной пары электронов фосфорильного кислорода с сорбируемыми ионами металлов.

Для качественной оценки кинетики сорбции уранил-ионов синтезированными ионитами определяли коэффициенты внутренней диффузии сорбируемых ионов ионитами различной структуры. Предварительными опытами было установлено, что диффузия внутри гранулы сорбента является лимитирующей.

Значения *D* для ионитов на основе ПУР-1 : ДВБ и ПУР-2 : ДВБ сопоставимы, что означает приблизительно одинаковую проницаемость исследуемых сорбентов, которая на 1–2 порядка выше, чем у ионитов, содержащих ДВБ [5].

Полученные ионообменные смолы подверглись физико-химическим и механическим испытаниям. Для оценки эффективности синтезированных нами ионитов на основе ПУР-1 : ДВБ и ПУР-2 : ДВБ его сорбционные свойства сравнивали с аналогичными свойствами других ионитов (табл. 1).

Таблица 1 – Основные физико-химические характеристики ионитов

Ионит на основе	Выход, %	Содержание Br по 0,1 $AgNO_3$	Насыпной вес, г/Ма	Удельный объем набухшего ионита в OH-форме, мл/г	СОЕ (мг-экв/гл)			Механическая прочность, %
					Cu из раствора (5 г/л) $CuSO_4$	Co из раствора (5 г/л) $CoSO_4$	Ni из раствора (5 г/л) $NiSO_4$	
ПУР-1 : ДВБ	94,2	9,4	0,19	2,12	4,0	3,5	2,8	94,0
ПУР-2 : ДВБ	95,0	8,9	0,22	2,3	4,4	3,5	3,4	96,0
АВ-17	92,0	11,4	0,18	2,0	1,8	2,0	2,0	92,0
АВ-18	82,0	13,4	0,17	1,8	1,6	–	–	92,5

Как видно из таблицы 1, синтезированные иониты обладают более высокими сорбционными свойствами, чем иониты – АВ-17 и АВ-18.

Огромный интерес представляют исследования кинетики сорбции меди, никеля, кобальта, синтезированных ионитамина основе ПУР-1 : ДВБ и ПУР-2 : ДВБ из 0,1 н сернистых растворов этих металлов. Как показали проведенные исследования, наибольшей сорбируемостью обладает ион меди. Синтезированные иониты хорошо сорбируют ионы переходных металлов и могут найти применение при сорбции ионов металлов из растворов. Исследованные ионы по степени сорбции ионитами можно расположить в следующий ряд: Cu_{2+} > Co_{2+} > Ni_{2+}. Известно [5–6], что смолы, сочетающие функциональные азот- и фосфат- и карбоксильные группы, имеют сродство к ионам меди. Этим, видимо, объясняется высокая сорбционная способность ионитов к ионам меди. Это можно объяснить растворением содержащихся в ионитах низкомолекулярных фракций и частичным набуханием и растворением ионитов. Следовательно, иониты – кислотостойкие.

Таким образом, нами разработаны новые иониты из отходов для очистки сточных вод горнометаллургических предприятий. Практическое применение разработки может решить многие экологические, социальные и технологические проблемы отрасли в целом.

Литература:

1. Цветкова В.А. Экология. – М. : Химия, 2005. – 348 с.
2. Зияева М.А. Иониты на основе отходов / материалы международной научно-технической конференции «Инновация – 2013». – Т. : ТГТУ, 2013. – С. 230–232.
3. Ергожин Е.Е. Высокопроницаемые иониты. – Алма-ата : Былым, 2008. – 290 с.
4. Геллер Б.Э. Ионообменные смолы. – Минск : Знание, 2007. – 279 с.
5. Салдадзе К.М. Иониты и ионообменные смолы. – М. : Химия, 1984. – 320 с.
6. Дьячковский Ф.И. Полимеры и иониты. – М. : Химия, 2009. – 342 с.
7. Гальперин В.И. Расчеты констант химических реакций. – М. : Химия, 2004. – 240 с.

References:

1. Tsvetkova V.A. Ecology. – M. : Chemistry, 2005. – 348 p.
2. Ziyaeva M.A. Ionites on the basis of waste / materials of the international scientific and technical conference «Innovation – 2013». – T. : TGTU, 2013. – P. 230–232.
3. Ergozhin E.E. High-permeability ionites. – Alma-Ata : Bylym, 2008. – 290 p.
4. Geller B.E. Ion-exchange pitches. – Minsk : Knowledge, 2007. – 279 p.
5. Saldadze K.M. Ionites and ion-exchange pitches. – M. : Chemistry, 1984. – 320 p.
6. Dyachkovsky F.I. Polymers and ionites. – M. : Chemistry, 2009. – 342 p.
7. Galperin V.I. Calculations of constants chemical reactions. – M. : Chemistry, 2004. – 240 p.