

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ ОТ ДИМЕТИЛАМИНА, ТРИМЕТИЛАМИНА И ПИРИДИНА

Приведено результати досліджень по очищенню стоків виробництва іонообмінних смол, які утворюються на стадії амінірування хлорметілірованого сополімера, з установки регенерації амінів та метанолу. Вивчено сорбція діметиламіна, триметиламіна і піридіна на катіоніті DOWEX-МАС-3 в кислій формі. Відзначено ефективність регенерації катіоніту соляною кислотою

Ключові слова: діметиламін, триметиламін, піридин, сорбція, регенерація

Приведены результаты исследований по очистке стоков производства ионообменных смол, которые образуются на стадии аминирования хлорметилированного сополимера, с установки регенерации аминов и метанола. Изучена сорбция диметиламина, триметиламина и пиридина на катионите DOWEX-МАС-3 в кислой форме. Отмечена эффективность регенерации катионита соляной кислотой

Ключевые слова: диметиламин, триметиламин, пиридин, сорбция, регенерація

The results of research on wastewater treatment in production of ion-exchange resins formed at the stage of the chloromethylated copolymer amination are pre-sented in this work. The wastewater is obtained in draining amine-methanol regeneration plant. Sorption of dimethylamine, trimethylamine, and pyridine on cationite DOWEX-МАС-3 in the acid form has been studied. Effectiveness of the cation exchanger regeneration using hydrochloric acid has been established

Keywords: dimethylamine, trimethylamine, pyridine, sorption, regeneration

Е. А. Храброва

Преподаватель

Кафедра Химических технологий атомных электростанций*

Контактный тел.: (0692) 713-01-91

E-mail: Khrabrova81h@rambler.ru

Ю. А. Омельчук

Кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой

Кафедра Радиозащиты и экологической безопасности

*Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности

ул. Курчатова, 7, г. Севастополь, 99033

Контактный тел.: (0692) 713-005

E-mail: julja.omelchuk@rambler.ru

Н. Д. Гомеля

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой

Кафедра Экологии и растительных полимеров Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

пр. Победы, 37, г. Киев, 03056

Контактный тел.: (044) 236-60-83

E-mail: gomelya@users.ntu-kpi.kiev.ua

Введение

В настоящее время одним из видов отходов, образующихся при производстве ионообменных смол, являются жидкие отходы, содержащие высокие концентрации диметиламина (ДМА), триметиламина (ТМА) и пиридина. Жидкие отходы, содержащие амины и пиридин образуются на стадии аминирования хлорметилированного сополимера с установки регенерации аминов и метанола. Они относятся к классу органических загрязнителей и обладают негативным воздействием по отношению к различным объектам окружающей среды. Поэтому проблема извлечения аминов и пиридина с большой концентрацией из сточных вод,

предприятий по производству ионообменных смол, является актуальной и достаточно сложной задачей.

В последние годы для концентрирования аминов и пиридина из водных растворов используют химически модифицированные кремнеземы с привитыми гидрофобными радикалами, а так же макропористые полимерные сорбенты и силикаты [1-6].

В данной работе изучена сорбция и регенерация аминов и пиридина на слабокислотном катионите DOWEX-МАС-3 в кислой форме, которые позволят решить проблему выделения ТМА, ДМА и пиридина из сточной воды предприятий по производству ионообменных смол.

Постановка цели и задач научного исследования

Целью данной работы является исследование сорбционной способности катионита DOWEX-MAC-3 по диметиламину, триметиламину и пиридину при извлечении их из сточных вод предприятий по производству ионообменных смол и модельных растворов, определение эффективности регенерации ионита соляной кислотой.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- экспериментально изучалась сорбционная способность ионита по ДМА, ТМА и пиридину при извлечении их из сточных вод и модельных растворов;
- определялась эффективность регенерации ионита DOWEX-MAC-3 соляной кислотой.

Основная часть

В работе использовали кубовые остатки стадии аминирования полученного хлорметилированного сополимера (кубовые остатки со стадии регенерации аминов и метанола) производства ионообменных смол и их модельные растворы.

Кубовые остатки с установки регенерации аминов и метанола на стадии аминирования хлорметилированного сополимера содержат хлорид натрия ~ 37 г/дм³, сульфат натрия ~ 7 г/дм³, а так же диметиламин, триметиламин и пиридин в концентрациях ~ 2 г/дм³.

Как модельные растворы использовали: растворы с содержанием диметиламина ~ 1,35 г/дм³, триметиламина ~ 1,8 г/дм³ и пиридина ~ 2 – 7 г/дм³, хлорида натрия ~ 15 – 30 г/дм³ и сульфата натрия ~ 0,008 – 8 г/дм³.

Кроме того, при использовании пиридина очищали раствор, содержащий кроме хлорида и сульфата натрия, пиридин в концентрации ~ 0,5 – 2,5 г/дм³. Во всех аминоксодержащих растворах возможно присутствие метанола в концентрации ~ 2 г/дм³.

При исследовании извлечения катионов из воды ионообменным методом использовался слабокислотный катионит DOWEX-MAC-3 с характеристиками, приведёнными в таблице 1 [7]. Матрица слабокислого ионита марки DOWEX-MAC-3 представляет собой макропористый полиакрил, функциональные группы – карбоксильные. Ионы находятся в Н⁺- форме. Выпускается в виде мелкозернистого, непрозрачного белого цвета ионита.

Раствор, содержащий хлорид натрия, сульфат натрия, диметиламин (триметиламин или пиридин) в концентрации 0,5 – 2,5 г/дм³ пропускали через колонку, заполненную 20 см³ слабокислотного катионита DOWEX-MAC-3 в кислой форме. Расход раствора 10 – 15 см³/мин. Отбирали пробы по 0,2 дм³, анализировали на содержание аминов [8] и определяли рН. Растворы пропускали до тех пор, пока концентрация амина на выходе из колонки не становилась равной концентрации амина в исходном растворе. По полученным результатам строили выходные кривые адсорбции. Из приведённых кривых определяли динамическую обменную ёмкость (ДОЕ) ионита до проскока и полную динамическую обменную ёмкость (ПДОЕ) [9].

Таблица 1

Основные характеристики катионита DOWEX-MAC-3

Свойства	Значения
Ионная форма	Н ⁺ - форма
Полная обменная ёмкость (в Н ⁺ - форме), г-экв/дм ³	3,8
Массовая доля влаги, %	44 – 50
Гранулометрический состав:	
- размер зерен, мм	0,3 – 1,2
- массовая доля рабочей фракции, %	95 – 100
Насыпная масса, г/дм ³	750
Плотность, г/см ³	1,18
Максимальная температура, °С	120
Стойкость к изменению рН	5 – 14

При очистке кубовых остатков получения ионитов необходимо точно определить содержание свободных аминов и гидратную щёлочность раствора. В исследуемый раствор необходимо добавить рассчитанное количество соляной кислоты для нейтрализации щёлочи. После этого раствор пропускают через катионит в кислой форме, как описано выше.

При регенерации через катионит, объёмом 20 – 80 см³ в аммонийной форме пропускали раствор соляной кислоты концентрацией 3 – 10 %. Отбирали пробы объёмом 10 – 20 см³. Расход кислоты 1 – 5 см³/мин. В каждой пробе определяли содержание амина. По полученным результатам строили выходные кривые десорбции аминов. По массе десорбированного амина рассчитывали степень десорбции по формуле:

$$Z_q = \frac{C_q \cdot V_{пр}}{m_{с.а.}} \cdot 100\% , \tag{1}$$

где C_q – концентрация амина в регенерационном растворе,

V_{пр} – объём регенерационного раствора,
m_{с.а.} – масса сорбированного амина на ионите.
Для первой пробы – по формуле:

$$Z_1 = \frac{C_q^1 \cdot V_{пр}}{m_{с.а.}} \tag{2}$$

Для второй пробы – по формуле:

$$Z_2 = \frac{(C_q^1 + \tilde{N}_q^2) \cdot V_{пр}}{m_{с.а.}} \tag{3}$$

Для n-й пробы – по формуле:

$$Z_n = \frac{(C_q^1 + \tilde{N}_q^2 + \dots + C_q^n) \cdot V_{пр}}{m_{с.а.}} \tag{4}$$

Удельный расход регенерационного раствора рассчитывали как отношение объёма пропущенного регенерационного раствора (V_p) к объёму ионита (V_i):

$$q_y = \frac{V_p}{V_i} , \tag{5}$$

и строили зависимости степени регенерации от удельного расхода регенерационного раствора.

Результаты

Выходные кривые сорбции аминов из данных модельных растворов на слабокислотном катионите DOWEX-MAC-3 (в кислой форме) приведены на рис. 1.

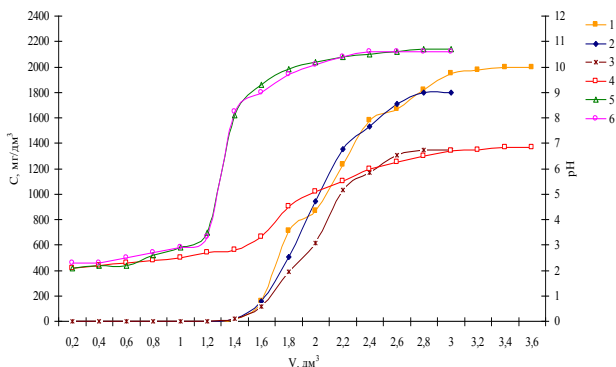


Рис. 1. Зависимость выходной концентрации пиридина (1), триметиламина (2), диметиламина (3) и pH среды от пропущенного объема модельного раствора пиридина (4), триметиламина (5), диметиламина (6) ($C_{C_5H_5N} = 2,0 \text{ г/дм}^3$, $C_{TMA} = 1,8 \text{ г/дм}^3$, $C_{DMA} = 1,35 \text{ г/дм}^3$, $C_{NaCl} = 25 \text{ г/дм}^3$, $C_{Na_2SO_4} = 7 \text{ г/дм}^3$) через слабокислотный катионит в H^+ -форме ($V_i = 20 \text{ см}^3$): $DOE_{C_5H_5N} = 1785 \text{ мг-экв/дм}^3$, $ПДОЕ_{C_5H_5N} = 2642 \text{ мг-экв/дм}^3$, $DOE_{TMA} = 2520 \text{ мг-экв/дм}^3$, $ПДОЕ_{TMA} = 3300 \text{ мг-экв/дм}^3$, $DOE_{DMA} = 2450 \text{ мг-экв/дм}^3$, $ПДОЕ_{DMA} = 3298 \text{ мг-экв/дм}^3$

Как видно из рисунков, амины весьма эффективно сорбируются на катионите. Обменная динамическая емкость до проскока по диметиламину составила 2450 мг-экв/дм^3 , триметиламину – 2520 мг-экв/дм^3 и по пиридины – 1785 мг-экв/дм^3 . Полная обменная емкость по данным аминам составила 3298 мг-экв/дм^3 , 3300 мг-экв/дм^3 и 2642 мг-экв/дм^3 соответственно.

Еще более интересные результаты получены по десорбции аминов при регенерации катионита 10 %-й соляной кислотой. Содержание аминов в первых пробах регенерационного раствора было эквивалентно исходной концентрации кислоты в растворе (рис. 2, 3).

То есть на начальном этапе регенерации кислота полностью связывается выделившимися аминами:

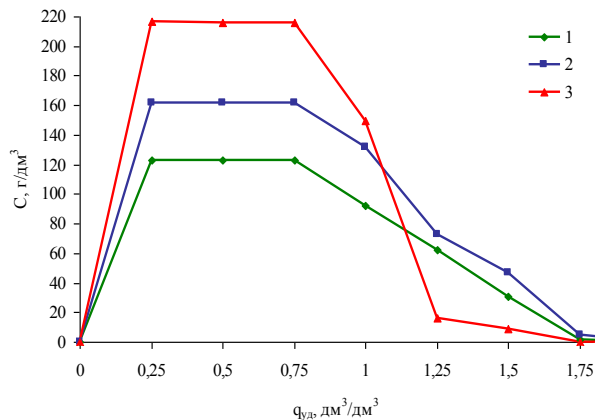
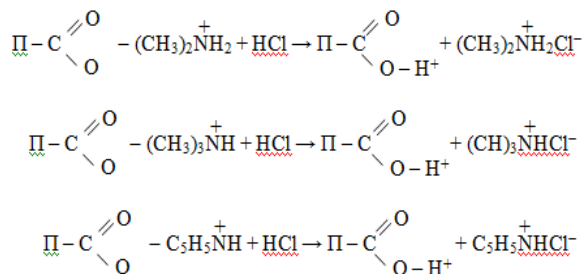


Рис. 2. Зависимость концентрации диметиламина (1), триметиламина (2) и пиридина (3) при регенерации катионита DOWEX-MAC-3 ($V_i = 80 \text{ см}^3$) соответственно в диметиламмонийной форме (1), триметиламмонийной форме (2) и пиридиниевой форме (3) от удельного расхода регенерационного раствора (10 %-й HCl)

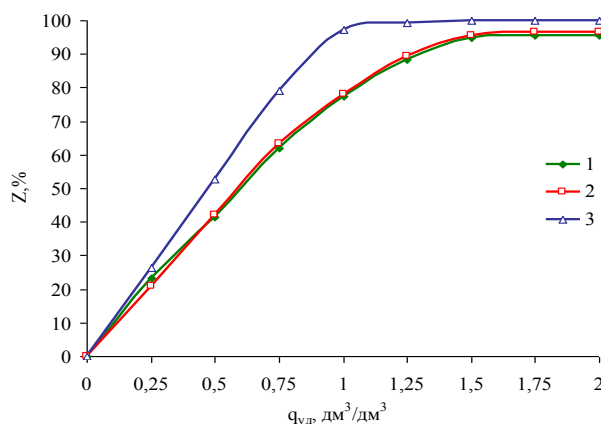


Рис. 3. Зависимость степени регенерации катионита DOWEX-MAC-3 соответственно в диметиламмонийной форме (1), триметиламмонийной форме (2) и пиридиниевой форме (3) от удельного расхода регенерационного раствора (10 %-й HCl)

Первыми пробами регенерационного раствора вымывается ~ 80 – 95 % сорбированного амина. При этом концентрация диметиламминий хлорида в растворе достигает 223 г/дм^3 , триметиламминий хлорида – 260 г/дм^3 , а пиридиний хлорида – 316 г/дм^3 . Очевидно, что данные растворы целесообразно направлять на стадию регенерации метанола и аминов. Это позволит амины полностью возвращать в производство.

Подобные результаты были получены и при очистке реальных кубовых остатков стадии аминирования хлорметилированного сополимера (ХМС), содержащих диметиламин и пиридин. В данном случае необходимо четко определить гидратную щелочность и содержание аминов. Свободную щелочь нейтрализовали эквивалентным количеством соляной кислоты. Затем раствор профильтровали через фильтр «синяя лента»

от взвешенных веществ и пропустили через катионит DOWEX-MAC-3 в кислой форме. Объем ионита 20 см³, объем раствора – 3,0 дм³. Результаты сорбции диметиламина и пиридина представлены на рис. 4.

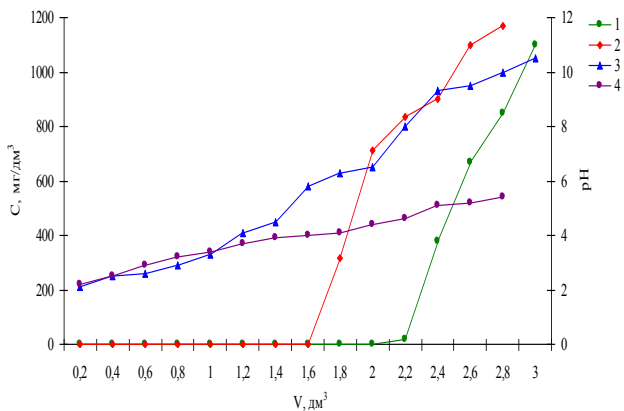


Рис. 4. Зависимость выходной концентрации диметиламина (1), пиридина (2) и pH растворов пиридина (3) и диметиламина (4) от пропущенных объемов кубовых остатков ($C_{DMA} = 1,3 \text{ г/дм}^3$, $C_{Cl^-} = 41 \text{ г/дм}^3$, $C_{SO_4^{2-}} = 86,4 \text{ мг/дм}^3$) (1, 3), ($C_{C_5H_5N} = 1,6 \text{ г/дм}^3$, $C_{Cl^-} = 31 \text{ г/дм}^3$, $C_{SO_4^{2-}} = 67,2 \text{ мг/дм}^3$) (2, 4) через слабокислотный катионит DOWEX-MAC-3 в кислой форме ($V_i = 20 \text{ см}^3$): $DOE_{DMA} = 2700 \text{ мг-экв/дм}^3$, $ПДОE_{DMA} = 3499 \text{ мг-экв/дм}^3$, $OEC_{C_5H_5N} = 1600 \text{ мг-экв/дм}^3$, $ПДОE_{C_5H_5N} = 2160 \text{ мг-экв/дм}^3$

Обменная емкость до проскока по диметиламину составила 2700 мг-экв/дм³, полная динамическая обменная емкость – 3499 мг-экв/дм³, что даже несколько выше, чем в случае модельного раствора. Высокая обменная емкость была и при выделении пиридина – 1600 мг-экв/дм³ до проскока и 2160 мг-экв/дм³ – полная. Очевидно, что при большем объеме раствора последний показатель был бы на уровне модельного раствора ~ 2600 мг-экв/дм³.

Для регенерации использовали 3 %-ю соляную кислоту. Как и в случае модельных растворов в первых пробах раствора содержание аминов было эквивалентно содержанию кислоты. При этом при удельном расходе регенерационного раствора 3 дм³/дм³ для пиридина и 4 дм³/дм³ для диметиламина степень десорбции составляет 94 – 96 % (рис. 5, 6). При использовании 10 % соляной кислоты практически полной регенерации слабокислотного катионита можно было бы достичь при удельном расходе регенерационного раствора 0,9 дм³/дм³ для пиридина и 1,2 дм³/дм³ для диметиламина.

В целом, на данном этапе очистки воды на 1 м³ катионита при его регенерации достаточно ~ 2 м³ 10 % соляной кислоты. При этом при регенерации первые 50 % регенерационного раствора можно направлять на переработку, а другие 50 % следует использовать повторно. Это обеспечит полную регенерацию катионита при максимальной концентрации аминов в растворах, которые направляют на переработку.

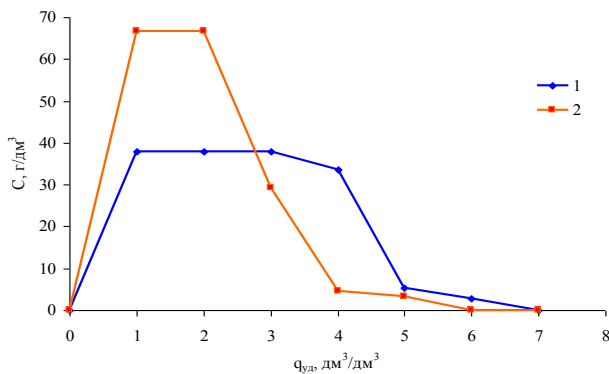


Рис. 5. Зависимость концентрации диметиламина (1) и пиридина (2) от удельного расхода 3 %-й соляной кислоты через слабокислотный катионит DOWEX-MAC-3 в диметиламмонийной (1) и пиридиниевой форме (2) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

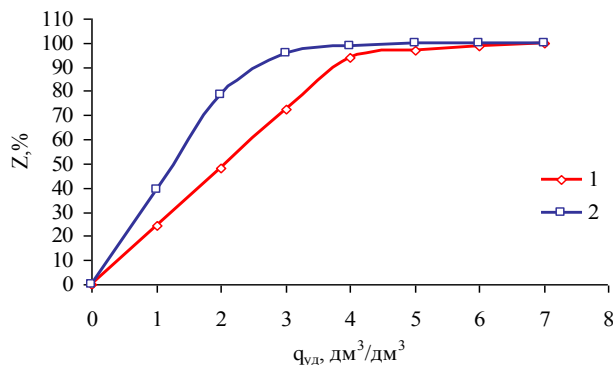


Рис. 6. Зависимость степени регенерации слабокислотного катионита DOWEX-MAC-3 в диметиламмонийной (1) и пиридиниевой форме (2) от удельного расхода 3 %-й соляной кислоты

Выводы

1. На примере катионита DOWEX-MAC-3 показано, что слабокислотные катионы в кислой форме эффективно сорбируют ДМА, ТМА и пиридин из водных растворов, содержащих сульфат и хлорид натрия в отсутствие свободной щёлочи.
2. Установлено, что при регенерации слабокислотных катионов в аммонийной форме растворами соляной кислоты можно достичь 100 % степени регенерации ионов при достижении концентрации аминов равных исходным концентрациям кислоты в г-экв/дм³.
3. Свободные амины из отработанных регенерационных растворов легко выделяют при их обработке стехиометрическим количеством щёлочи, что позволяет перерабатывать данные регенерационные растворы на существующих установках регенерации аминов.
4. Перспективой дальнейшей работы будет исследование эффективности регенерации ионита DOWEX-MAC-3 от ДМА, ТМА и пиридина различными кислотами с различной концентрацией.

Литература

1. Jandera P. Comparison of Various Sorbents for the Enrichment of Samples of Aliphatic Amines Using Solid-Phase Extraction Prior to the Determination by HPLC with Fluorimetric Detection. / Jandera P., Ventura K., Hladonikova R., Churacek J. // *J. Liq. Chromatogr.*, 17(1), 1994. P. 69 – 95.
2. Kaczvinsky J. Cation-Exchange Concentration of Basic Organic Compounds from Aqueous Solution / Kaczvinsky J., KoiShi S., Fritz J. // *Anal. Chem.* 55. 1983. P. 1210 – 1215.
3. Тихомирова Т.И. Распределение протонированных и молекулярных форм аминов в системе сорбент-вода. / Т.И. Тихомирова, П.Н. Несторенко, А.В. Хрящевский [и др.] // *Журнал физической химии*. – М.: МАИК «Наука/Интерпериодика». – 2001. – Т. 75. – № 4. – С. 617 – 621.
4. Тихомирова Т.И. Сорбционно-спектроскопическое определение меди, ртути и аминов с использованием химически модифицированных кремнезёмов. / Т.И. Тихомирова, М.В. Кузнецов, В.И. Фадеева [и др.] // *ЖАХ*. – М.: Наука. – 2000. – Т. 55. – № 8. – С. 816 – 820.
5. Тихомирова Т.И. Сорбция алифатических аминов макропористым полимерным сорбентом и кремнезёмом, химически модифицированным гексадецильными группами. / Т.И. Тихомирова, А.В. Хрящевский, В.И. Фадеева [и др.] // *ВМУ*. – М.: Химия. – 1999. – Сер. 2. Т. 40. – № 6. С. 365 – 369.
6. Гунич С.В. Исследование физической адсорбции органических загрязнителей в водных объектах окружающей среды. / С.В. Гунич, Е.В. Янчуковская // *Успехи современного естествознания*. Пенза: Издательский Дом «Академия Естествознания». – 2009. – № 9. – С. 30 – 33.
7. Водоподготовка: Справочник. /Под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм. – 2007. – 240 с.
8. Сиггя С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам.: Пер. с англ. – М.: Химия. – 1983. – 672 с.
9. Иониты. Методы определения динамической обменной емкости: ГОСТ 20255.2-89. – [Действующий от 2002-01-01]. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 9 с. – (Межгосударственный стандарт).