

Токсанбаев Болатбек Жакыпбекович

соискатель, аспирант

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»

г. Томск, Томская область

Тимаков Александр Сергеевич

научный сотрудник

ТОО «Институт высоких технологий»

г. Алматы, Казахстан

Научный руководитель

Мышкин Вячеслав Федорович

д-р физ.-мат. наук, профессор

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»

г. Томск, Томская область

DOI 10.21661/r-588625

СОСТАВ ГАЗОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ СМОЛ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ СОРБЦИИ МЕТАЛЛОВ

***Аннотация:** в работе представлен качественно-количественный анализ газообразных продуктов термодеструкции ионообменных смол, используемых при добыче урана методом ПСВ. Определен состав газов, выделяющихся при пиролизе смолы в широком диапазоне температур. Проанализированы и построены графики изменения массы и объема смолы при термодеструкции, температурные профили выделения летучих соединений. Полученные результаты важны для оценки экологических рисков и разработки систем очистки газовых выбросов.*

***Ключевые слова:** термодеструкция, ионообменная смола, пиролиз, триметиламин.*

Метод подземного скважинного выщелачивания (ПСВ) широко применяется при добыче урана благодаря относительно низким капитальным затратам и минимальному нарушению геологической среды. Для извлечения урана из продуктивных растворов используются синтетические ионообменные смолы, обладающие высокой сорбционной способностью по отношению к ионам урана. В процессе эксплуатации ионообменные смолы постепенно теряют свои сорбционные свойства и переходят в категорию технологических отходов. Одним из перспективных методов переработки таких отходов является термическая деструкция, позволяющая уменьшить объем отходов и перевести органическую матрицу в газообразные продукты и твердый остаток. Однако при термодеструкции смол образуется сложная смесь летучих соединений, включая ароматические углеводороды, аминные и серосодержащие соединения, многие из которых токсичны. Поэтому исследование состава газов, выделяющихся при пиролизе ионообменных смол, является важной задачей экологической и радиационной безопасности.

Объектом исследования являлись анионообменные смолы, используемые при сорбционном извлечении урана из продуктивных растворов. Исследования проведены на сильноосновном анионите, матрица которого состоит из цепей полистирола сшитых молекулами дивинилбензола. В качестве функциональной группы сильноосновные аниониты содержат четвертичные аммониевые основания R_3NOH с подвижными отрицательно заряженными ионами (OH^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и др.). Для анализа газов использовался метод газовой хроматографии с масс-спектрометрией GC-MS Agilent 7890A/5975C.

Исследовали потерю массы при термической обработке ионообменной смолы в диапазоне температур от 300 до 900°C в муфельной печи в фарфоровых тиглях. Нагрев был осуществлен со скоростью 10 °C/мин, по достижении заданной температуры выдерживали 30 минут и извлекали по одному тиглю. После остывания до комнатной температуры взвешивали огарки, измеряли объем, визу-

ально оценивали внешний вид. Максимальное уменьшение массы смолы составило около 97% при температуре 900 °С. На рисунке 1 представлен график, показывающий массу и объем огарка после термической обработки.

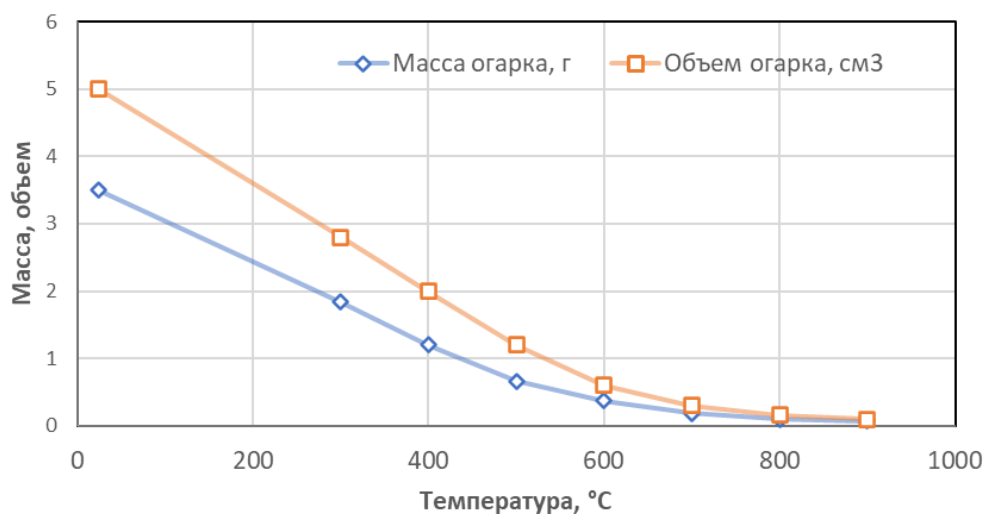


Рисунок 1. Масса и объем огарка после термической обработки.

Для анализа газообразных продуктов, выделяющихся при термохимической деструкции ионита, были изготовлены многоразовые кварцевые реакторы-проботборники с герметичным узлом для отбора проб. В реактор засыпали небольшое количество ионита, затем выходное отверстие закрывали с помощью узла для отбора проб, имеющего резиновый уплотнитель, через который при помощи медицинского шприца отбирали пробы газа для анализа.

Для предотвращения взаимообменных реакций в газовой фазе внутри реактора анализ продуктов термодеструкции ионита проводили сразу после термической обработки. При помощи медицинского шприца отбирали пробу газа, анализ проводили в режиме без деления потока. Использовали колонку хроматографическая капиллярная DB-35MS (Agilent, США) 30 м × 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм. Задавали следующие параметры – температура термостата колонки: 35 °С (выдержка 15 мин), нагрев до 280 °С со скоростью 10 °С/мин (выдержка 2 мин), температура испарителя: 80 °С, режим детектирования – мониторинг ионов в диапазоне 10 – 550 Да. В таблице 1 и 2 приведены результаты анализа газообразных соединений, выделяющихся из ионита при температурах от 100 до 800°С.

Таблица 1

Состав газов глубокой сушки ионита методом ГХ-МС

Соединение	<i>m</i> , % – массовая доля по площади пика	<i>t</i> , мин – время удерживания	T, °С
Воздушная смесь	100	1,274	100
Воздушная смесь	54	1,274	150
Триметиламин	46	1,36	
Воздушная смесь	44	1,274	200
Триметиламин	56	1,36	
Воздушная смесь	30	1,274	250
Хлорметан	7	1,323	
Триметиламин	63	1,36	

При температуре 150°С начинается деструкция матрицы ионита. При этом расчеты показали, что ионит теряет около 7% массы в виде триметиламина. При температурах выше 200 °С происходит разрушение функциональных групп смолы (аминных и сульфогрупп), затем разрыв полимерной цепи и образование активных радикалов. Наиболее глубокая деструкция органической матрицы наблюдается при 400–650 °С, что сопровождается выделением ароматических углеводородов (бензол, толуол, стирол), характерных для разложения полимеров с фенильными группами. Результаты исследований по высокотемпературному пиролизу ионита приведены в таблице 2.

Таблица 2

Состав газов, выделяющихся при пиролизе ионита
в температурном диапазоне от 300 до 800 °С

Соединение	<i>m</i> , % – массовая доля по площади пика	<i>t</i> , мин – время удерживания	T, °С
Воздушная смесь	21,2	1,274	300
Хлорметан	7,2	1,323	
Триметиламин	47,3	1,36	
Диметил сульфид	6,2	1,599	
Дисульфид углерода	5,1	1,676	
Диметил дисульфид	8,8	4,91	
Диметил трисульфид	2,2	20,296	
1-Этинил-4-метилбензол	0,9	20,394	
Пентадеканаль	0,2	29,318	
Гексадеканаль	0,4	30,725	
Октадеканаль	0,3	31,922	

Гептадеканаль	0,2	33,003		
Воздушная смесь	12,8	1,274	400	
Хлорметан	1,9	1,323		
Триметиламин	26,8	1,36		
Диметил сульфид	3,9	1,599		
Дисульфид углерода	3,2	1,676		
Диметил дисульфид	14,4	4,91		
Этилбензол	5,7	10,254		
п-Ксилол	15,8	10,941		
Стирол	1,3	15,204		
1-Этинил-3-метилбензол	11,5	18,588		
Димметил трисульфид	0,4	20,314		
1-Этинил-4-метилбензол	1,3	20,394		
1,2,4,5-Тетраметилбензол	1	20,498		
Воздушная смесь	19,9	1,274		700
Хлорметан	2,4	1,323		
Триметиламин	8,3	1,36		
Диметил сульфид	1,1	1,599		
Дисульфид углерода	3,7	1,676		
Бензол	16,2	2,612		
Толуол	17,5	4,928		
Этилбензол	3,8	10,254		
п-Ксилол	14,1	10,941		
Стирол	1,5	15,204		
1-Этинил-3-метилбензол	8,5	18,588		
1-Этинил-4-метилбензол	2,2	20,394		
1,2,4,5-Тетраметилбензол	0,8	20,498		
Воздушная смесь	12,5	1,274	800	
Хлорметан	8,2	1,323		
Триметиламин	8	1,36		
Дисульфид углерода	3,2	1,676		
Бензол	28,2	2,612		
Толуол	13,4	4,928		
Этилбензол	3,6	10,254		
п-Ксилол	12,2	10,941		
Стирол	1,5	15,204		
1-Этинил-3-метилбензол	7,4	18,588		
1,2,4,5-Тетраметилбензол	1,7	20,498		

При повышении температуры пиролиза происходит дальнейшая деструкция полистирола и дивинилбензола. Продукты разложения реагируют между собой и с составляющими воздушной смеси, при этом образуются высокотоксичные органические продукты. Бензол и стирол – канцерогены группы 1 и 2 по классификации IARC., H₂S, CS₂ и триметиламин – высокотоксичные соединения с низкими

порогами восприятия и острыми эффектами при вдыхании человеком. Это подчёркивает необходимость эффективной газоочистки. На рисунке 5 приведены основные температурные профили газообразных продуктов пиролиза.

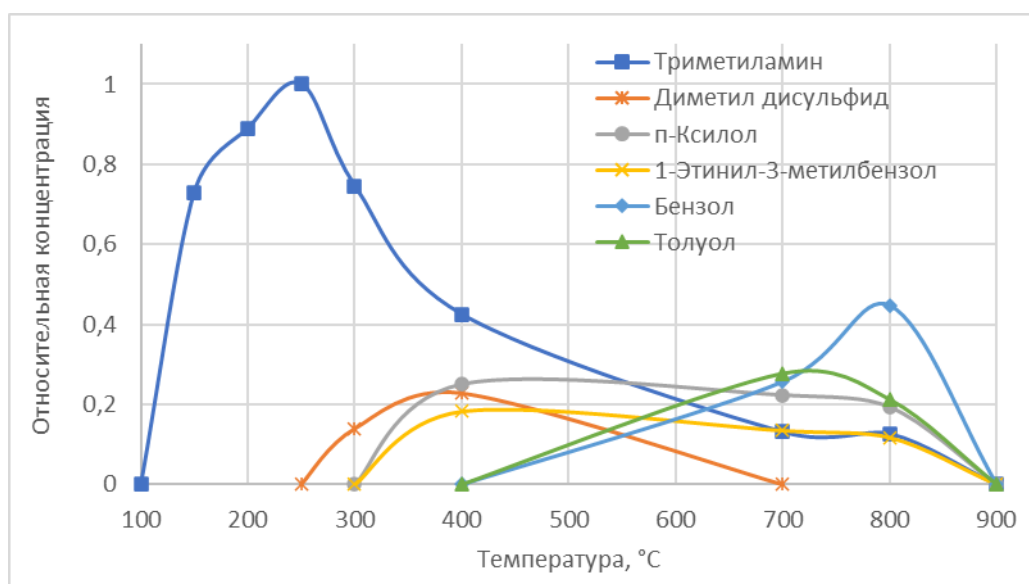


Рисунок 5. Температурные профили газообразных продуктов пиролиза

Отходящая газовая смесь содержит: CO_2 и CO – около 45%, ароматические углеводороды – около 30%, аминные соединения – около 15%, серосодержащие газы – около 10%.

Выводы

1. Термодеструкция ионообменных смол сопровождается образованием сложной смеси газообразных соединений. Основными компонентами газовой фазы являются CO_2 , CO , бензол, стирол, триметиламин и серосодержащие соединения.

2. Максимальное образование токсичных органических соединений наблюдается в диапазоне 400–600 °C.

3. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологий термической переработки ионообменных смол и систем очистки отходящих газов.

Выражаем благодарность коллегам из РГП «Институт проблем горения» Комитета науки МНВО РК за помощь в проведении исследований.

References

1. Brodda B.G., Dix S., Fachinger J. Investigation of the pyrolytic degradation of ion exchange resins by means of foil pulse pyrolysis coupled with GC-MS. *Separation Science and Technology*. 1993, 28(1–3), 653–673. DOI:10.1080/01496399308019513
2. Juang R.S., Lee T.S. Oxidative pyrolysis of organic ion exchange resins in presence of metal oxides. *Journal of Hazardous Materials*. 2002, 92(3),301–314. DOI:10.1016/S0304–3894(02)00025–0. EDN: KJUCFN