

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕТЕРОАТОМОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ИОНИТОВ В ПРОДУКТАХ ПИРОЛИЗА

© В.И.Романовский, В.Н.Марцуль

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступило в Редакцию 15 апреля 2008 г.

*Исследовано распределение атомов серы и азота в продуктах пиролиза отработанных синтетических ионитов АВ-17 и КУ-2 в интервале температур 50–550 °С. Установлено, в составе каких соединений и в каком количестве они содержатся.*

Вовлечение в хозяйственный оборот отходов производства и потребления в качестве вторичного сырья обеспечивает эффективное решение задач ресурсосбережения и охраны окружающей среды. В качестве ресурсной базы для производства широкого ассортимента материалов и изделий различного назначения рассматриваются отходы, содержащие синтетические полимеры. Однако значительное количество полимерсодержащих отходов подвергается захоронению на полигонах промышленных и коммунальных отходов, существенно сокращая их вместимость.

Большинство исследований и реализованных на практике технологий переработки отходов полимеров относятся к термопластичным материалам. В то же время для отходов, содержащих сетчатые полимеры, переработка в материалы и изделия методами, отработанными применительно к термопластам, невозможна. К отходам, технологии переработки которых не разработаны, относятся отработанные синтетические ионообменные материалы. До настоящего времени отработанные синтетические иониты не рассматривались в качестве вторичного сырья.

Ионообменные материалы используются в процессах водоподготовки, в гидрометаллургии и гальванотехнике, в пищевой, гидролизной и химической промышленности, в качестве катализаторов ряда химических процессов, в аналитической химии, медицине, биологии и фармацевтической промышленности [1]. Продолжительность использования ионитов ограничивается снижением обменной емкости и потерей формы (износ, растрескивание и др.).

В настоящее время отработанные иониты не используются и вывозятся для захоронения на полигонах. В отличие от полимерных материалов отработанные иониты не содержат наполнителей, пигментов, стабилизаторов, армирующих компонентов и поэтому могут рассматриваться в качестве перспективного сырья для пиролитической переработки. Полученные продукты могут использоваться в качестве химического сырья; фракции, не содержащие гетероатомов серы и азота, – в качестве топлива или добавки к

топливу; твердый остаток при наличии сорбционных свойств – в качестве сорбента.

В состав функциональных групп наиболее распространенных синтетических ионитов входят азот и сера. Распределение гетероатомов между твердой, жидкой и газообразной фракциями, образующимися при пиролизе отработанных ионитов, оказывает существенное влияние на выбор направлений их использования, экологические показатели процесса.

Объектом исследования были отработанные сильноосновный анионит АВ-17×8 и сильнокислотный катионит КУ-2×8, которые использовались в процессах водоподготовки, для умягчения и обессоливания речной воды.

Цель работы – изучение влияния условий термической деструкции отработанных синтетических ионитов на распределение гетероатомов функциональных групп.

### Экспериментальная часть

В процессе выполнения работы использовали следующие методы исследования: дифференциальный термический анализ (ДТА; аппарат TA Instrument США; среда – азот; скорость нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>; точность определения температуры до 0.01°, энтальпии – 0.01 Дж·г<sup>-1</sup>), дифференциальную сканирующую калориметрию (аппарат DSC 2010, DU PONT, оснащенный термоячейкой с отделениями для образца сравнения и исследуемых композиций). Элементный состав определяли сжиганием исследуемых образцов с последующим анализом продуктов окисления методом газовой хроматографии на анализаторе CHNS фирмы Elementar vario EL III с детектором по теплопроводности. Состав жидких фракций определяли методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим детекторами (прибор HP 6890 SERIES GC System), предел детектирования 4·10<sup>-12</sup> г·см<sup>-3</sup>, капиллярная колонка диаметром 0.32 мм и длиной 60 м с неподвижной фазой SE-30; расход газа-носителя (азот) 30, воздуха –

300, водорода –  $28 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ ; температура колонки 50–200 (скорость нагрева  $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ ), детектора – 240, испарителя –  $300^\circ\text{C}$ . Полную статическую сорбционную емкость (ПСОЕ) определяли по сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  для катионита и  $\text{Cl}^-$  для анионита [2], а также по сорбции красителей из водных растворов [3]. Содержание серосодержащих газов в газообразных продуктах определяли турбидиметрическим методом ( $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ ), потенциометрическим титрованием и нефелометрией ( $\text{H}_2\text{S}$ ) [4].

Термообработку отработанных ионитов проводили в реакторе, представляющем собой стальной аппарат цилиндрической формы (диаметр 55 мм; длина 240 мм) с электрообогревом. Масса отработанного ионита 50 г, расход азота  $5 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Образующиеся при термообработке продукты удалялись из реактора током азота и проходили последовательно холодильник, охлаждаемый водой, сепаратор и абсорбер с водой для поглощения водорастворимых компонентов.

В результате термообработки отработанных ионитов получали твердый остаток, жидкие и газообразные продукты.

В результате анализа исходных и отработанных синтетических ионитов установлено, что отработанный анионит характеризуется меньшим содержанием азота, входящих в состав четвертичных аммонийных групп (13.8 мас% от исходного содержания). Для катионита содержание серы в процессе его использования практически не изменяется (уменьшение на 3.5 мас% от исходного содержания). Однако определение обменной емкости для исходных и отработанных ионитов показало, что для последних она существенно ниже (в 2 раза для катионита и анионита). Это может свидетельствовать об их блокировке гуминовыми, фульвокислотами и другими веществами.

Энергия связи углерод-гетероатом в макромолекулах ионитов в сравнении с углерод-углеродными связями относительно низкая: C–S – 138, C–N – 334, C–O – 376,  $C_{\text{ар}}-C_{\text{алк}}$  – 384, C=C – 588,  $C_{\text{ар}}-C_{\text{ар}}$  – 610 кДж/моль. Поэтому можно предположить, что разрыв именно этих связей будет определять температуру начала термодеструкции [2].

Анализ результатов термограмм и дифференциальной сканирующей калориметрии исследуемых образцов свидетельствует о значительном различии в термостойкости анионита и катионита [5]. На кривых ТГА отработанного анионита (рис. 1) прослеживаются три стадии потери массы: удаление связанной влаги, сорбированных газов и азотсодержащих соединений (в интервале  $50\text{--}210^\circ\text{C}$ ), выделение только азотсодержащих соединений ( $210\text{--}320^\circ\text{C}$ ), удаление углеводородов, образующихся в результате деструкции углеводородной матрицы ( $320\text{--}480^\circ\text{C}$ ).

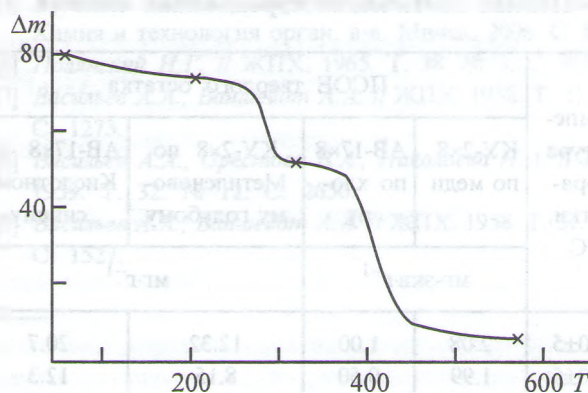


Рис. 1. Термограмма отработанного анионита.  $\Delta m$  – потеря массы (%),  $T$  – температура ( $^\circ\text{C}$ ); то же для рис. 2.

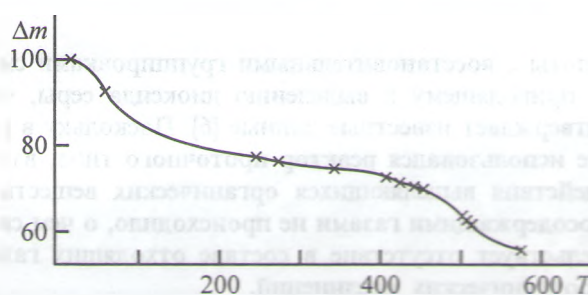


Рис. 2. Термограмма отработанного катионита.

Для отработанного катионита характерен более сложный и многостадийный процесс термодеструкции (рис. 2), при котором наряду с удалением связанной воды и сорбированных газов происходит удаление серосодержащих продуктов в виде диоксида серы в результате разрушения связей C–S в интервале температур  $240\text{--}340^\circ\text{C}$ , а также последовательно протекают реакции разложения полимерной матрицы ( $240\text{--}550^\circ\text{C}$ ).

По данным газохроматографического анализа серосодержащие органические соединения в жидкой фракции отсутствуют. С газообразной фракцией, которая улавливается в поглотителе, удаляется 47.6 мас% серы, содержащейся в исходном ионите, в твердом остатке остается 52.4 мас%.

Результаты анализов показали, что в газообразных продуктах сера присутствует в виде диоксида серы. Из сопоставления количеств кислорода и серы, распределенных по фракциям, следует, что 0.93 мас% серы в твердом остатке находится не в составе функциональных групп, так называемая «неактивная» сера [6]. Известно, что неактивная сера может находиться в составе внутримолекулярных связей ароматических колец, сульфоновых мостиков [7] или сульфозэфиров [8, 9]. Это свидетельствует о том, что в среде азота термическое десульфирование сводится к гидролитическому отщеплению сульфогрупп и дальнейшему взаимодействию образовавшейся серной

## Полная статическая сорбционная емкость

Температура обработки, °С	ПСОЕ твердого остатка			
	КУ-2×8 по меди	АВ-17×8 по хлору	КУ-2×8 по Метиленовому голубому	АВ-17×8 по Кислотному синему
	мг-экв·г <sup>-1</sup>		мг·г <sup>-1</sup>	
100±5	2.08	1.00	12.32	20.7
150±5	1.99	0.50	8.15	12.3
250±5	1.94	0.07	5.13	8.4
350±5	1.90	0.00	5.07	4.9
550±5	1.78	0.00	3.27	4.9

кислоты с восстановительными группировками смолы, приводящему к выделению диоксида серы, что подтверждает известные данные [6]. Поскольку в работе использовался реактор проточного типа, взаимодействия выделяющихся органических веществ с серосодержащими газами не происходило, о чем свидетельствует отсутствие в составе отходящих газов сероорганических соединений.

Гранулы отработанного катионита после термообработки в основном сохраняют первоначальную сферическую форму. Возможно, это происходит за счет появления при термообработке сульфогрупп в мета-положении и усиления степени сшивки через фенильные кольца [6] или вследствие дополнительного сульфирования ароматических ядер серной кислотой [6], т.е. наблюдаются процессы конденсации и сшивки.

В табл. 1 представлены сорбционные свойства твердых остатков пиролиза отработанных ионитов.

Жидкая фракция, образующаяся при термообработке отработанного анионита, состоит из двух несмешивающихся жидкостей, которые различаются по плотности (1.0 и 0.8 г·см<sup>-3</sup>). При температуре 350±5°C образуется только конденсат плотностью 1.0 г·см<sup>-3</sup>. Газохроматографическим анализом установлено, что при этой температуре из полимерной матрицы удаляются преимущественно азотсодержащие соединения – 26.9 мас% диметиламина и 30.5 мас% триметиламина (в расчете на исходный анионит 7.3 и 8.2 мас%, соответственно) и вода. Основная часть ди- и триметиламина конденсируется в холодильнике, а несконденсировавшаяся часть (6.2 мас% в расчете на исходный анионит сорбируется водой в абсорбере.

В интервале температур 350–550°C продукты термодеструкции анионита в основном представлены ароматическими соединениями, не содержащими атомы азота.

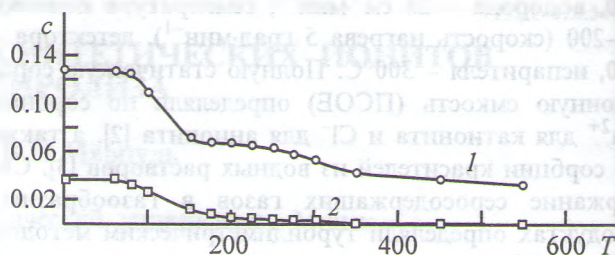


Рис. 3. Зависимость содержания с (%) гетероатомов в твердом остатке термообработки отработанных ионитов от температуры T (°C).

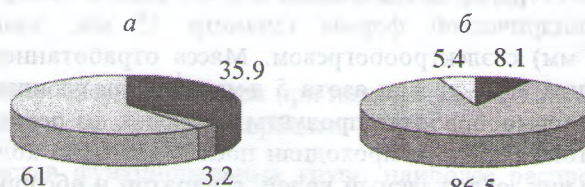


Рис. 4. Распределение гетероатомов по фракциям термообработки ионитов.

а – сера, б – азот.

Фракция: 1 – твердая, 2 – жидкая, 3 – газообразная.

По данным элементного анализа при термообработке отработанного анионита при температуре 550±5°C 8.1 мас% азота от исходного остается в твердом остатке. Процесс сопровождается спеканием и разрушением гранул, что свидетельствует о деструкции и уменьшении степени сшивки полимерной матрицы.

Содержание гетероатомов в твердом остатке термообработки отработанных ионитов в зависимости от температуры проведения процесса представлено на рис. 3, распределение гетероатомов в продуктах термообработки при температуре 550±5°C – на рис. 4.

## Выводы

1. Проведена термообработка отработанных синтетических ионитов АВ-17 и КУ-2 при температуре 50–550°C.
2. Установлено, что степень деаминирования отработанного анионита выше, чем степень десульфирования отработанного катионита.
3. Жидкие фракции плотностью около 1.0 для катионита и 0.8 г·см<sup>-3</sup> для анионита представлены ароматическими соединениями, не содержащими гетероатомы.
4. Рассмотрена перспектива использования жидких и твердых продуктов термообработки использованных смол в качестве инертных наполнителей, химического сырья и добавок к топливу.

## Список литературы

- [1] Вулих А.И. Ионообменный синтез. М.: Химия, 1973. 232 с.

- [2] Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
- [3] Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
- [4] Сборник методик выполнения измерений, допущенных к применению в деятельности лабораторий экологического контроля предприятий и организаций Республики Беларусь / Ред. В.И.Алешка. Минск, 1996. 105 с.
- [5] Романовский В.И., Марцуль В.Н. // Тр. БГТУ, Сер. 4. Химия и технология орган. в-в. Минск, 2006. С. 86–88.
- [6] Полянский Н.Г. // ЖПХ. 1965. Т. 38. № 4. С. 910–918.
- [7] Васильев А.А., Ваншейдт А.А. // ЖПХ. 1958. Т. 31. № 8. С. 1273.
- [8] Васильев А.А., Орестова В.А., Николаева Н.А. // ЖПХ. 1959. Т. 32. № 12. С. 2650.
- [9] Васильев А.А., Ваншейдт А.А. // ЖПХ. 1958. Т. 31. № 10. С. 1527.

