

УДК 564.48.01

РАЗРАБОТКА НОВОГО ИОНИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Мухамедгалиев Б.А., д.т.н., профессор (ТашГТУ)

Мусаев О.М., к.т.н., доцент (ТашИИТ)

Панъжиев У.Р., ст. преп. (КарИЭИ)

Сегодня нет острой необходимости доказывать, что принцип потребительства, точнее, условия природно-материальной жизни общества, послужившие его основанием, по существу уже исчерпаны. Изменения в биосфере, являющиеся результатом активной человеческой деятельности в нынешнем столетии (повышение температуры поверхности Земли, глобальное загрязнение воды, воздуха и почвы, опустынивание планеты, загрязнение Мирового океана, разрушение озонового слоя), известны сейчас каждому человеку. Поэтому современные концепции природопользования должны базироваться на принципах гармоничной оптимизаций условий взаимодействия человека с природой [1].

Общеизвестно, что нефтегазовая отрасль любой страны оказывает отрицательное влияние на разные компоненты окружающей среды, загрязняя атмосферу - выбросами вредных и токсичных газопылевых выбросов, гидросферу - сбросами промышленных сточных вод, литосферу - образованием и размещением вредных, ядовитых твердых отходов.

При этом особо важное значение имеет решение проблемы очистки и обезвреживания промышленных сточных вод нефтегазовой отрасли, сектора экономики нашей республики.

В этом аспекте, в связи с развитием состава и ассортиментов образующихся промышленных сточных вод этой отрасли неуклонно растет стабильно прогрессирующем темпом, интерес к хелатообразующим макромолекулам возрастает с каждым годом [2].

При синтезе этих ионитов в структуру исходного полимера вводят характерные группы, известные из аналитической химии как наиболее специфические осадители. Они вступают во взаимодействие с ионами металлов не только ионными, но и координационными связями с образованием циклических (хелатных) комплексных соединений. Специфичность фиксированных групп определяется степенью диссоциации образующегося комплексного соединения, которая закономерно связана с его устойчивостью. В качестве исходного продукта для получения таких ионитов применяют полиаминоستيрылы и полистиролдиазонийхлориды линейной и пространственной структур. Они селективно сорбируют ионы меди, никеля, кобальта и многих других металлов из раствора при $pH=4-8$, что соответствует обычным закономерностям комплексообразования [3].

В этом аспекте, для синтеза подобных ионитов нами предприняты попытки синтеза новых хелатообразующих ионитов на основе конденсации сополимера мономерной четвертичной фосфониевой соли (МЧФС) с дивинилбензолом (ДВБ) с хлоруксусной кислотой при 60-70°C в течение 10-12 часов с последующим омылением 15%-ным раствором серной кислоты или спиртовыми растворами щелочей. В таблице 1, приведена вероятность образования различных последовательностей звеньев в макромолекулах сополимеров на основе вышеуказанных мономеров.

Различие микроструктуры при одном и том же среднем составе означает различие величин и характера композиционной неоднородности. Это позволяет рассчитывать значения состава X_1 сополимера, вероятностей $P\{U_k\}$ различных последовательностей U_k мономерных звеньев и композиционную неоднородность при заданном составе x_1 мономерной смеси, а затем усреднять эти «мгновенные» статистические характеристики с учетом изменения x_1 в ходе процесса.

Такой двухэтапный способ расчета, (при котором сначала решаются статистические, а потом динамические задачи), определяется самой спецификой процесса сополимеризации и не зависит от выбора ее кинетической модели. Последняя задает аналитические зависимости «мгновенных» статистических характеристик от x_1 и относительных активностей. Такие зависимости для концевой и предконцевой моделей хорошо известны, поскольку распределение звеньев в этих случаях описывается Марковской статистикой [4]. Это дает качественное представление о характере распределения мономерных звеньев в цепи сополимера и получить по значениям констант сополимеризации. С помощью же статистических методов, используя r_1 и r_2 можно дать и количественную оценку распределения. Функцию распределения отрезков цепи по числу звеньев при условии глубоких конверсии находили следующим образом. Вероятность образования диад M_1M_1 и M_1M_2 определяются уравнениями:

Таблица 1

Вероятность образования различных последовательностей звеньев в макромолекулах сополимеров и средняя длина последовательностей одноподобных звеньев в сополимере МЧФС и ДВБ

$M_1 M_1$	$M_1 M_2$	$M_2 M_1$	$M_2 M_2$	L- M_1	L- M_2
МЧФС +ДВБ					
0,09	1,96	1,94	95,97	1,04	49,89
0,95	4,04	4,04	91,45	1,10	23,54
1,83	7,94	7,94	82,56	1,23	11,34
7,09	13,89	13,89	65,10	1,51	5,68
23,86	19,27	19,27	38,18	2,20	2,98

$$P_{11} = \frac{K_{11}[M_1][M]}{K_{11}[M_1][M_1] + K_{12}[M_1]} = 1 / (1 + 1 / r_1 [M_1] / [M_2]),$$

$$P_{12} = 1 - P_{11} = 1 / (1 + r_1 [M_1] / [M_2]).$$

Проводя некоторые преобразования в решении линейных алгебраических уравнений, получим:

$$Q_1 = n \left[r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \right]^{n-1} / \left[1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} \right]^{n+1}.$$

Полученные уравнения позволяют вывести уравнения состава сополимера, не прибегая к представлениям об установлении в реакционной системе квазистационарного состояния. Располагая экспериментальными данными по внутримолекулярному распределению мономерных звеньев, можно таким образом решить обратную задачу – определить константы сополимеризации.

Синтезированные сополимеризацией мономерной четвертичной соли аллилтрифенилфосфонийбромид с ДВБ высокомолекулярные продукты после обработки 5%-ным водным раствором щелочи для перевода в ОН-форму представляют собой ионообменные смолы, обладающие высокой обменной емкостью и комплексом ценных свойств.

Константа диссоциации синтезированного ионита составляет $pK=3,40$ при ионной силе 0,1 ($NaNO_3$) и 20°C. Изучено комплексообразование Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и UO^{2+} ионов. Потенциомет

рическим методом установлены состав и константы неустойчивости комплексов. Щелочноземельные элементы Ca^{2+} и Sr^{2+} образуют слабые комплексы. С редкоземельными элементами Ce^{3+} и Y^{3+} , обладающими высокими комплексообразующими свойствами и значительными координационными числами, синтезированные иониты дают устойчивые хелаты даже в присутствии избытка указанных ионов металлов.

Из-за низкой проницаемости макромолекулы реакцию проводили в достаточно жестких условиях, что отрицательно сказывается на механической прочности и химической стойкости полученного ионита.

Для устранения вышеуказанных недостатков, мы проводили процесс конденсации в присутствии 8-оксихинолина, т.к. 8-оксихинолин представляет огромный интерес как аналитический реагент для обратной сорбции. Кроме того в изученных литературных источниках иониты на основе 8-оксихинолина имеют ряд недостатков. Они мало изучены, нет сравнительных данных о структуре и устойчивости комплексов ионов различных металлов с оксихинолиновыми группами полимеров.

Для получения комплексообразующего ионита сополимеры мономерной четвертичной фосфониевой соли с ДВБ конденсировали с 5-хлорметил-8-оксихинолином в среде органических растворителей. Наибольшая степень превращения макромолекулы достигается в кипящей смеси диметилформамида и воды (1:0,5 по объему) в течение 3-5 час при соотношении сополимер (основа-моль): 5-хлорметил-8-оксихинолин (моль) равном 1:1,4. В случае полимера гелевой структуры она не превышает 10-20%. На основе макропористых образцов с аминообменной емкостью 3,6 (20%), 3,8 (12%) и 4,2 мг экв/г (6% ДВБ) синтезированы ионообменники, сорбирующие 2,1, 2,6 и 3,2 мг экв/г Cu^{2+} при $\text{pH}=3,5$ соответственно. Это составляет 68-90% выхода, если в реакции участвует один атом водорода четвертичной соли, что из-за стерических препятствий представляется наиболее вероятным.

Установлено, что сорбционная способность полученных ионитов в значительной степени зависит от кислотности растворов. Это может быть использовано для селективного извлечения ионов металлов. Максимальное количество ионов магния поглощается из раствора с pH выше 7, марганца – 6-7, кобальта и никеля 4-5. Емкость по ионам меди остается высокой в еще более кислых средах, например для образца с 12% ДВБ при $\text{pH}=3$ она составляет 2,6 мг экв/г.

наибольшей комплексообразующей способностью обладают ионы меди, наименьшей – магния, который отличается от других исследованных металлов строением электронной оболочки. Кроме того, с увеличением количества ДВБ в составе ионита, поглощающая способность ионита закономерно возрастает (рис.1).

На основании проведенных нами исследований подтверждена эффективность новых ионитов при очистке сточных вод нефтегазовой промышленности. В результате конденсации сополимеров с 8-оксихинолином наблюдается увеличение производительности и селективности процесса извлечения ионов металлов

Заключение. К настоящему времени нами накоплен большой объем экспериментальных данных, характеризующих, в

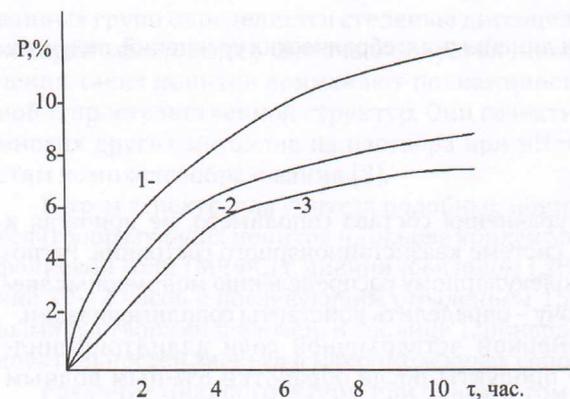


Рис.1. Влияние соотношения сополимер: 8-оксихинолин на степень поглощения ионов металлов, масс.ч.: 1-80:20, 2-60:40, 20:80

основном, изменение свойств и структуры поверхности модифицированных ионитов. Однако, представления о механизме этого процесса существуют в самом общем виде и являются феноменологическими. Это обстоятельство связано со сложностью обоих объектов, принимающих участие в процессе модификации.

Литература

1. Баланда В.Ю. Оптимизация локальной очистки поверхностного стока предприятий железнодорожного транспорта. Автореф. дисс. к.т.н. ПГУПС. 2004. - 22 с.
2. Дикаревский В.С., Курганов А.М., Нечаев А.П., Алексеев М.И. Отведение и очистка поверхностных сточных вод. Л.: Стройиздат. 1990. - 224 с.
3. Иванов В.Г., Черников Н.А. Водоотводящие системы промышленных предприятий. СПб.; ООО «Издательство «ОМ-Пресс». 2007. - 244 с.
4. Черников Н.А., Иванов В.Г., Мусаев О.М. Устройство для сбора и удаления плавающих жидких веществ. Патент на полезную модель. Заявка № 2009119531/22(026894) от 22.05.2009. М. РОСПАТЕНТ, 22 июня 2009. - 3 с.

Аннотация

Мақолада нефт-газ саноати оқова сувларни тозалашда қўлланиладиган сополимер ва ионитларни кимёвий модификация қилиш имкониятлари ўрганилган. Модификация қилинган ионитларни қўллашнинг аниқ соҳалари аниқланган.

Summary

The article describes some of the features of chemical modification of ion-exchange resins and copolymers based on them that are used for ion exchange purification of waste wateroil and gas industry. Showing the specific scope of the modified polymeric ion exchangers.