

УДК 564.48.01

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИОНООБМЕННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ НОВЫМИ ИОНИТАМИ

У.Р. Панжиев<sup>1</sup>, З.А. Нурузова<sup>2</sup>, Б.А. Мухамедгалиев<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Каришинский инженерно-экономический институт

<sup>2</sup>Ташкентская медицинская академия

<sup>3</sup>Ташкентский архитектурно-строительный институт

*В статье рассмотрены некоторые возможности химической модификации сополимеров и ионитов на их основе, применяющихся для ионообменной очистки сточных вод нефтеперерабатывающей и химической промышленности. Показаны конкретные сферы применения модифицированных полимерных ионитов.*

*Ключевые слова: ионообменная очистка, металлсодержащих сточные воды, полимерные иониты, сомономер, сополимеризация, фильтрат, сорбат.*

Разработанные нами на основе четвертичных фосфониевых солей ионообменные смолы (иониты) представляют собой типичные твердые гигроскопичные гели, практически нерастворимые в воде и обычных растворителях. Они относятся к классу высокомолекулярных соединений, полученных путем поликонденсации и полимеризации органических веществ [1].

Повышенная сорбционная емкость смол обуславливает ионный обмен, протекающий между ионитом и раствором электролита в случае их контакта. Ионообмен обусловлен в основном электростатическими силами, однако не исключается влияние структуры самого ионита и свойств растворителя.

Установлено, что каждый ионит состоит из высокомолекулярной пространственной сетки углеводородных цепей – «каркаса» (иначе «матрицы»), «сшитого» поперечными валентными силами, или силами решетки, что препятствует его разъединению. Таким образом, зерно ионита – это как бы одна гигантская молекула. Для образования поперечных связей наиболее часто применяют дивинилбензол и степень «сшивки» ионита выражают в процентах дивинилбензола, добавленного в процессе полиме-

ризации ионообменной смолы. В зависимости от числа поперечных связей средний размер пор ионита изменяется от нескольких ангстрем до величин, больших на два порядка (для ионита в набухшем состоянии) [2].

В противоположность цеолитам, матрица синтезированных нами синтетических ионообменных смол не обладает правильной периодической структурой, а представляет собой беспорядочную трехмерную систему с неодинаковыми размерами пор. Вследствие этого эти иониты относятся к гетерокапиллярным системам. В матрице закреплены функциональные, химически активные (ионогенные) группы, несущие электроотрицательные или электроположительные заряды (фиксированные ионы). Они придают иониту кислый или щелочной характер. Заряд каркаса компенсируется противоположно заряженными ионами (противоионы), в результате чего твердое вещество сохраняет электронейтральность. Противоионы подвижны внутри каркаса и способны к обмену с ионами раствора электролита [3]. В соответствии с химической природой все ионообменные смолы делятся на два вида. Иониты, содержащие активные кислотные группы и способные к обмену катионы, по общепринятой терминологии называют катионитами, а иониты, содержащие активные группы основного характера и под-

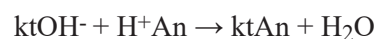
\*E-mail:bjd1962@mail.ru.

вижные анионы, – анионитами. В катионитах в качестве активных групп наиболее часто встречаются сульфогруппа, карбоксильная, фосфорнокислая и гидроксильная группы. Катиониты, все подвижные ионы которых представляют собой ионы водорода, обозначаются как Н-катиониты (или Н-форма катионита). Если же ионы водорода замещены другими катионами ( $\text{Na}^+$  или  $\text{Ca}^{2+}$ ), то применяются соответствующие обозначения: Na- или Ca-катионит, Ca(Na)-форма катионита, или общий термин – солевая форма катионита. Аниониты с однокатионными ионогенными группами содержат в качестве активных групп алифатические или ароматические первичные и вторичные (реже третичные) амины, четвертичные аммониевые и сульфониевые основания [4]. Для анионитов аналогично катионитам вводят следующие условные обозначения: ОН-анионит или ОН-форма анионита, Cl-анионит или Cl-форма анионита и т. д., а также обобщенный термин – солевая форма анионита. По степени ионизации аниониты подразделяют на сильно- и слабоосновные. Первые – с четвертичными аммониевыми или сульфониевыми основаниями в качестве ионогенных групп – вступают в реакцию обмена в нейтральной и слабокислой среде. Вторые (аминосмолы) участвуют в ионообмене лишь в кислых средах, причем полнота обмена увеличивается с возрастанием кислотности среды. Процесс ионного обмена складывается из диффузии ионов растворенного электролита к поверхности зерен сорбента, диффузии их внутрь сорбента, вытеснения подвижных ионов сорбента из сферы влияния анионного (или катионного) комплекса и диффузии вытесненных подвижных ионов из фазы сорбента в раствор. Экспериментально выявлено, что процесс ионного обмена с участием разработанных нами ионитов имеет некоторое сходство с адсорбцией. Но, несмотря на существенные различия, часто, на практике трудно провести границу между названными процессами, так как обмен противоионов почти всегда сопровождается адсорбцией, а большая часть обычных адсорбентов, например окись алюминия, активированный уголь, могут действовать как иониты. Рассматриваемый процесс может осуществляться в статических и динамических условиях. В первом случае испытуемый раствор приводят в соприкосновение с ионитом и

тщательно перемешивают. Происходит ионообмен, в результате, которого активная группа ионита оказывается в стабильной солевой форме, не подвергающейся гидролизу при промывке (изменение объема ионита невелико). В производственных и аналитических работах чаще всего используют ионообмен в динамических условиях. В этом случае обмен проводят в колонках, наполненных требуемым количеством подготовленного ионита. Испытуемый раствор очень медленно фильтруют через слой ионита, при этом ионит насыщается ионами из раствора в обмен на противоионы. Процесс сопровождается очень малым тепловым эффектом (1 ккал/моль); скорости обмена высоки как для ионитов в кислой и основной формах, так и в солевой (при регенерации).

В этом контексте, представляло интерес выявление механизма и закономерностей ионообменной очистки промышленных сточных вод нефтеперерабатывающей промышленности, новыми ионитами, разработанными на основе четвертичных фосфониевых солей (МЧФС) с дивинилбензолом (ДВБ) и метилметакрилатом (ММА).

Для сравнительного анализа применяли различные промышленные аниониты зарубежного производства, характеристика которых приведена в таблице 1. Снижение кислотного числа сточных вод при очистке ионитом может происходить в результате следующей реакции:



где:  $\text{ktOH}^-$  – гидроксильная форма анионита (ионит активированный – в рабочем положении);  $\text{H}^+\text{An}$  – кислота в масле;  $\text{ktAn}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  продукты ионообмена.

Нами была разработана технология активации ионита, т. е. перевод его из солевой формы в гидроксильную. Методика активации заключается в следующем. Ионит в течение 1 ч набухает в дистиллированной воде, которую затем отсасывают из колонки с помощью вакуумного насоса. Набухший ионит переводят в активную форму обработкой его 5%-ным раствором NaOH. Затем промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и отсасывают промывные воды до воздушно-сухого состояния ионообменной смолы.

Опытным путем было установлено, что для очистки сточных вод нефтепереработки следу-

**Таблица 1. Основные показатели анионитов**

Показатели	АВ-17	АВ-18	ПУР-1	ПУР-2
Насыпная плотность товарного продукта, г/м <sup>3</sup> , не менее	0.068	0.74	0.6	0.55
Обменная емкость, мг-экв/г, не менее: статическая динамическая	7 150–190	8 400–600	9 480	9 440
Размер зерен, мм	0.3–2.0	0.35–1.2	0.4–1.7	0.3–1.6
Влажность ионита продукта, %, не более	60	30–50	15	25
Внешний вид	Светло-коричневые зерна	Желтые зерна шарообразной формы	Коричневые зерна	Прозрачные зерна

**Таблица 2. Значения оптимальной продолжительности контактирования ионита АВ-17 и сточных вод**

Продолжительность контактирования, мин.	Кислотное число, сточных вод, мг/КОН/г	Продолжительность контактирования, мин.	Кислотное число, сточных вод, мг/КОН/г
0	0.17	30	0.030
5	0.095	45	0.030
15	0.057	60	0.030
20	0.030	75	0.030

ет использовать свежеприготовленный ионит, так как даже незначительное соприкосновение с воздухом снижает его ионообменную способность. Было также определено, что увеличение расхода NaOH практически не изменяет обменной емкости ионита. Для активации 100 г ионита достаточно 0.5–1.0 л 5%-ного раствора NaOH. Экспериментально была найдена оптимальная температура (30°C) процесса ионообменной очистки сточных вод с разработанными ионитами. При температуре 30°C достигается сравнительно высокая эффективность использования ионита. Оптимальная продолжительность контактирования сточных вод содержащих нефтепродукты с ионитом АВ-17 (расход ионита 10%, температура масла 40°C) видна из следующих данных (табл. 2) [5]:

Нами также была разработана методика регенерации отработанного ионита. Его сначала промывали бензином до бесцветного фильтра, а затем в течение суток сушили на воздухе. Воздушно-сухую отработанную смолу

из солевой формы переводили в гидроксильную (активную), обрабатывая 5%-ным раствором NaOH по принятой технологии. Эффективность снижения кислотного числа сточных вод, содержащих нефтепродукты уменьшается при повторных регенерациях ионита. Например, свежий ионит АВ-17 снижает кислотное число сточных вод с 0.11 до 0.015 мг КОН/г (при расходе 10%), а регенерированный ионит – до 0.018 после первой регенерации и до 0.023 мг КОН/г — после второй.

Анализ экспериментальных данных показывает, что использованные очистки сточных вод содержащих нефтепродукты иониты по нейтрализующей способности можно расположить в следующий ряд: ПУР-2, ПУР-1, АВ-17, АВ-18. Наиболее эффективными являются иониты ПУР-1 и ПУР-2; при любых температурных режимах их расход для получения кислотного числа очищенных сточных вод 0.05–0.02 мг КОН/г составляет 3–5 вес. % от объема очищаемой воды. С повышением температуры

контактирования степень снижения кислотного числа несколько увеличивается.

На основе проведенных экспериментальных исследований можно сделать вывод, что разработанные иониты на основе мономерных четвертичных фосфониевых солей с дивинилбензолом и метилметакрилатом могут применяться не только в качестве ионообменников, позволяющих нейтрализовать кислые продукты в составе промышленных сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий, могут успешно заменить дорогие и труднодоступные иониты, адсорбенты, завозимые из-зарубежа и широко используемые для очистки сточных вод в промышленности. Следует также отметить, что при очистке промышленных сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий разработанными ионообменными смолами эффективность извлечения ионов металлов значительно повышается.

## Библиография

1. Панжиев У.Р., Мухамедгалиев Б.А. Изучение основных закономерностей и оптимизация равновесия ионита с внешним раствором. Журнал Нефть и газ Узбекистана. №1, 2016. с. 35–39.
2. Дряхлов В.О. Исследование разделения водомасляных эмульсий, стабилизированных ПАВ марки «Неонол», с помощью плазменно-модифицированных мембран. Журн. Экология. 2014. №5, с. 44–45.
3. Хэм Р. Сополимеризация. 3-издание. М: Инлит. 2012. с. 348.
4. Зияева М.А., Панжиев У.Р. Разработка нового ионита для очистки сточных вод нефтегазоперерабатывающих предприятий. Журнал Нефть и газ Узбекистана. №4, 2015. с. 58–62.
5. Денисова В.В. Промышленная экология: учебное пособие / под ред. В.В. Денисова; Ростов на Дону: Феникс: Издат. центр Март, 2013. 720 с.

## Phosphor containing ionit for peelings of the sewage is mining industry

*U.R.Panjiev, Z.A.Nuruzova, B.A.Mukhamedgaliev*

*In article are considered some possibility of the chemical modification copolymers and ionits on their base, using for ioning changed peelings of the sewages is oil-referiner and chemical industry. They are shown concrete spheres of the using modified polymeric ionits.*

*Key words: ioning changed peelings, metal containing sewages, polymeric ionits, comonomer, copolymerization, filtrate, sorbet.*