

УДК 543.25

## АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОЧИСТКИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ ОТ ДИЭТИЛГИДРОКСИЛАМИНА

*Малыгин А.В., Рачинский А.В., Букреев Н.И.*

*Экспериментально-технический центр ОАО «Воронежсинтезкаучук»  
394014, г. Воронеж, Ленинский пр-т, 2  
[alex-malygin@yml.ru](mailto:alex-malygin@yml.ru)*

Поступила в редакцию 11 марта 2008 года

Рассматривается возможность применения метода низкочастотного кондуктометрического титрования для контроля содержания диэтилгидроксиламина в растворах на всех этапах процесса очистки технической воды производства эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков сорбционным способом. Приводятся методики анализа продукта в водных растворах и в растворе, образующемся при регенерации сорбента серной кислотой. Предлагаются варианты контроля за стадиями очистки технической воды и десорбции диэтилгидроксиламина из фазы ионообменника.

**Ключевые слова:** низкочастотное кондуктометрическое титрование, диэтилгидроксиламин, очистка технической воды, аналитический контроль

**Малыгин Алексей Викторович**, кандидат химических наук, начальник сектора эмульсионной полимеризации лаборатории сополимерных каучуков ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук».

**Рачинский Алексей Владиславович**, начальник ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук», заместитель технического директора по науке и развитию производства.

**Букреев Николай Ильич**, начальник цеха товарных латексов ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук».

### ВВЕДЕНИЕ

При внедрении в производство какого-либо технологического процесса важнейшим условием его успешного функционирования является наличие достоверного аналитического контроля на всех стадиях процесса. Примером такой технологии может служить способ очистки технической воды, основанный на применении катионообменника КУ-2-8 для сорбции диэтилгидроксиламина (ДЭГА) из очищаемых стоков [1, 2]. Данный технический водный поток образуется при дегазации латекса производства каучуков эмульсионной полимеризации и содержит в своем составе до 0,1 % ДЭГА. Последний, как известно [3], используется в качестве ингибитора радикальной полимеризации и служит основным препятствием для повторного использования воды в технологическом процессе получения эмульсионных каучуков.

Указанный сорбционный метод позволяет полностью удалять диэтилгидроксиламин из технической воды, что предоставляет возможность ее дальнейшего использования в технологическом процессе. При этом в результате однократной регенерации сорбента раствором серной кислоты с последующей нейтрализацией полученного регенерата образуется рабочий раствора ингибитора [2].

Основной задачей настоящей работы была разработка универсального способа, позволяющего осуществлять достоверный аналитический контроль указанного технологического процесса.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Аанализ растворов, участвующих в данном процессе, необходимо осуществлять минимум на трех стадиях:

- раствор технической воды на входе в ионообменную колонну;
- очищенный от ДЭГА раствор на выходе из колонны;

- раствор регенерата после проведения процесса десорбции.

В условиях проведения лабораторного цикла исследований для решения этой задачи можно использовать метод газожидкостной хроматографии [3, 4], который, однако, при всех своих достоинствах (диапазон измеряемых концентраций ДЭГА в водных растворах данным методом составляет  $0,001 \div 0,10 \%$  [4]) имеет один существенный недостаток с точки зрения его применения в качестве контролирующего в производственном процессе: недостаточную экспрессность анализа. С учетом этого фактора в данной работе для осуществления контроля процесса сорбционной очистки технической воды предлагается использовать метод низкочастотного кондуктометрического анализа, уже апробированный для определения ДЭГА в водных растворах и коррелирующий по выдаваемым результатам с хроматографическим методом [4]. Помимо этого, данный метод является быстрым, точным и простым в аппаратном исполнении.

Кондуктометрическое титрование ДЭГА представляет собой вариант титрования слабого основания сильной кислотой. При этом после точки эквивалентности происходит резкое возрастание электропроводности раствора, вызванное избытком водородных ионов [5, 6]. Расчет массы титруемого вещества  $X_A$  (г) в растворе производится по уравнению [5, 6]:

$$X_A = \frac{N_B \mathcal{E}_A V_B}{1000},$$

где  $N_B$  – нормальность титранта;  $V_B$  – объем титранта, пошедший на титрование,  $\text{см}^3$ ;  $\mathcal{E}_A$  – грамм-эквивалент определяемого вещества.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Анализ ДЭГА в растворах проводили с использованием прибора InoLab Multi-740, включающего в себя низкочастотный кондуктометр и рН-метр, по методике, описанной в [4]. При определении концентрации продукта в технической воде перед и после очистки аликвота анализируемого раствора разбавляется дистиллированной водой в мерной колбе до  $100 \text{ см}^3$ . Полученный раствор переносится в химический стакан  $250 \text{ см}^3$  с магнитной мешалкой и титруется раствором соляной кислоты с пошаговой фиксацией изменения значений удельной электропроводности раствора  $\kappa$  после добавления каждой порции титранта.

Для более точного определения точки эквивалентности строится график зависимости  $\kappa$  от  $V(\text{HCl})$ . Характерный вид полученных кривых титрования приводится на рис. 1 (крив. 1 и 2). В начале титрования до точки эквивалентности электропроводность раствора линейно увеличивается и избыток  $\text{HCl}$  вызывает сильное повышение электропроводности раствора. Вблизи точки эквивалентности кривая титрования слегка закруглена вследствие более высокой подвижности водородных ионов в сравнении с гидроксил-ионами [6]. При определении точки эквивалентности используются прямолинейные участки на ветвях кондуктометрической кривой. Далее, определив эквивалентное количество соляной кислоты, пошедшее на титрование, по формуле рассчитывается концентрация ДЭГА в растворе.

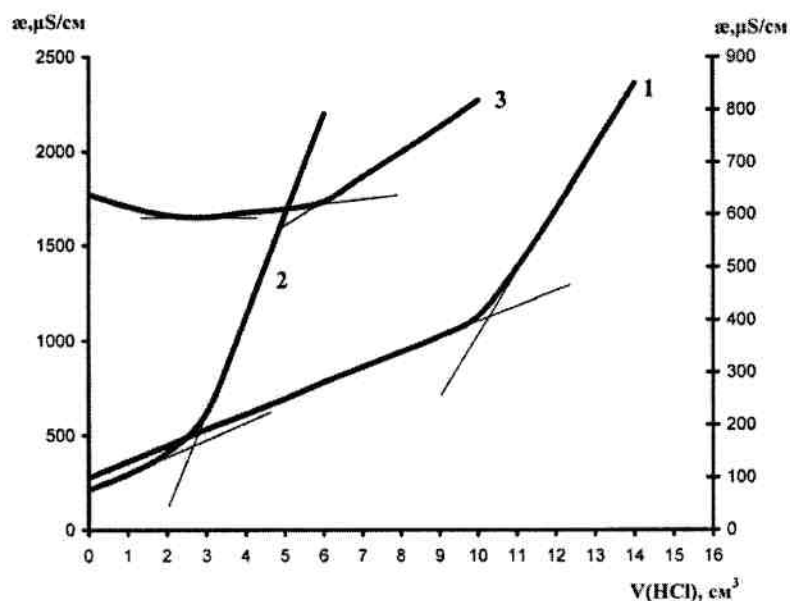


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования ДЭГА растворами соляной кислоты 0.01 (2 - по вспомогательной шкале) и 0.05 н (1, 3) при концентрации ДЭГА, %: 1 - 0,0468; 2 - 0,0016; 3 - 0,7350 (раствор регенерата)

Анализ продукта в растворе регенерата проводили по следующей методике. В мерной колбе 100 см<sup>3</sup> аликвота анализируемого раствора объемом 2,0 см<sup>3</sup> разбавляется дистиллированной водой до объема, необходимого для проведения анализа. Полученный раствор переносится в химический стакан на 250 см<sup>3</sup> с магнитной мешалкой и на кондуктометрической ячейке из бюретки нейтрализуется 0,5 н раствором гидроксида калия, при этом по рН-метру контролируется изменение значений рН раствора. После получения слабощелочной реакции нейтрализованного раствора регенерата, полученный раствор титруется 0,05 н раствором соляной кислоты по методике, указанной ранее [4]. На рис. 1 приводится вид кривой кондуктометрического титрования раствора регенерата (крив. 3). При титровании такого образца сначала происходит падение электропроводности, связанное с нейтрализацией избытка гидроксида калия. Точке эквивалентности соответствует выход кривой на минимум. Вычисление количества кислоты, пошедшей на титрование ингибитора, осуществляется с первой точки, отклоняющейся от линейной касательной.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение содержания диэтилгидроксиламина в технической воде, поступающей на очистку в ионообменную колонну, не представляло особых затруднений, так как из проведенных ранее исследований было известно, что разброс концентраций продукта в ней лежит в пределах 0,01 ÷ 0,06 %. Кондуктометрическое титрование такого образца осуществляется с использованием в качестве титранта 0,05 н раствора соляной кислоты (крив. 1 на рис. 1).

Вторая задача, заключающаяся в контроле содержания продукта в очищенной воде, представлялась более сложной, так как необходимо было довести минимально определяемую концентрацию ДЭГА в водном растворе до 0,001 % (предел обнаружения газо-хроматографическим методом [4]). Трудность состояла в том, что при снижении концентрации титранта возрастает вероятность уменьшения величины аналитического сигнала (в рассматриваемом случае - изменение удельной электропроводности), выражающаяся в сглаживании перегиба кривой кондуктометрического титрования. Однако, как показали проведенные исследования, использование титранта HCl 0,01 н и даже 0,005 н позволяет определять ДЭГА в водном растворе в необходимом диапазоне концентраций (крив. 2 на рис. 1).

Решение третьей задачи, связанной с анализом продукта в растворе регенерата, также не вызвало затруднений, так как концентрация ДЭГА в нем достаточно высока (~1,0 %). Таким образом, проведение экспериментов в данном случае было связано с выбором оптимальных параметров осуществления кондуктометрического анализа: подбор аликвоты анализируемого раствора (2,0 см<sup>3</sup>) и концентрации титранта (0,05 н HCl). Типичная кривая титрования, получающаяся после нейтрализации по методике, указанной выше, раствора регенерата приводится на рис. 1 (крив. 3).

С помощью предлагаемой в данной работе методики дополнительно было проведено исследование кинетики десорбции ДЭГА, сорбированного на ионообменнике КУ-2-8, раствором серной кислоты с концентрацией 2,87 %. При пропускании раствора десорбента через колонну отбирались порционные пробы, анализировавшиеся далее на содержание продукта. Полученная зависимость представлена на рис. 2 (крив. 1) и представляет собой классическую кривую десорбции. Одновременно при проведении данного эксперимента осуществлялось измерение удельной электропроводности каждой отбираемой пробы. Полученная зависимость представлена на рис. 2 (крив. 2) и может быть предложена в качестве контроля за процессом десорбции при проведении регенерации ионообменных колонн в технологическом процессе.

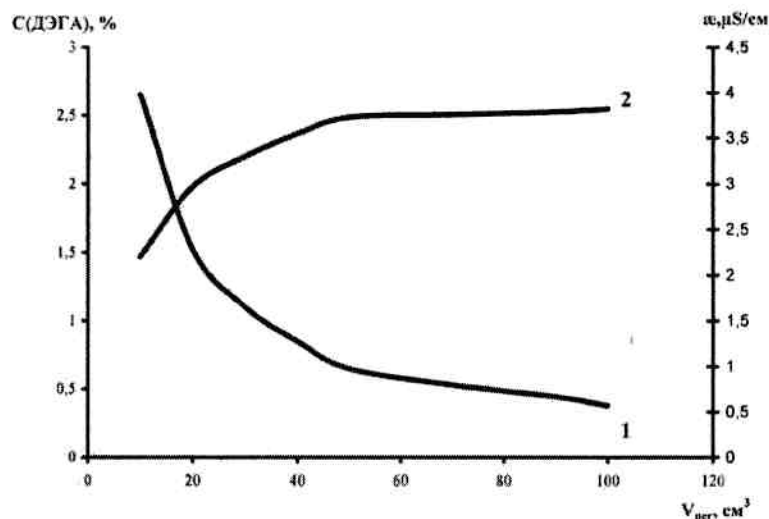


Рис. 2. Кинетика десорбции ДЭГА (2,87 %) из матрицы ионита КУ-2-8 раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1 – изменение концентрации продукта в пробах при регенерации; 2 – изменение удельной электропроводности проб при регенерации (по вспомогательной шкале).

Поскольку в ходе работ решилась задача по возможной автоматизации контроля за регенерацией ионообменника, с целью определения возможности нахождения аналогичной точки контроля процесса очистки технической воды, была проведена серия экспериментов, обобщенные результаты которой представлены на рис. 3. При осуществлении насыщения катионообменника продуктом при пропускании через ионообменную колонку раствора ДЭГА отбирались пробы, анализировавшиеся на содержание определяемого вещества с одновременной фиксацией значения pH раствора. Так как при ионном обмене раствора с катионитом в  $H^+$ -форме происходит подкисление воды на выходе из ионообменной колонны, то, как видно из представленных на рис. 3 данных, изменение значения pH в нейтральную область соответствует появлению в очищенном растворе ДЭГА, то есть насыщению ионообменника продуктом. Следовательно, для автоматизации контроля очистки технической воды на основании проведенных исследований можно рекомендовать применение pH-датчиков на выходе из ионообменной колонны.

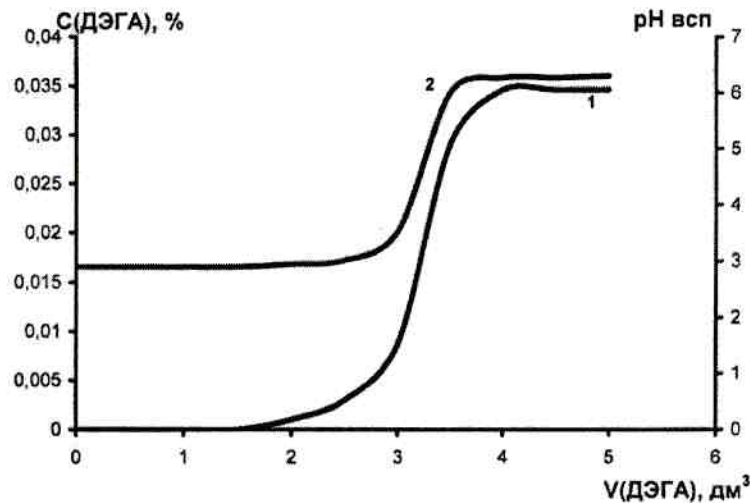


Рис. 3. Кинетика сорбции ДЭГА (0,035%) на катионите КУ-2-8: изменение концентрации продукта в пробах -1 и изменение pH проб (по вспомогательной шкале -справа)

## ВЫВОДЫ

Резюмируя результаты проведенных исследований можно констатировать следующее:

- отработаны и предложены методики контроля содержания диэтилгидроксиламина на всех стадиях процесса очистки технической воды отделения дегазации латекса производства каучуков эмульсионной полимеризации с помощью метода низкочастотного кондуктометрического титрования;
- установлен предел обнаружения диэтилгидроксиламина в водных растворах —  $1 \cdot 10^{-2}$  г/дм<sup>3</sup>;
- на основе полученных данных предложены способы контроля технологических процессов регенерации ионообменных колонн и очистки технической воды отделения дегазации латекса по изменению удельной электропроводности образующегося раствора регенерата и величине pH очищенной воды.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Малыгин А.В. Процессы сорбции-десорбции диэтилгидроксиламина на катионообменниках КУ-1 и КУ-2-8 / А.В. Малыгин, Н.И. Букреев, А.В. Рачинский, А.В. Гусев // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6, вып. 4. С. 625-629.
2. Малыгин А.В. Сорбционный способ выделения диэтилгидроксиламина из технических водных растворов для использования очищенной воды и полученного продукта в технологическом процессе / А.В. Малыгин, Н.И. Букреев, А.В. Рачинский, А.В. Гусев // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7, вып. 3. С. 481-484.
3. Моисеев В.В. Новые эффективные ингибиторы радикальных процессов / В.В. Моисеев, И.Т. Полуэктов. Тем. обзор. ЦНИИТЭнефтехим., М.: 1980. 32 с.
4. Малыгин А.В. Определение диэтилгидроксиламина в водных растворах физико-химическими методами анализа / А.В. Малыгин, М.П. Шевченко, Н.И. Букреев, Н.Н. Шаповалова, А.В. Рачинский // Аналитика и контроль. 2006. Т.10, №3-4. С. 309-312.
5. Титриметрические методы анализа неводных растворов / Под ред. проф. Безуглова В.Д. М.: Химия, 1986. 384 с.

6. Худякова Т.А. Кондуктометрический метод анализа / Под ред проф. Крешкова А.П. / Т.А. Худякова, А.П. Крешков. М.: «Высшая школа», 1975. 207 с.

## **ANALYTICAL CONTROL OF THE TECHNICAL WATER PURIFYING FROM DIETHYLHYDROXYLAMINE IN PROCESS OF EMULSION RUBBER PRODUCTION**

*Malygin A.V., Rachinsky A.V., Bukreev N.I.*

In the article the possibility of application the low-frequency conductometric titration method for the diethylhydroxylamine maintenance's control in water solutions on all steps of the purifying of the technical waste, which is forming during the emulsion butadiene-styrene rubber production is considered. The methodics of the product's analysis in water solutions and in the solutions, which are forming under the regeneration process of the ionit by sulphuric acid are quoted. The variants for control of the stages of technical water purification and diethylhydroxylamine's desorbtion from the ion-exchanger are proposed.

**Keywords:** low-frequency conductometric titration, diethylhydroxylamine, technical water purification, analytical control .