

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 541.183.12

Е. Г. КОСАНДРОВИЧ

СОРБЦИЯ ЭТИЛАМИНОВ ИЗ ВОЗДУХА ВОЛОКНИСТЫМИ ИОНИТАМИ. 1. СИЛЬНОКИСЛОТНЫЙ СУЛЬФОКАТИОНИТ ФИБАН К-1

Институт физико-органической химии НАН Беларуси

Проблема борьбы с неприятными запахами становится все острее, что связано с интенсификацией промышленного и сельскохозяйственного производства, ростом численности населения планеты и т. д. При этом традиционно используемые технологии очистки воздуха (скрубберная, адсорбционная и т. д.) не могут быть использованы, так как они эффективны только в тех случаях, когда концентрации удаляемых компонентов достаточно высоки (более ~500 ppm). Проблема же удаления запахов относится к вопросу очистки низкоконцентрированных воздушных потоков (концентрация соединений в диапазоне 0,1–10 ppm). Их основными составляющими являются серо- и азотсодержащие соединения, кислоты, альдегиды и кетоны (аммиак, амины, жирные кислоты, индол, скатол и др.) [1]. Эти запахи не просто неприятны, они наносят вред здоровью, а загрязнение атмосферного воздуха этими веществами становится национальной проблемой для стран с плотным населением и развитым сельским хозяйством [2, 3]. В предыдущих наших работах [4] показано, что эффективным средством удаления загрязнителей из воздуха при их невысокой концентрации являются волокнистые иониты. В частности, волокнистый сульфостирольный ионит ФИБАН К-1 эффективно удаляет примеси аммиака в широком диапазоне концентраций и относительной влажности воздуха [5, 6]. В связи с этим цель данной работы – исследование сорбционных свойств волокнистого катионита ФИБАН К-1 в процессах очистки воздуха от первичных, вторичных и третичных этиламинов, которые во многих случаях являются основными компонентами неприятных запахов.

Экспериментальная часть. Сорбент. ФИБАН К-1, разработанный и производимый на опытно-производственном участке ИФОХ НАН Беларуси (Минск), представляет собой волокнистый сильнокислотный сульфокатионит на основе привитого сополимера полипропилена (ПП) со стиролом (Ст) и дивинилбензолом (ДВБ). Исходным материалом для синтеза данного материала служит штапельное полипропиленовое волокно, на которое методом прямого генерирования радикалов из жидкой фазы привиты сополимеры стирола и дивинилбензола. ФИБАН К-1 получен сульфированием набухшего в дихлорэтаноле привитого волокна хлорсульфонозой кислотой [7, 8]. ФИБАН К-1 использовали в H^+ -форме в виде иглопробивного полотна, которое характеризуется следующими показателями: обменная емкость – 3,0 м-экв/г; диаметр моноволокон – 49 ± 3 мкм; поверхностная плотность нетканого материала – 0,38 кг/м²; толщина нетканого материала – 3 мм; набухание – 1,10 г H₂O /г ионита.

Сорбция. Исследование поглощения этиламинов из воздуха проводилось на сорбционной установке, позволяющей проводить процесс в динамических условиях при различной толщине фильтрующего слоя, относительной влажности очищаемого воздуха и концентрации целевого соединения. Методическое описание процедуры измерений и схема экспериментальной установки представлены в работе [9].

Результаты и их обсуждение. Результаты сорбционных экспериментов представлены на рис. 1–3.

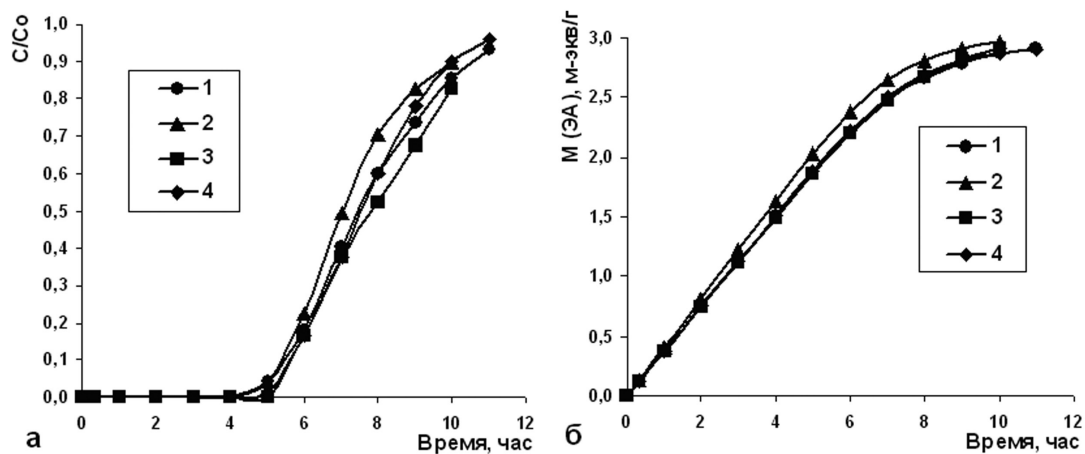


Рис. 1. Кривые проскока (а) и сорбции (б) амина на волокнистом сульфокатионите ФИБАН К-1 при различной относительной влажности. Амин – этиламин. Влажность, %: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 50, 4 – 70. Условия эксперимента: температура – 24–25 °С; скорость фильтрации – 0,08 м/с; исходная концентрация этиламина – 29–31 мг/м³; толщина фильтрационного слоя – 6 мм

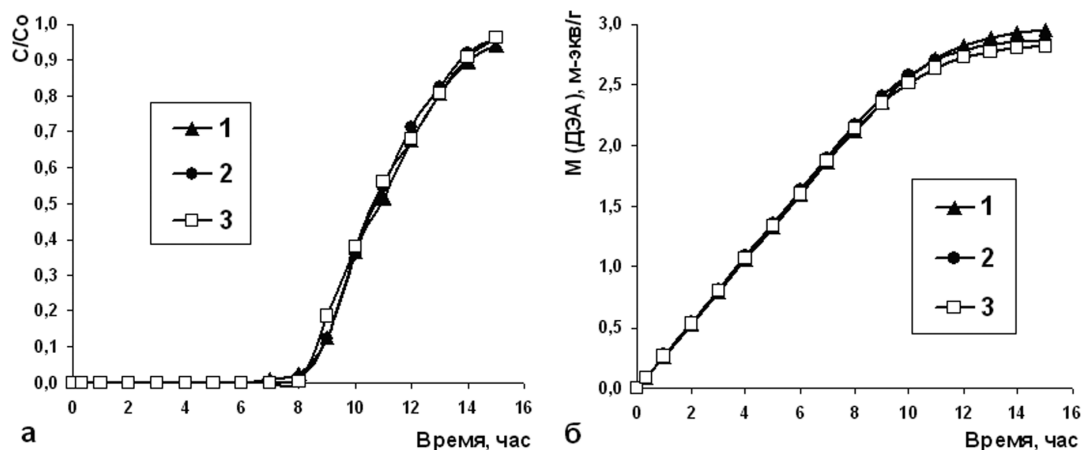


Рис. 2. См. подпись к рис. 1. Амин – диэтиламин. Влажность, %: 1 – 18, 2 – 50, 3 – 85. Условия эксперимента: температура – 18–20 °С; скорость фильтрации – 0,08 м/с; исходная концентрация диэтиламина – 40–41 мг/м³; толщина фильтрационного слоя – 6 мм

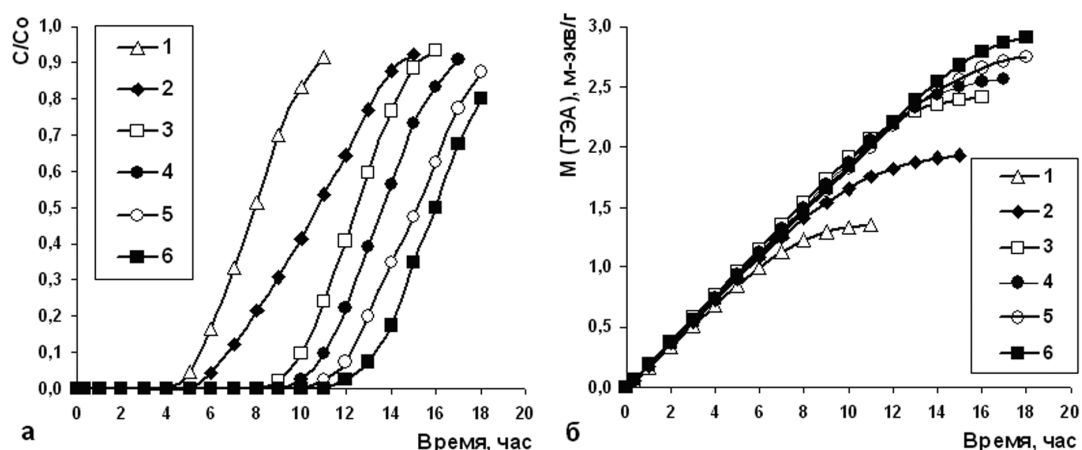


Рис. 3. См. подпись к рис. 1. Амин – триэтиламин. Влажность, %: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50, 5 – 60, 6 – 70. Условия эксперимента: температура – 19–21 °С; скорость фильтрации – 0,08 м/с; исходная концентрация триэтиламина – 39–41 мг/м³; толщина фильтрационного слоя – 6 мм

Полученные результаты по сорбции аминов из воздуха в динамических условиях при переменной влажности воздушного потока позволяют сделать вывод: 1) при сорбции этиламина и диэтиламина емкость до проскока (A_d) и полная динамическая емкость (A_p) волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1 не зависит от относительной влажности воздуха в изученном влажностном диапазоне ($A_d = 1,8-2,0$ м-экв/г; $A_p = 2,9-3,0$ м-экв/г в диапазоне влажности 20–85 %) и равна ранее полученным данным для аммиака ($A_d = 1,9-2,2$ м-экв/г, $A_p = 2,9-3,0$ м-экв/г [9]), при этом в состоянии предельного насыщения ионит полностью реализует свою обменную емкость по сорбируемому компоненту; 2) при сорбции триэтиламина наблюдается снижение сорбционной активности при уменьшении относительной влажности (полная динамическая емкость уменьшается с 2,9–3,0 м-экв/г при влажности 70 % до 1,3–1,4 м-экв/г при влажности 20 %). Сделанные выводы проиллюстрированы на рис. 4.

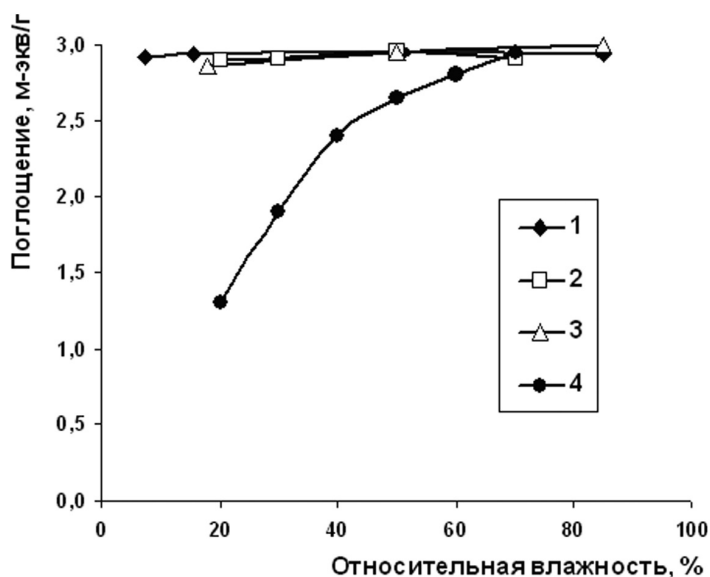


Рис. 4. Равновесная активность катионита ФИБАН К-1 при поглощении аммиака и этиламинов из воздуха: 1 – аммиак; 2 – этиламин; 3 – диэтиламин; 4 – триэтиламин

Известно [10], что амины являются более сильными основаниями, чем аммиак ($pK_b(\text{NH}_3) = 4,75$; $pK_b(\text{этиламин}) = 3,30$; $pK_b(\text{диэтиламин}) = 3,07$; $pK_b(\text{триэтиламин}) = 3,00$). Поэтому с термодинамической точки зрения процесс взаимодействия рассмотренных аминов с сульфогруппой по сравнению с аммиаком должен протекать более благоприятно. Как следует из представленных данных (рис. 4), моно- и диэтиламин взаимодействуют с функциональными группами ионита также как аммиак, а для триэтиламина реализованная сорбционная емкость с уменьшением относительной влажности снижается. Такое поведение может быть обусловлено рядом факторов: стерическая недоступность функциональных групп для большой молекулы триэтиламина, либо кинетическими затруднениями в процессе взаимодействия. Для выяснения стерической доступности функциональных групп получены кривые набухания ионита ФИБАН К-1 в водных растворах аммиака и представленных аминов при различной степени нейтрализации функциональных групп полимера (рис. 5).

Как видно из полученных данных, ионные формы можно легко получить из водных растворов (100%-ная нейтрализация функциональных групп подтверждена экспериментально, путем вытеснения сорбированных ионов и анализа полученного элюата). Это свидетельствует о том, что геометрических затруднений при взаимодействии молекул моно-, ди- и триэтиламина с сульфогруппой ионита ФИБАН К-1 в предельно набухшем состоянии нет, при этом характер изменения набухания сульфоионита ФИБАН К-1 не зависит от типа противоиона (аммоний или амины) и снижается с исходных 21 моль $\text{H}_2\text{O}/\text{экв}$ до 15 моль $\text{H}_2\text{O}/\text{экв}$.

Полученные результаты уменьшения сорбционной емкости при снижении относительной влажности воздуха для сорбции триэтиламина обусловлены возрастающими кинетическими (диффузионными) затруднениями при уменьшении количества воды в фазе ионита, так как количество свободной воды (т. е. диффузионной среды, в которой происходит растворение активного компонента и его транспортировка к функциональной группе) в ионите уменьшается, и большие молекулы триэтиламина не могут провзаимодействовать с сульфогруппой. Поэтому, несмотря на то что триэтиламин обладает большей основностью по сравнению с аммиаком, этиламином и диэтиламином, его сорбция из воздуха в динамических условиях при уменьшении

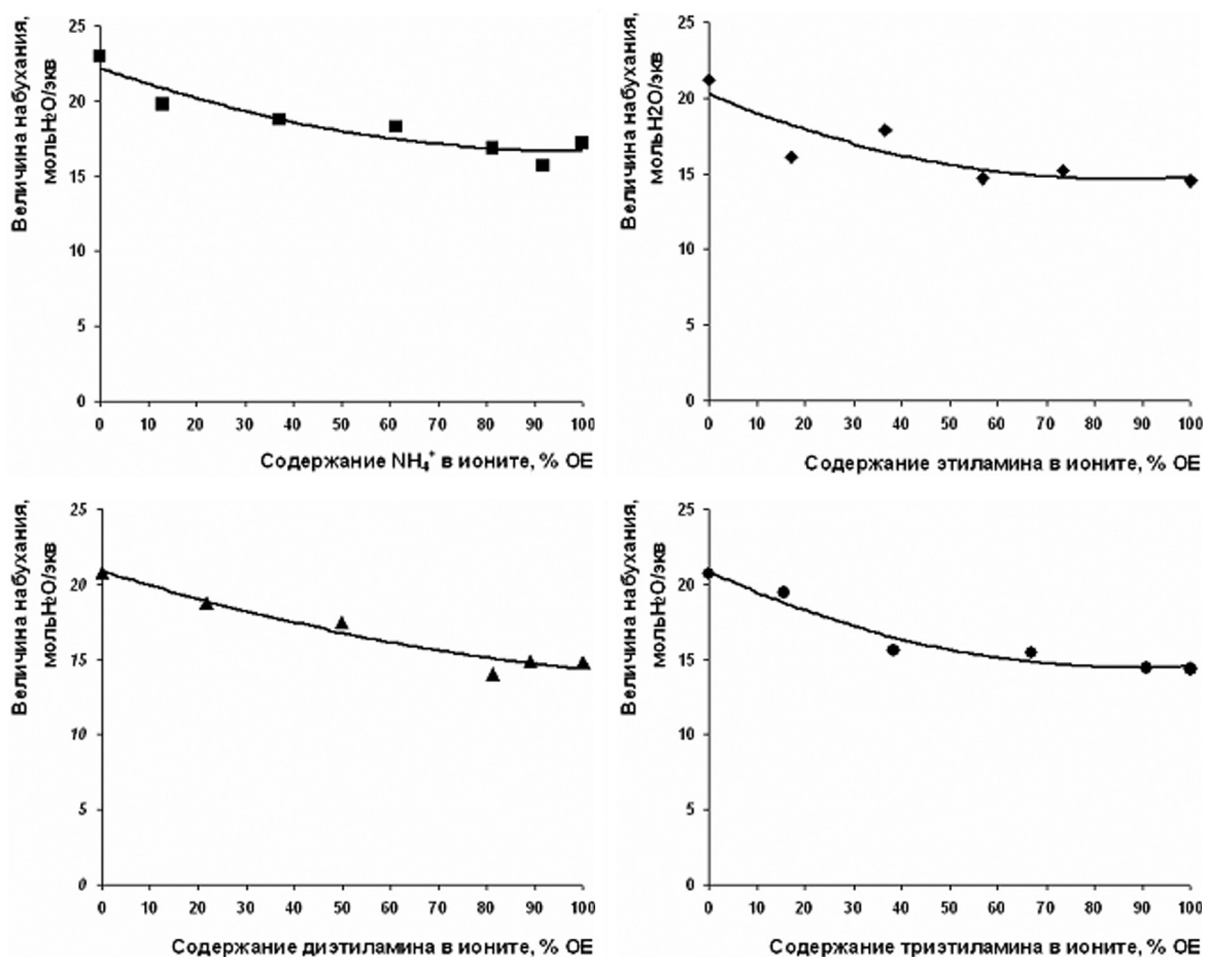


Рис. 5. Влагопоглощение сульфоионита ФИБАН К-1 в зависимости от степени нейтрализации его функциональных групп аммонием и аминами

влажности воздуха (соответственно влагосодержания ионита) хуже, что обусловлено превалированием кинетических факторов (затруднение при взаимодействии амина с функциональной группой в неполностью набухшем ионите) над термодинамическими.

Заключение. Исследованы сорбционные свойства волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1 при сорбции из воздуха этиламина, диэтиламина и триэтиламина в динамических условиях при различной относительной влажности. Установлено, что при сорбции этиламина и диэтиламина емкость до проскока и полная динамическая емкость волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1 не зависят от относительной влажности воздуха в изученном влажностном диапазоне и в состоянии предельного насыщения ионит полностью реализует свою емкость по сорбируемому компоненту. При сорбции триэтиламина наблюдается уменьшение сорбционной активности при снижении относительной влажности.

Установлено, что аммонийную и аминные ионные формы можно легко получить из водных растворов, что свидетельствует об отсутствии геометрических затруднений при взаимодействии молекул моно-, ди- и триэтиламина с сульфогруппой ионита ФИБАН К-1 в предельно набухшем состоянии. Триэтиламин обладает большей основностью по сравнению с аммиаком, этиламином и диэтиламином, однако его сорбция из воздуха при уменьшении влажности воздуха (соответственно влагосодержания ионита) хуже, что обусловлено превалированием кинетических факторов (затруднение при взаимодействии амина с функциональной группой в неполностью набухшем ионите) над термодинамическими.

Литература

1. *Gostelov P., Parsons S. A., Stuetz R. M.* // Water Research. 2001. Vol. 35, N 3. P. 579–597.
2. *Hayes E. T., Curran T. P., Dodd V. A.* // Bioresource Technology. 2006. Vol. 97. P. 940–948.
3. *Wasag H., Guz L., Sobczuk H., Czerwinski J., Kujawska J.* // III ogólnopolski kongres inżynierii środowiska, 13–17 september 2009. Lublin, Poland, 2009. P. 247–253.
4. *Soldatov V. S., Kosandrovich E. G.* // Ion exchange and solvent extraction. A series of advances. 2011. Vol. 20. P. 45–117.
5. *Soldatov V. S., Zenon Polus, Malgorzata Pawlowska, Iwona Maczka, Shunkevich A., Kosandrovich E., Polikarpov A.* // Fibres & textiles in Eastern Europe. 2004. Vol.12, N 4 (48). P. 56–61.
6. *Косандрович Е. Г.* Сб. тр. молодых ученых НАН Беларуси. Т. 3. Минск: Беларус. навука, 2003. С. 239–242.
7. *Soldatov V. S.* // Solvent extraction and ion exchange. 2008. N 26. P. 457–513.
8. *Медяк Г. В., Шункевич А. А., Солдатов В. С.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1989. № 1. С. 69–74.
9. *Косандрович Е. Г., Солдатов В. С.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2004. № 3. С. 95–98.
10. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991.

E. G. KOSANDROVICH

SORPTION OF ETHYLAMINES FROM AIR BY FIBROUS ION EXCHANGERS. 1. FIBAN K-1, A STRONG ACID CATION EXCHANGER

Summary

Sorption properties of fibrous strong acid cation exchanger FIBAN K-1 have been investigated for sorption of mono-, di- and triethylamine from air; dynamic and full sorption capacity on each component have been determined. It has been found that no steric hindrance affects interaction between the functional group of fibrous cation exchanger and amines; swelling of fibrous cation exchanger in ammonia and amines' water solution does not depend on the type of counter ion. It has been established that kinetic factors prevail over thermodynamic ones in the process of triethylamine sorption.