

УДК 628.31

**В. А. Ашуйко**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **О. Е. Соколовская**, магистр (БГТУ); **Л. Н. Новикова**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **С. Е. Орехова**, кандидат химических наук, доцент, декан факультета химической технологии и техники (БГТУ)

### ВЫДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ ИЗ МАТОЧНОГО РАСТВОРА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МЕТИЛАКРИЛАТА

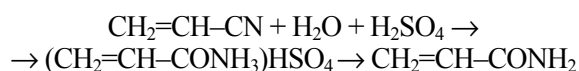
В производстве метилакрилата образуются жидкие отходы, содержащие большое количество серной кислоты и органических соединений. Нейтрализация серной кислоты и удаление из отходящей воды органических соединений – необходимые стадии для получения сульфата аммония. Предложены методы очистки сточных вод, образованных при производстве метилакрилата. Очистку сточных вод проводили методами окисления, флотации и экстракции. Наиболее эффективная очистка достигается при комбинации нескольких физико-химических способов. Очистка сточных вод от органических примесей позволяет получить в качестве побочного продукта сульфат аммония высокого качества.

A liquid waste, containing a considerable quantity of sulfuric acid and organic compounds, is formed in production of methyl acrylate. Neutralization of sulfuric acid and removal from departing organic compounds are necessary stages for reception of ammonium sulfate. Methods of sewage treatment, formed at producing of methyl acrylate have been offered. Sewage treatment spent methods of oxidation, flotation and extraction. The most effective clearing is reached at a combination of several physical and chemical ways. Sewage treatment from organic impurity allows to receive ammonium sulfate of high quality as a by-product.

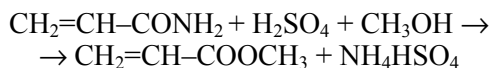
**Введение.** Производство полимерных материалов и сырья для их получения – одна из ведущих отраслей химической промышленности в Республике Беларусь. Широко известный способ получения эфиров акриловой кислоты основан на сернокислотной гидратации нитрила акриловой кислоты в сульфат акриламида с последующим его омылением и эфиризацией в метилакрилат. Этот способ используется при получении метилакрилата на ОАО «Полимир» (г. Новополоцк).

Технологический процесс производства метилакрилата осуществляется в две стадии:

– гидратация нитрила акриловой кислоты в водной среде с не менее чем стехиометрическим количеством серной кислоты, в результате которой происходит образование акриламида:



– этерификация в водной среде акриламида метанолом в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  как катализатора с одновременной отгонкой образующегося метилакрилата. Продуктами этого превращения являются метилакрилат и гидросульфат аммония:

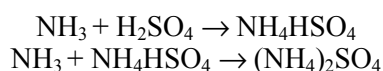


Основные и побочные продукты этих процессов и являются загрязняющими веществами, присутствующими в сточных водах (так называемых маточных растворах). Маточный раствор получения метилакрилата на ОАО «Полимир» (г. Новополоцк) характеризуется следующим составом: серная кислота – до 15 мас. %; гидросульфат аммония – до 30 мас. %; диме-

тилсульфат – до 1 мас. %; метилсульфат – до 2,5 мас. %; метанол и другие органические примеси (в пересчете на углерод) – до 4 мас. %; полимеры – до 5 мас. %.

В результате проведения этерификации акриламида образуется аммиак, который реагирует с серной кислотой с образованием гидросульфата аммония. На предприятии организована линия получения сульфата аммония из сточных вод, образованных в процессе синтеза метилакрилата, путем нейтрализации их аммиаком.

Основное количество сульфата аммония образуется при взаимодействии газообразного аммиака с гидросульфатом аммония и серной кислотой. Реакции идут при атмосферном давлении и температуре до 100°C:



Технологический процесс получения сульфата аммония состоит из следующих стадий:

- 1) прием и нейтрализация отходов производства метилакрилата;
- 2) вакуум-кристаллизация раствора сульфата аммония;
- 3) центрифугирование, сушка, расфасовка, транспортировка сульфата аммония.

Содержащиеся в маточном растворе органические примеси и полимеры в большой степени затрудняют процесс образования и выделения кристаллического сульфата аммония, а полученный сульфат аммония загрязнен органическими веществами, мелкокристаллический, имеет высокую кислотность, что снижает его товарные качества. После отделения сульфата

аммония технологические сточные воды утилизируются путем сжигания, что требует экономических и энергетических затрат.

Для получения продукта высокого качества необходимо очистить маточный раствор от органических соединений, что одновременно позволит использовать значительно меньшее количество воды в технологическом процессе.

Целью исследований является разработка методов очистки сточных вод, образованных при производстве метилакрилата, для получения качественного сульфата аммония.

**Основная часть.** На основании анализа литературы [1–4] были определены приоритетные методы очистки сточных вод, образованных в результате синтеза метилакрилата: флокуляция, экстракция, окисление. В лабораторных условиях были апробированы каждый из этих методов и на основании экспериментальных данных были сделаны выводы относительно эффективности каждого из них.

Хотя процессы флокуляции и коагуляции органических кислот с большей эффективностью протекают в кислых средах, в ходе предварительного эксперимента была установлена необходимость частичной нейтрализации сточных вод. Нейтрализацию проводили концентрированным раствором аммиака до  $\text{pH} = 2\text{--}3$ . Именно в этом диапазоне  $\text{pH}$  наиболее эффективны процессы флокуляции и экстракции.

Поскольку исследуемая сточная вода загрязнена примесями (акриловая кислота и ее производные), то для очистки использовался флокулянт катионного типа. При введении в маточный раствор флокулянта катионного типа происходит образование полиэлектролитных комплексов – в результате формируются хлопья, которые осаждаются в поле гравитационных сил. Таким образом, флокулянт катионного типа действует одновременно и как коагулянт, и как флокулянт и позволяет удалить присутствующие в воде производные акриловой кислоты.

Был проведен экспериментальный подбор флокулянта. Для этого сравнивали флокулирующую способность флокулянтов трех видов: Амифлок (сополимер метакриламида и диэтиламин-этилметакрилата), ППС (полимер пиридиновой соли) и Праестол 230. По 1 мл каждого раствора флокулянта различной концентрации вводили в 100 мл маточного раствора при интенсивном перемешивании. Кривые зависимости содержания органических веществ в пересчете на акриловую кислоту (АК) в маточном растворе от содержания раствора флокулянта представлены на рис. 1.

Из приведенной зависимости видно, что наиболее эффективным флокулянтом является Праестол 230.

Для определения наиболее оптимальной дозы флокулянта была приготовлена серия растворов с разным содержанием флокулянта: от 0,001 до 1 мас. %.

Степень очистки определяли по отношению разницы концентраций органического вещества в исходном и очищенном водном растворе к концентрации органического вещества в исходном растворе.

Результаты анализа представлены на рис. 2.

Как видно из графика, при дозе флокулянта 1 мг/л достигается степень очистки, равная 65%. Это оптимальный результат, так как при дальнейшем увеличении дозы флокулянта до 10 раз наблюдается лишь незначительное улучшение эффективности очистки.

Таким образом, на 1000 м<sup>3</sup> очищаемой сточной воды (частично нейтрализованного маточного раствора) необходим 1 кг флокулянта.

Молекулы органических кислот в кислых водных растворах слабо гидратируются молекулами воды, однако при контакте с органическими растворителями молекулы кислоты легко сольватируются, и поэтому экстрагируются органическим растворителем. Подобрать экстрагент, теоретически можно достигнуть полного удаления акриловой кислоты и ее производных из раствора.

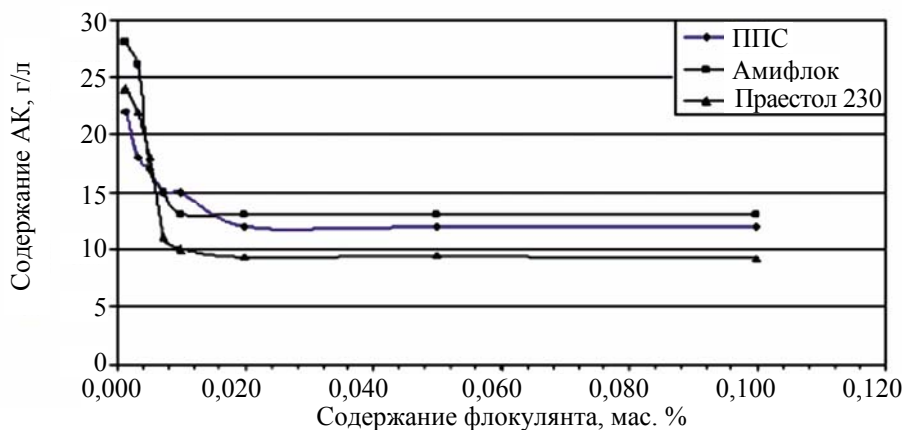


Рис. 1. Изменение содержания органических веществ в маточном растворе от содержания флокулянта

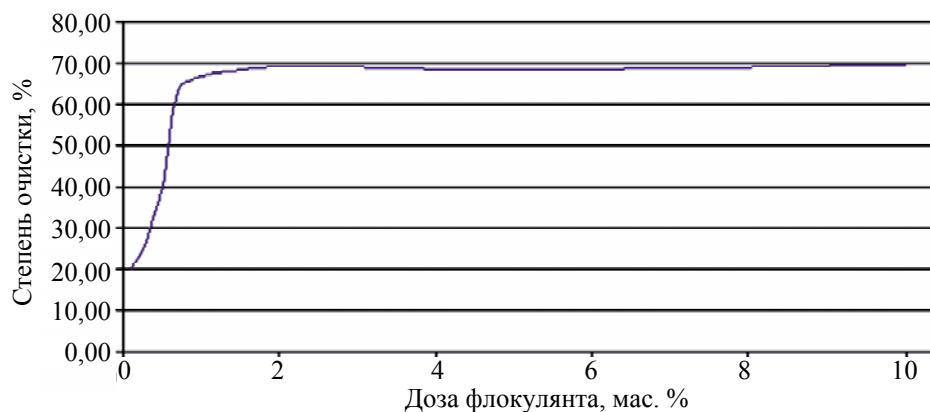


Рис. 2. Зависимость степени очистки маточного раствора от дозы флокулянта

Опыты по экстракции акриловой кислоты и ее производных из маточного раствора позволили подобрать экстрагент – тетрабутилфосфат (ТБФ). К положительным качествам выбранного экстрагента следует отнести его низкую летучесть, негорючесть, нетоксичность. В ходе эксперимента было установлено оптимальное соотношение объемов маточного раствора и экстрагента, равное 5 : 1.

Эффективность метода оценивали путем сравнения содержания органических примесей в пересчете на акриловую кислоту в очищенном растворе – рафинате и содержания акриловой кислоты в экстракте. Степень очистки маточного раствора методом экстракции от органических примесей при использовании ТБФ составила 95% (в пересчете на АК).

Содержание органических соединений в пересчете на АК в рафинате определяли путем окисления раствора перманганатом калия и последующим титрованием избытка окислителя щавелевой кислотой.

Концентрацию АК в экстракте устанавливали титриметрическим методом. Титрование проводили спиртовым раствором гидроксида натрия.

Результаты представлены в табл. 1. (Начальная концентрация органических веществ в пересчете на АК – 26,3 г/л.)

Как видно из табл. 1, степень очистки, рассчитанная по результатам титрования АК, в экстракте несколько меньше, чем степень очистки, рассчитанная по результатам окисления. Это можно объяснить тем, что помимо АК из сточной воды экстрагируются также и другие органические соединения, концентрацию которых нельзя определить методом кислотно-основного титрования.

Отработанный экстрагент подвергали регенерации. В качестве регенерирующего агента использовали насыщенный при 20°C раствор кальцинированной соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Количество соды рассчитывалось из стехиометрического соотношения с 10%-ным избытком. Соотношение объемов экстракта и насыщенного раствора кальцинированной соды составило 20 : 1. Массовая доля соды в насыщенном при 20°C растворе равна 23%.

Отработанный экстрагент после регенерации повторно использовали для очистки сточной воды. В ходе опытов было установлено, что регенерированный экстрагент не теряет своей экстрагирующей способности при его повторном применении более чем в 20 циклах очистки. При этом потери экстрагента после 10 циклов очистки составляли 10%.

Таблица 1

## Результаты очистки маточного раствора методом экстракции

Номер цикла очистки	Концентрация органических соединений в пересчете на АК в рафинате, г/л	Степень очистки по органическим веществам, %	Концентрация АК в экстракте, г/л	Степень очистки по АК, %
1	1,17	95,55	86,4	65,70
2	1,13	95,70	85,9	65,32
3	1,20	95,43	87,0	66,16
4	1,15	95,62	86,3	65,63
5	1,17	95,55	86,5	65,78
6	1,16	95,58	86,3	65,63
7	1,14	95,66	86,1	65,48
8	1,16	95,58	86,4	65,70
9	1,18	95,51	87,0	66,16
10	1,17	95,55	86,5	65,78
Среднее значение	1,16	95,58	86,4	65,73

Таблица 2

## Результаты использования метода окисления

Стадия очистки	Концентрация органических веществ, г/л	Объем пробы воды на анализ, мл	Объем H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , затраченного на окисление, мл	Концентрация раствора H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	Концентрация органических веществ после окисления, г/л	Степень очистки от органических веществ, %
Маточный раствор частично нейтрализованный	26,3	100	5,20	10	0,54	97,95
Раствор после флокуляции	8,3	100	1,64	10	0,17	97,95
Раствор после экстракции	1,16	100	22	0,1	0,023	98,02
Раствор после экстракции и флокуляции	0,01	500	10	0,01	0,0002	98,00

При разработке режимов очистки маточного раствора метод окисления использовался как дополнительный после экстракции и флокуляции, поскольку полное окисление исходного маточного раствора экономически невыгодно из-за большого расхода окислительных реагентов. В качестве окислителя применяли пероксид водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Процесс окисления проводили в течение нескольких часов, после чего определяли остаточную концентрацию органических веществ методом обратного титрования остатка пероксида водорода перманганатом калия. Результаты представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, средняя степень очистки от органических веществ с использованием пероксида водорода составляет 98%.

После использования каждого из описанных способов очистки и последующей нейтрализации растворов аммиаком до pH = 8,0–8,5 из них выделяли сульфат аммония. Кристаллический сульфат аммония получали на лабораторной установке методом удаления воды под вакуумом при температуре 34°C.

Из 100 мл нейтрализованного раствора в процессе кристаллизации получали порядка 37–40 г сульфата аммония различной степени чистоты в зависимости от способа очистки маточного раствора. При этом кристаллы имели крупные размеры.

Чистоту получаемого сульфата аммония анализировали на основании определения содержания ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в выделенном продукте. В среднем массовая доля азота в пересчете на сухое вещество сульфата аммония, выделяемого из очищенных маточных растворов, составила (при нормативном содержании азота в пересчете на сухое вещество не менее 21%):

20% – при очистке маточного раствора методом флокуляции;

22% – при очистке раствора методом экстракции;

23% – при очистке раствора последовательно методами флокуляции и экстракции;

24% – при использовании в качестве стадии доочистки пероксида водорода (после предварительной очистки экстракцией).

Образующиеся после использования флокулянта и регенерации экстрагента твердые отходы могут быть утилизированы обычным способом в отвалах.

**Заключение.** На основании полученных данных можно сделать вывод, что каждый из предложенных нами способов очистки сточных вод, образованных при производстве метилакрилата, эффективен. Однако лучшим вариантом очистки маточного раствора является комбинация всех рассмотренных методов. Применение перечисленных способов позволит получать сульфат аммония высокого качества и экономить топливо на сжигание сточных вод.

## Литература

1. Вейцер, Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. – М.: Стройиздат, 1975. – 191 с.
2. Яковлев, С. В. Водоотведение и очистка сточных вод / С. В. Яковлев, Ю. В. Воронов. – М.: Ассоциация строительных вузов, 2004. – 236 с.
3. Орловский, З. А. Очистка сточных вод за рубежом / З. А. Орловский. – М.: Стройиздат, 1974. – 192 с.
4. Петряев, Е. П. Новые методы очистки сточных вод / Е. П. Петряев, В. И. Власова. – Минск: БелНИИТИ, 1985. – 52 с.

Поступила 02.03.2012