

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО - ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 547.362.3.678.052

АЛИХОДЖАЕВ МИРЗАБЕК НУРИТДИНОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

5A520402 – Химическая технология органических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

**Научный руководитель:
доц. Исмаилова Л.А.**

ТАШКЕНТ - 2018

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Ионообменных смолы – иониты, нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Важнейшей областью применения ионитов была и остается водоподготовка. С помощью ионитовых фильтров получают деминерализованную (обессоленную) воду для паросиловых установок, многих современных технологических процессов и бытовых нужд. Ионитовые фильтры и электродиализные установки с ионитовыми мембранами применяют для опреснения морской или грунтовой воды с высоким содержанием. В гидрометаллургии иониты используют в процессах обогащения сырья, разделения и очистки редких элементов. иониты позволяют извлекать и др. металлы из растворов. Переработка радиоактивных отходов, удаление многих вредоносных примесей из сточных вод также успешно осуществляются с использованием иониты.

В промышленности иониты применяют для очистки или выделения продуктов органического и неорганического синтеза, в качестве катализаторов, как средство аналитического контроля технологических процессов. В пищевой промышленности иониты используют при рафинировании для улучшения качества вин и соков, в производстве витаминов и лекарственных препаратов. С их помощью из растительного и животного сырья извлекают ценные продукты биологического синтеза, консервируют плазму крови, лечат некоторые заболевания. иониты все шире применяют в производственной практике, науке и быту.

В мире ежегодно разрабатываются ионообменные смолы сотни наименования: амберлиты (США, Япония), дуолиты (США, дауэкссы (США), зеролиты (Великобритания), леватиты (ФРГ), вофатиты (ГДР), катиониты КУ-1, КУ-2, СГ-1, КБ-2, КБ-4, аниониты АВ-16, АВ-17, АН-1, АН-2Ф, АН-18, АН-31, ЭДЭ-10П. Потребность гидрометаллургических предприятий нашей Республики (УзКТЖМ, АГМК, НГМК и др.) в ионообменных смолах,

составляет более 19 тыс./т в год. Из-за отсутствия производства, ионообменные смолы завозятся из других стран за валюту.

Особое место среди ионитов имеет сульфуголь. Достоинствами сульфуголя является его доступность и дешевизна. Сульфуголь широко применяется для умягчения и химического обессоливания вод, а также в ряде других производств, где химическая и механическая стойкость ионита не имеет существенного значения. В настоящее время только в водоподготовке используется в виде ионообменных смол-КУ-2-8А, сульфуголь, АН-17, АН-31.

Гидрометаллургические предприятия республики для извлечения Au, Ag, W, Mo и др. металлов используют аниониты типа АМ-2Б, ВП-Ш, ВП-14П, амфолиты ВП-1ИК, ВП-1ИКР, ВП-1К. Однако высокая стоимость препятствует приобретению и применению высказанных ионитов.

В тоже время в республике имеются все необходимое сырьё, материалов и оборудования для производства ионообменных смол. В Республике ежегодно отпускается более 600 тыс. т. мочевины, 1000 т. тиомочевина, 7 тыс. т формальдегида, добываются тысяче тонн угля, выпускаются нефтяной битум. которые могут быть использованы как основное сырьё производства ионообменных смол.

Исходя из вышеизложенной, основной задачей диссертации было выбрано разработка технологии и синтез ионитов на базе местного сырья.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.

Настоящее исследование проведено согласно Гранта по фундаментальным исследованиям Комитета по координации и развития техники и технологии при КМ РУз по прикладным исследованиям шифр 6-062, на тему: «Синтез и изучение свойств новых ионообменных смол на основе местного сырья и отходов промышленности».

Цели и задачи исследования:

- исследование свойств и разработка технологий получения новых сульфокатионитов.

- получение сульфокатионита на основе угля Шоргинского месторождения Сурхандаринского вилоята с добавлением тяжелой фракции нефти и или-госсиполовой смолы, изучение основных физико-химических и эксплуатационных свойств полученных продуктов;
- получения ионообменных смол на основе меламинасодержащих отходов производства ОАО «Навоиазот», нефтяного битума;
- изучение реакции совместной конденсации фурфурола с формальдегидом, мочевиной в присутствии ортофосфорной кислоты;
- анализ химического состава, физико-химических и сорбционных свойств исходных сырьевых материалов, пригодных для получения из них ионообменных сорбентов и реагентов.

Практическая ценность работы

- разработаны удобные, одностадийные методы получения сульфокатионитов на базе угля месторождения Шоргин Сурхандаринского вилоята и вторичных материалов;
- на основе вторичных материалов производства – госсиполовой смолы, нефтяного битума и тяжелой фракции нефти получены сульфокатиониты, определены динамические и статические объемные емкости полученных продуктов;
- определены оптимальные условия процесса сульфирования угля, разработана технология получения сульфокатионита;
- изучена сульфирование нефтяного битума, полученные продукты были испытаны в качестве ионообменных смол;
- изучен процесс совместной конденсации фурфурола с мочевиной и формальдегидом в присутствии каталитических количеств ортофосфорной кислоты.

Научная новизна и результаты работ.

- изучен процесс сульфирования угля в присутствии тяжелой фракции нефти и госсиполовой смолы, установлены оптимальные параметры

процесса сульфирования, изучены основных физико-химических и эксплуатационных свойства полученных продуктов;

- изучен процесс сульфирования нефтяного битума, установлены оптимальные параметры, полученные продукты были испытаны в водоподготовке для умягчения воды от карбонатов кальция и магния.

- разработана технология получения новых сульфокатионитов на основе угля и нефтяного битума. Установлены оптимальный параметры процесса.

Апробация работы. Основные результаты исследования доложены и обсуждены на конференциях:

Опубликованность результатов. По теме магистерской диссертации опубликованы _____ тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на ___ страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, указателя литературы из ___ наименований и приложения.

ГЛАВА I (литературный обзор)

1.1 Алкил- и арилсульфокатиониты содержащие различные функциональные группы

Ионный обмен с применением синтетических ионообменных смол получил значительное распространение в ряде отраслей промышленности, где уже разработаны теоретические и практические основы этого процесса.

К числу таких, отраслей промышленности относятся водоподготовка в теплоэнергетике, где иониты широко используются для умягчения воды и ее полной деминерализации, очистка сахарных соков и различных гидролизатов, очистка и утилизация отходов, производство антибиотиков, чистых реактивов, аминокислот, алкалоидов и др. Большое применение нашли иониты в аналитической химии. За последние годы развиваются новые области ионного обмена: катализ в органическом синтезе, очистка различных продуктов пищевой промышленности и ряда медицинских препаратов, извлечение и разделение пенных металлов, опреснение сильно засоленных вод для питьевых и технологических целей, очистка производственных сточных вод и т.п.

Использование ионитовых материалов часто тормозятся вследствие отсутствия надлежащей информации о типах и свойствах отечественных ионитов. Имеющиеся в литературе сведения об основных качественных характеристиках советских ионитов недостаточно полны, а часто и разноречивы из-за отсутствия единого стандарта на методы испытания ионообменных материалов [1-6].

В настоящее время в мировой литературе описаны ионообменные смолы несколько тысячи наименований. Однако, промышленности нашли применение" ионообменные смолы около ста наименований. По принципу действия ионообменные смолы делятся на катиониты, аниониты и амфолиты.

Среды катионитов нашли широкое промышленное применение катиониты серии КУ-1; КУ-2; КУ-2-8а и др., которые получают конденсацией производных фенолов с формальдегидом. Конденсация

парафенол-сульфокислоты с формальдегидом - один из широко распространенных методов получения катионитов.

В литературе приводится большое количество работ по синтезу ионитов [7-15].

Сильнокислотные катиониты, получаемые на основе реакции поликонденсации.

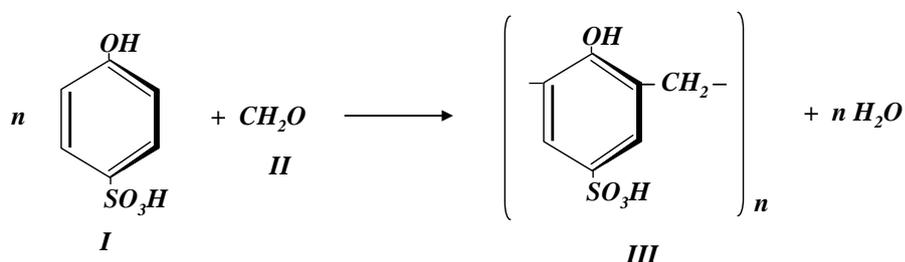
Конденсация парафенолсульфокислоты с формальдегидом - один из широко распространенных методов получения катионитов.

Парафенолсульфокислоту, получаемую сульфированием фенола олеумом или серной кислотой вместе с избытка кислоты, которая служит катализатором процесса, подвергают конденсации с формальдегидом (30%-ным водным раствором).

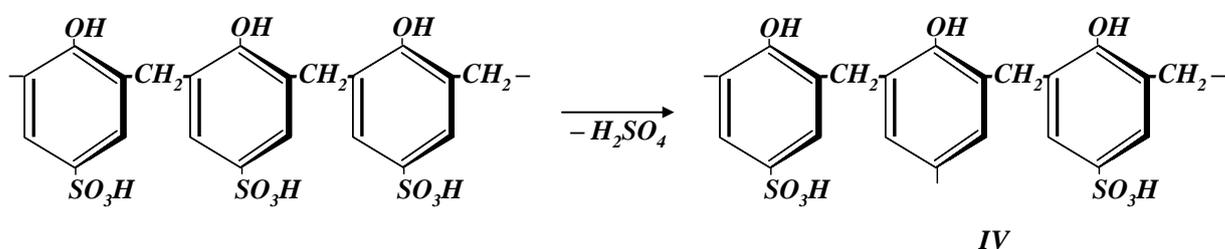
Вначале образуется жидкая смола, которая при дальнейшем нагревании переходит в нерастворимое состояние.

Химизм процесса можно представить такой схемой:

I - стадия - образования линейного продукта конденсации:



II - стадия - образования трехмерного продукта конденсации



По внешнему виду катионит представляет собою черный зернистый материал, состоящий из гранул неправильной формы. В настоящее время разработан промышленный метод получения катионита в форме правильных парообразных гранул (КУ-1Г). Динамическая обменная

емкость катионита до проскока составляет: 540 мг-экв/л по 3,5 н раствору хлористого кальция в цикле Na - катионирования при полной регенерации серной кислотой или соответственно поваренной солью.

Химическая стойкость катионита в условиях водоподготовки вполне удовлетворительна. Катионит неустойчив только к концентрированным щелочам и сильным окислителям при температуре выше 50°C. Катионит КУ-1 отличается, высокой механической прочностью: механические потери его в водоумягчительных условиях составляют 3 – 4 % в год.

Катионит КУ-1 в настоящее время нашёл широкое применение в различных областях: для разделения редкоземельных металлов, для очистки и стабилизации крови с целью ее консервации, для деминерализации воды, для очистки сахарных сиропов, в фармацевтике и др. Катионит КУ-2 представляет собой многофункциональный катионит сильнокислотного типа. Единственная активная группа - SO_3H . Образуется КУ-1 обработкой хлорсульфоновой кислотой предварительно набухшего сополимер стирола с дивинилбензолом и последующим омылением сульфохлоридного производного. Катионит КУ-2 отличается достаточной механической прочностью и химической стойкостью по отношению к щелочам, кислотам, органическим растворителям и некоторым окислителем. Катионит применим при работе в условиях повышенных температур (100-130°C).

Также к числу сильнокислотных катионитов относятся такие – ионообменники как СБС-1, СБС-2, СБС-3, которые отличаются между собой количественным содержанием серы. По внешнему виду эти катиониты представляют собой черные гранулы неправильной формы. Они также механически прочны и устойчивы к действию кислот и щелочей. Катионит СБС нашел применение при изготовлении антибиотиков и в ряде других производств. Основные свойства промышленных катионитов приведены в табл.1.1.

Таблица 1.1

Основные характеристики промышленных сильнокислотных катионитов

Свойства	КУ-1	КУ-2	СБС
Содержание влаги в товарном продукте, % (не более)	50	50	20
Размер гранул, мл	0,3-2,0	0,3-2,0	0,3-1,5
Насыпной вес товарного продукта, г/мл	0,7	0,7	0,5
Удельный объем в набухшем состоянии, мл/г безводной смолы	3,0-3,5	2,5-3,5	2,0 - 2,5
Статическая обменная емкость, мг-экв/г безводной смолы:			
по 0, 1 н раствору CaCO ₃	1,6-2,3	4,2 - 4,5	2,3
по 0, 1 н раствору NaOH	4,0 - 5,0	4,5-4,8	3,0
Динамическая обменная емкость по 3,5 мн раствору CaCl ₂ (мг-экв/л) при неполной регенерации в водородном цикле	430	730	500
Полная динамическая емкость по раствору CaCl ₂ при полной регенерации, мг-экв/г.	2,6	5,2	2,8

Наряду с сильнокислотными катионитами в промышленности выпускается и слабокислотные катиониты типа КБ-4, КФУ, СГ-1, КБ-4П2 и др. КБ-4, КБ-4П2 представляет собой монофункциональные карбоксильные катиониты слабокислотного типа. Единственная активная группа - COOH. Они получают гранульной сополимеризацией метилметакрилата с дивинил бензолом в 1 - 4 % ном растворе поливинилного спирта с последующим щелочным омылением эфирных групп под давлением. Эти катиониты обладают высокой механической прочностью и химической устойчивостью и сохраняют работоспособность ранее при температуре 180 - 200°C.

Сульфуголь представляет собою полифункциональный катионит сильнокислотного типа. Основная активная группа - SO_3H ; содержит, по-видимому, также группы - COOH и - OH .

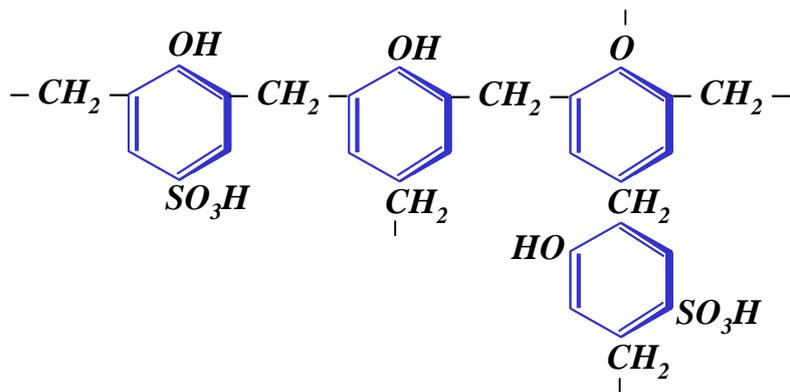
Сульфуголь получается сульфированием предварительно измельченных природных каменных углей. Качество полученного после сульфирования продукта сильно зависит от природы применяемого угля и поэтому колеблется в довольно широких пределах. По внешнему виду Сульфуголь представляет собою черный зернистый материал, состоящий из гранул неправильной формы.

По своей химической и механической стойкости сульфуголь уступает всем известным катионитам сильнокислотного типа: потери сульфуголь в промышленных водоумягчительных установках составляют 10-15% в год. В щелочных водах потерн сульфуголя возрастают вследствие его легкой, пептизации. Верхний предел температурной стойкости 60-65°C. При более-высоких температурах теряет свою емкость и пептизируется. Достоинствами сульфуголя являются его доступность и дешевизна.

Сульфуголь широко применяется для водоумягчения и химического обессоливания вод, а также к ряду других производств, где химическая и механическая стойкость ионита не имеет существенного значения. Применение сульфуголя в водоочистительных установках и его рабочие характеристики описаны в ряде монографий и журнальных статей [16-18]. Сульфуголь выпускается по ГОСТ 5696-51.

КУ-1 (тривиальное название эспатит-1) представляет собою бифункциональный катионит сильнокислотного типа. Основные активные группы - SO_3H и - OH . Получается он поликонденсацией парафенол-сульфоукислоты с формальдегидом в кислой среде [19].

Катионит имеет следующую химическую структуру:



По внешнему виду катионит представляет собою чёрный зернистый, материал, состоящий из гранул неправильной формы. В настоящее время разработан промышленный метод получения катионита в форме правильных шарообразных гранул (КУ-1Г). Дополнительно к табличным сведениям приводим некоторые, имеющие важное практическое значение данные о свойствах катионита. Динамическая обменная емкость катионита до проскока составляет:

540 мг-экв/л по 3,5 мн раствору хлористого кальция в цикле Na-катионирования при удельном расходе технической поваренной соли 195 г/г-экв\л.

650 - 700 мг-экв/л по 3,5 мн раствору хлористого кальция в цикле. H- или Na-катионирования при полной регенерации серной кислотой или соответственно поваренной солью.

Химическая стойкость катионита в условиях воде: подготовки вполне удовлетворительна; Катионит неустойчив только сконцентрированным щелочам и сильным окислителям при температуре выше 50 °С.

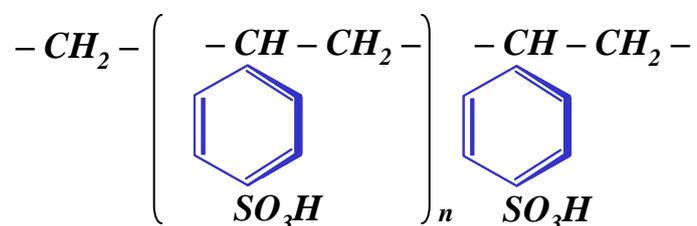
Катионит КУ-1 отличается высокой механической прочностью: механические потери его в водоумягчительных установках составляют 3 – 4 % в год КУ-1 нашел применение в водоподготовке, для очистки от ионных примесей сахарных соков, а также ксилозных сиропов в гидролизной промышленности. Помимо неорганических примесей он хорошо поглощает некоторые красящие вещества органического происхождения, благодаря чему достигается высокий эффект обесцвечивания загрязненных сиропов. В условиях этих производств катионит устойчиво работает в течение пяти и

более лет, сохраняя свою емкость. Как показывает опыт работы Ферганского гидролизного, завода, применение ионообменной очистки позволяет получить ксилозные сиропы с доброкачественностью в 97 – 99 % [20].

Катионит КУ-1 выпускается по ТУ МХП 2115–49.

КУ-2 представляет собою монофункциональный катионит сильнокислотного типа. Единственная активная группа – SO_3H . Получается КУ-2 обработкой хлорсульфоновой кислотой предварительно набухшего сополимера стирола с дивинилбензолом и последующим омылением сульфохлоридного производного.

Химическая структура катионита:



Показатель может меняться в зависимости от соотношения взятых в реакцию сополимеризации стирола и дивинилбензол. С увеличением n увеличивается емкости поглощения, улучшаются кинетические свойства, возрастает набухаемость, уменьшается механическая прочность, изменяется порядок селективности.

Промышленностью выпускается катионита на сополимере, содержащем 8 - 10 % дивинилбензола. При необходимости катионит может быть получен с любым содержанием дивинилбензола и, следовательно, с любой степенью набухаемости.

По внешнему виду катионит представляет собою светло-желтый или коричневый зернистый материал в гранулах шарообразной формы. Для практики имеют важное значение следующие показатели динамической емкости, КУ-2:

1185 мг-экв/л по 3,5 мн раствору бикарбоната натрия в цикле Н-катионирования при удельном расходе серной кислоты на регенерацию 165 г/г-экв.

730 мг-экв/л по 3,5 мн раствору хлористого кальция в цикле Н-катионирования при удельном расходе серной кислоты 300—350 г/г-экв;

1400 мг-экв/л по 3,5 мн раствору хлористого кальция в цикле Na-катионирования при удельном расходе технической поваренной соли на регенерацию 200 г/г-экв.

Катионит КУ-2 отличается достаточной механической прочностью и химической стойкостью по отношению к щелочам; кислотам, органическим растворителям и некоторым окислителям. Катионит применим при работе в условиях повышенных температур (100 – 130 °С). Крупные зерна катионита способны, растрескиваться вследствие возникновения внутренних напряжений при происходящих в процессе ионного обмена изменениях объема зерна. По этой причине не рекомендуется высушивать катионит до содержания влаги менее 30%.

Катионит КУ-2 настоящее время находит широкое применение различных областях: для разделения редкоземельных металлов, для очистки и стабилизация крови с целью ее консервации, для деминерализации воды, для очистки сахарных сиропов, в фармацевтической промышленности, аналитической химии и т.д.

Катионит КУ-2 выпускается по ТУ МХП М-661-55 двух сортов,, отличающихся по набухаемости. Каждый сорт может выпускаться в кислотной (водородной) или в солевой (натриевой) форме.

СБС и СБСР представляют собою монофункциональные ионообменники сильнокислотного типа. Основная активная группа – SO_3H .

Катионит СБС выпускается в трех модификациях: СБСМ, СБС-2, СБСД отличающихся по содержанию серы (СБС-1 - 10,4, СБС-2 - 12,6 %, СБС-3 -13,1%)

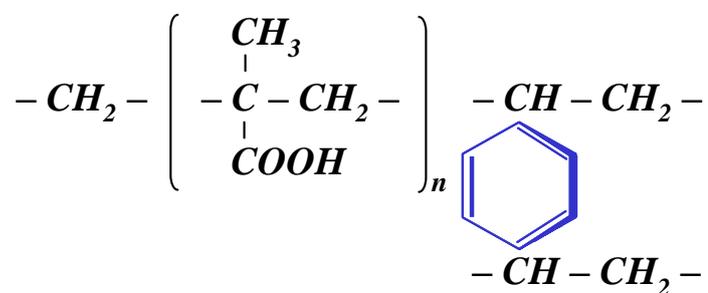
Характеристика основных свойств слабо кислотных катионитов дается в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Характеристика основных свойств слабо кислотных катионитов

Свойства	КБ-4	КБ-П2	КФУ	СГ-1
Содержание влаги в товарном продукте, % (не более)	50	50	15	10
Размер гранул, мм	0,3 - 0,2	0,5 - 1,2	0,2 - 0,8	0,8 - 2,0
Насыпной вес товарного продукта, г/мл	0,6	0,5	0,6	0,5
Удельный объем в набухшем состоянии, мл/г безводной смолы:				
в Na-форме	6,0	7,0	5,0	-
в H-форме	3,0	4,0	3,0	5,0
Статическая обменная емкость, мг-экв/г безводной смолы: по 0, 1 н раствору CaCl ₂	8-9	10	6-7	8-9

КБ-4, КБ-4П-2 представляют собою монофункциональные карбоксильные катиониты слабокислотного типа. Единственная, активная группа -COOH. Катиониты получают - гранульной сополимеризацией метилметакрилата с дивинилбензолом в 1-4%-ном растворе поливинилового спирта с последующим щелочным омылением эфирных групп под давлением. Химическое строение катионитов:



Показатель n может меняться в зависимости от соотношения взятых при сополимеризации компонентов; с изменением n изменяются степень

набухания, емкость и кинетические свойства катионита (особенно по отношению к большим органическим ионам).

Промышленностью выпускается катионит на сополимере с содержанием:

- дивинилбензола 8-10% (КБ-4) и 2-3% (КБ-4П-2). (В настоящее время могут выпускаться катиониты с любым содержанием дивинилбензола.)

Внешний вид - белые зернистые гранулы правильной шарообразной формы.

Статическая емкость катионитов существенно меняется в зависимости от pH среды, составляя 0,2 – 1,0 мг-экв/г при pH= 3 – 5 и 8,5 мг-экв/г при pH =13.

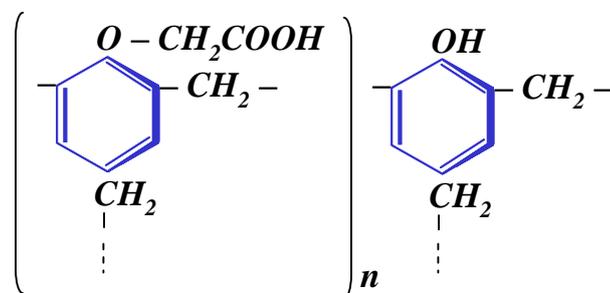
Катиониты обладают высокой механической прочностью и химической устойчивостью, не отщепляют карбоксильных групп в водных средах даже при температурах 180 – 200°C.

Как все карбоксильные катиониты, они имеют повышенное сродство к иону водорода, вследствие чего легко регенерируются минимальными избытками кислот.

Катиониты применяются для извлечения стрептомицина из нативных растворов (КБ-4П-2); могут применяться для глубокого умягчения сильно засоленных вод по методу Донбассаэнерго и для очистки рассолов поваренной соли от солей Ca и Mg. Выпускаются по ВТУ А1ХП М-576- 56.

КФУ представляет собою бифункциональный катионит слабокислотного типа. Основные активные группы - COOH и - OH.

Химическая структура катионита:



По внешнему виду он представляет собою светло-желтые гранулы неправильной формы. Катионит обладает достаточной механической

прочностью, но химическая стойкость его ограничена наличием эфирных связей.

Катионит КФУ применяется в производстве антибиотиков и в ряде других производств.

СГ-1 представляет собою монофункциональный, катионит слабокислотного типа. Единственная, активная группа -COOH. По своей физико-химической структуре он принадлежит к числу высокопористых ионообменников.

По внешнему виду СГ-1 представляет собою гранулированный, сыпучий, материал бесформенные гранулы белого или светло-жёлтого цвета. Катионит сильно набухает в щелочах, поэтому применяется только в кислых средах для поглощения различных ионов металлов. Выпускается по ТУ БУ-129-55.

Среди анионитов нашли широкое промышленное применения такие аниониты: АН-1, АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АВ-16, АН-17, АН-31, ПЭК и др. Основные свойства некоторых анионитов приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Основные свойства анионитов

Показатели	АН-1	ЭДЭ-10П	АВ-16
Содержание влаги в товарном продукте, %(не более)	60	15	60
Размер гранул, мм	0,3-2,0	0,3 - 2,0	0,3 - 2,0
Удельный объем в набухшем состоянии, мл/г безводной смолы	2,2-2,8	2,8 - 3,3	4,0-5,0
Насыпной вес товарного продукта, г/мл	0,8	0,7	0,6
Статическая обменная емкость			
по 0, 1 н HCl, мг-экв/г	4,0	7,0-8,0	7,0 - 9,0
по 0, 1 н NaCl, мг-экв/г	0	0,8-1,0	1,5-2,5
Динамическая обменная емкость	150	1000	1000

до проскока по 3,5 мн НС1 при напольной регенерации, мг-экв/г			
--	--	--	--

Синтез свойства технология производства ионообменных смол описаны в книгах [21 -24].

Среди амфолитов в промышленности нашли применения иониты серии ВП, которые получают сополимеризацией винилпиридинов с дивинилбензолом [25-28].

Некоторые физико-химические свойства анионита ВП-1п (10% ДВБ) в сульфатной форме приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Физико-химические свойства анионита ВП-1п в сульфатной форме

Показатели	Класс «А»	Класс «Б»
Внешний вид	Гранулы сферической формы от белого до желтого цвета	
Массовая доля влаги, %	30-70	40-60
Гранулометрический состав массовой доли рабочей фракции, %	90-95	90-95
Зернение рабочей фракции в воздушно-сухом состоянии, мм	0,63 - 1,6	0,25 - 0,8
Удельный объем набухшего в дистиллированной воде анионита, см ³ /г	3,5-4,0	3,5-4,0
Удельная поверхность м ² /г	12-20	14-20
Полная удельная емкость по С1-иону, мг-экв/г	4,8	4,8
Механическая прочность, %	96-100	96-100

Для выделения и концентрирования ионов некоторых платиновых металлов предложена новая хелатообразующая смола, содержащая

тиосемикорбазидных группы. Эта смола образуется на основе макро сетчатого сополимера стирола и дивинилбензола, содержащий в качестве функциональной группы тиосемикарбазид, способный образовывать комплекс с ионами металлов. Хелатообразующая смола проявляет устойчивость в щелочной среде и в среде неокисляющих кислот. Изучены сорбционные свойства смол относительно к ионам. Также изучена реакция поликонденсации фурфурола с полиэтиленполиамином, ароматическими кислотами, бромистым бензилом, и другими. Полученные продукты были использованы в качестве ионообменных смол. Вышеуказанные ионы могут быть выделены при помощи хелатообразующей смолы и селективного вымывания [29].

Предложено в качестве ионообменных смол хелатообразные волокнистые продукты с имидоацетатным и иминопропионатными группами на основе полистирол - полипропиленовых волокон [30]. Эти иониты обладают высокой механической прочностью и большой удельной поверхностью. Изучена сорбция ионов Si^{2+} на этих ионитах. При этом установлено, что скорость ионного обмена не зависит структуры хелатных групп, растёт с увеличением содержания воды.

Золото из производственных отходов извлекали с использованием пористых ионообменных смол. Применение смолы Н – О обеспечило практически полное извлечение как комплексных анионов золота из водных растворов, так и металлических частиц золота из водных дисперсий.

Изучена реакция совместимой конденсации мочевины (тиомочевины) с формальдегидом и фурфуролом [31-35]. Показано, что при последовательным мочевины (тиомочевины) с фурфуролом и формальдегида сначала образуется продукт линейного строения, при нагревании которого образуется трехмерно сшитый полимер, который почти растворяется в неорганических и органических растворителях. Полученный продукт был использован в качестве ионообменных смол для извлечения ионов Si , Ag , Au , Pt , Pd и др. элементов из кислых растворов. Степень извлечения вышеуказанных ионов был определен атомно-адсорбционным анализом и

дефелометрическим методом. При этом установлено, что смола серии ГД полученная конденсацией мочевины и тиомочевины с формальдегидом в присутствии каталитических количеств ортофосфорной кислоты селективно извлекает ионов серебра из кислых растворов. Ее степень сорбции составляет 99,0-100,0 %. Степень сорбции ионов золото вышеуказанной смолой в основном зависит от концентрации азотной кислоты и достигает 89-90% при концентрации последних 2-4 моль.

1.2 Способы получения и характеристики некоторых ионообменных мембран

Последнее время в научных журналах появляются публикации об использовании ионообменных мембран. Важнейшее свойства этих мембран – селективность. Оно проявляется в том, что числа переноса ионов в мембране отличаются от чисел переноса тех же ионов в свободном растворе. Если числа переноса катионов в мембране выше, чем в окружающем растворе, ее называют катионоселективной (катионитовой), в обратном случае мембрана будет анионоселективной (анионитовой) [36].

Преимущественная проницаемость, например, ионов водорода через мембрану по сравнению с другими катионитами свидетельствует об ее избирательности к этому иону.

Селективность ионитовых мембран может изменяться в широких пределах в зависимости от физико-химических свойств. К основным из них относят обменную емкость и влагосодержание мембраны. Обменная емкость мембраны выражается числом миллиграмм-эквивалентов противоиона, отнесенным к единице массы отмытой от адсорбированных веществ и высушенной мембраны в Н- или ОН- форме, а влагосодержание – количеством воды в процентах от массы мембраны, обратной таким же образом.

Между растворами и мембраной устанавливается равновесие: электрическое поле, поддерживающее это равновесие: электрическое поле,

поддерживающее это равновесие, измеряется величиной доннановского потенциала. Таким образом, мембранный потенциал есть сумма двух доннановских потенциалов, возникающих на границе раздела мембрана – первый раствор и мембрана – второй раствор, а также диффузионного потенциала, возникающего вследствие градиента концентрации по толщине мембраны. Перенос электрического тока в мембране осуществляется в основном в результате движения ионов только одного знака, а именно противоионов. Это свойство мембраны и делает ее электрохимически активной. Электропроводность мембраны зависит от концентрации фиксированных зарядов в ней, т.е. от ее обменной емкости. На электропроводность мембраны влияет также степень взаимодействия между фиксированными зарядами и противоионами, в следствии чего является иногда образование ионных пар, прочно связывающих противоионы, а значит, и уменьшение числа противоионов в мембране. Существенное влияние на электропроводность оказывает физическая структура мембраны (однородность, степень пористости) [37].

В литературе имеются данные об выпуске гетерогенных мембран на основе самых различных ионитов в виде листов толщиной 0,3-0,5 мм и размером 100 – 500 мм или в виде непрерывной ленты шириной 1 м. Их получают путем смешения порошкообразного ионита с термопластом (обычно с полиэтиленом), горячего вальцевания полученной смолы, формования пленки необходимой толщины (0,3–0,35 мм) метом каландрования при 130 – 150 °С и армирования поверхности сформированной пленки капроновой или лавсановой тканью при 160 – 170°С.

Армирование придает мембране повышенную механическую прочность и химическую стойкость.

Ионообменные мембраны способны пропускать электрический ток, что предполагает наличие в фазе мембраны подвижных ионов (как в обычных электролитах). Поскольку таковыми являются только противоионы мембраны и внешнего раствора (катионы ионита фиксированы, катионы

раствора не способны проникать в фазу мембраны в соответствии с эффектом доннановского исключения катионов), то при наложении на мембрану постоянного электрического поля, силовые линии которого ориентированы перпендикулярно к поверхности мембраны, последняя будет пропускать через себя только противоионы, не пропуская катионов. На этом свойстве ионообменных мембран основано их широкое применение для разделения веществ в электродиализаторах [38].

Ионообменная мембрана переносит в первую очередь те противоионы, которые обладают низким химическим сродством к фиксированным ионам и к ионам раствора, Селективность мембраны и селективность соответствующего ей ионита – понятия, противоположные друг другу.

Селективность ионообменной мембраны – это число переноса противоионов, которое для идеально селективной мембраны равно 1, а для реальных мембран колеблется в пределах 0,94 – 0,98 (в 0,1- н. NaCl). Высокая селективность проявляется у ионообменных мембран с высокой электрохимической активностью (удельной электропроводимостью), низкой гидродинамической, диффузионной и осмотической проницаемостью, т.е. в первую очередь у мембран регулярной структуры с большим числом сильноионизованных функциональных групп. Наибольшее применение в технологии обессоливания вод находят ионообменные мембраны на основе сильно- и слабоионизованных катионитов и анионитов. Характеристики основных гетерогенных ионообменных мембран приведены в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Свойства гетерогенных ионообменных мембран

Показатель	МК-40	МА-40	МК-4		МК-42	МК-40Л	МА-41 Л	МА-43 Л
	КУ-2	ЭДЭ-100	КФ-1		КУ-4	КУ-2	АВ-17	АВ-23
Функциональные группы	-SO ₃ H	NR ₃ ⁺ , =NH, =N	-PO ₃ H ₂	- N ⁺ (CH ₃) ₃	- COOH	-SO ₃ H	- N ⁺ (CH ₃) ₃	- C ₅ H ₄ NCH ₃
Содержание ионита, %	65	55	65	65	60	60	60	60
Прочность при разрыве в набухом	1300	1300	1200	1300	1300	1200	1200	1200

состоянии, Па не менее								
Относительное удлинение при разрыве, % не менее	20	20	20	20	20	12	15	15
Изменение размеров при набухании, %:								
по длине	8±2	8±2	7±2	8±2	8±2	5±3	5±2	5±3
по толщине	30±5	30±5	40±5	30±5	30±5	40±10	30±5	40±10
Содержание влаги, % не более	40±5	40±5	30	40±5	32	45	45	45
Полная обменная емкость, мг-экв/г, по 0,1 н. HCl (или NaOH)	2,6±0,3	3,8±0,4	<4,0	2,0±0,3	3,4	2,5±0,5	2,6±0,3	1,8±0,5
Электрическое сопротивление в 0,6 н NaCl, не более:								
поверхностное, Ом	12	12	20	20	10	12	30	25
удельное, Ом	220	240	350	350	225	260	450	300
Число переноса в 0,01-0,2 н. NaCl доли, не менее	0,98	0,94	0,98	0,96	0,92	0,97	0,96	0,96
Армирующая ткань	капрон	капрон	капрон	капрон	капрон	капрон	капрон	капрон

Таблица 1.6

Плотность и влагосодержание гетерогенных мембран

Марка	Ионная форма	Плотность, 10 ³ кг/м ³		Влагосодержание, %	
		воздушно-сухой	набухшей	воздушно-сухой	набухшей
МК-40	Na ⁺	1,25	1,16	5,6	29,3
МК-40Л	Na ⁺	1,24	1,11	5,1	27,7
МК-41	Na ⁺	1,23	1,11	9,6	35,5
МЛ-40	Cl ⁻	1,16	1,09	4,3	29,2
МА-41	Cl ⁻	1,27	1,16	6,5	28,9
МА-41А	Cl ⁻	1,18	1,05	5,5	23,9
МА-43Л	I ⁻	1,16	1,09	3,5	29,7

Таблица 1.7

Электропроводимость гетерогенных мембран в 0,1 н. растворах

электролитов (10^5 см/м)

Электролит	МК-40	МК-41	МА-40	МА-41	МА-43Л
NaCl	3,9	3,7	5,8	2,3	3,3
KCl	5,5	6,2	5,9	3,3	4,8
CaCl ₂	1,4	0,2	4,8	3,3	3,5
MgCl ₂	1,6	0,1	5,5	2,0	2,8
NaNO ₃	3,5	5,6	4,5	2,4	2,2
KNO ₃		5,3	4,7	3,3	3,3
Ca(NO ₃) ₂	0,7	0,2	4,8	2,7	2,2
NaSO ₄	4,1	5,1	1,2	1,9	4,9
K ₂ SO ₄	3,9	5,0	1,1	2,3	4,5
MgSO ₄	1,4	0,1	0,9	2,2	-
HCl	33,0	3,4	10,4	5,3	-
HNO ₃	27,8	1,9	6,5	3,7	3,0
H ₂ SO ₄	23,0	2,9	1,8	2,5	4,3
NaOH	4,1	4,3	2,0	4,8	8,0

Ионообменные мембраны широко применяются в электродиализных установках для опреснения и очистки природных и сточных вод с содержанием 3-10 г/л.

При выборе ионообменных мембран для обессоливания слабосоленых и солоноватых вод учитываются, прежде всего, их электрохимические свойства, а диффузионными свойствами (величинами проницаемостей) из-за их незначительности пренебрегают.

Мембраны МК-40, МА-40 и МА-41 имеют достаточно высокую химическую стойкость, причем катионообменные мембраны более устойчивы, чем анионообменные. Их свойства сохраняются в концентрированных (до б н.) растворах кислот и щелочей (рН = 1.14). Мембраны, армированные лавсаном, химически более устойчивы, чем армированные капроном [39].

Рабочая поверхность полученных композиций в 30-50 раз больше поверхности мембран, что создает лучшие условия миграции и диффузии противоионов и повышает предельную плотность тока, при которой наблюдается поляризация зарядов поверхности композиции с 1,5-2 мА/см² (для мембраны и волокна) до 10-15 мА/см² (при деминерализации раствора NaCl с начальной концентрацией 50 мг-экв/л до конечной, равной 10 мг-экв/л). При этом числа

переноса ионов составляют 0,90-0,95 для композиции и 0,81-0,84 для мембраны без волокна. Электропроводимость повышается на 10-20 %.

Методом непрерывной экструзии смеси ионита (КУ-2-8 или ЭДЭ-ЮП), ионообменного волокна (катионо- или анионообменного) и связующего (полиэтилен или поливинилхлорид) с добавкой термостабилизатора получены гетерогенные ионообменные мембраны в форме труб длиной до 6 м, диаметром 40- 45 мм со стенками толщиной 2 мм. Они предназначены для оборудования электродиализаторов типа «труба в трубе».

Ионообменные мембраны устойчивы к повышению температуры до 50-60 °С, а их радиационно-химическая стойкость при облучении γ-лучами невысока, особенно в присутствии кислорода.

При дозе 2000 кГр (200 Мрад) в отсутствие кислорода разрушается до 50 % функциональных групп мембраны МА-41, при концентрации кислорода 20 мг/л уже при дозе выше 200 кГр происходит полное механическое разрушение мембран МА-40, МА-41, МА-43, а при меньших дозах сильноосновные группы окисляются с образованием карбоксильных. В результате этого анионообменная мембрана приобретает катионообменную емкость, что ухудшает ее ионоселективность.

Удельная электропроводимость гетерогенных мембран примерно на порядок меньше, чем у соответствующих ионитов. Электропроводимость мембран МК-40 и МА-40 в 0,1 н. NaCl при 20°С, измеренная ртутно-катодным методом, составляет соответственно $4,49 \times 10^{-3}$ и $5,15 \times 10^{-3}$ См/см. Повышение температуры раствора до 60°С приводит к росту

электропроводимости в среднем в 2,5 – 3 раза, т. е. на 1,5 – 2 % на каждый градус, что объясняется увеличением подвижности ионов. Электропроводимость растет также с повышением концентрации раствора [40].

Гетерогенные мембраны имеют незначительную водопроницаемость. Для мембран МК-40 и МА-40 при 18°C и давлении 37,2 нПа в дистиллированной воде она равняется $(1.2)10^{-12}$ г/(см² х с). Диффузионная проницаемость этих мембран также невелика: $6,2 \times 10^{-8}$ г/(см² х с) в 1 н. NaCl при 20°C [41].

Осмотическая проницаемость мембран МК-40 и МА-40 в 1 н. NaCl при 20 °C составляет соответственно 0,2 и 0,1 л/(м² х ч).

Химическая стойкость мембран зависит как от структуры термопласта, так и от структуры мономера и типа функциональной группы [42-49]. Мембраны на основе фторопласта, например МК-102, значительно более стойки к кислотам и окислителям, чем мембраны на основе полиэтилена, поэтому их рекомендуют применять для отделения анодной камеры в электролизаторах. Особенно высокой химической, радиационной и термической стойкостью обладают анионообменные мембраны на основе фторопласта и мономеров винилпиридинового ряда с гетероциклическими функциональными группами (МА-102, МАП-102).

ГЛАВА II (методическая часть)

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные реагенты

Сульфуголь – гранулы черного цвета. Размер гранул диаметр – 0,6 мм, длина цилиндрической формы 4,0 – 5,0 мм. Влажность 17,0 – 20,0 %. Статическая обменная емкость по 0,1 HCl 7,5 – 9,0 мг-экв/г. Динамическая обменная емкость по 3,5 мн HCl 800 – 1000 мг-экв/г.

Каменный уголь – Шоргинского месторождения Сурхандаринского вилоята. Зольностью 5 – 7 %. Содержанием влаги 0,5 – 1,0 %.

Госсиполовая смола с составом: госсипол от 7,0 до 9,0 %; до 0,7 % вода, жирные кислоты - остальное.

Тяжелая фракция нефти месторождения Кукдумалок.

Формальдегид – марки «технический», с массовой долей 35,0-37,5.

Моноэтаноламин – марки «технический». С массовой долей 98%.

Мочевина – марки «не стерильная» и марки «технический» производства ПО «Электрохимпром» и ПО «Азот» (г. Фергана).

Тиомочевина – марки «технический», производства ПО «Навоиазот».

Ортофосфорная кислота – марки «технический».

Унифлок – производства ПО «Навоиазот», ТУ6-00-0203843-29-90.

Кубовые остатки моноэтаноламина – с массовой долей 50% марки «технический».

Уротропин – марки «технический» ГОСТ 1381-73 Tsh 6-1-00203849-82:2003.

Меламин содержащие отходы производства тиомочевины. Агрегатное состояние – пастообразный шлам. Состав:

- роданистый аммоний NH_4SCN	- 2,85%
- тиомочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	- 0,98%
- сульфат бария $\text{Ba}(\text{SO}_3)_2$	- 0,4%
- уголь осветляющий	- 33,98%
- меламин и	- 23,2%
- дициандиаמיד	- 2,58%

- перлит SiO₂ - 12,4%
- вода H₂O - 18,5%

Водо-растворимый полимер – марки «К-4» ТУ Уз. 6.1-53-95.

Водо-растворимый полимер – марки «К-9» ТУ Уз. 6.1-57-96.

Фурфурол применяли марки «чда», дважды перегнанный перед употреблением. Температура кипения фурфурола 160-161⁰С, d_n^{22} - 1.1592; n_D^{20} - 1.5258. По литературным данным [143], температура кипения фурфурола 162⁰С, d_n^{22} - 1.159, n_D^{20} - 1.5261 по ГОСТу 10437-80.

Полиэтиленполиамин технический, Нижнетагильский нефтегазохими-ческий комплекс, содержание титруемого азота 29.21; d_{20}^{20} - 1.04

Этиловый спирт сушили над CaCl₂ и перегоняли. темп. кип.78⁰С.

Хлористый цинк марки «чда», ГОСТ 529-48.

Серная кислота конц., марки «чда». ГОСТ 2184-77.

Соляная кислота марки «осч», ГОСТ 4677-67.

Уксусная кислота марки «ч», ГОСТ 19814-74.

Едкий натр марки «хч», ГОСТ 4328-66.

Медь сернокислая марки «чда», ГОСТ 4165-78.

Аммоний хлористый марки «чда», ГОСТ 3773-72.

Аммиак водный «осч», ГОСТ 24147-80.

Натрий хлористый марки «чда», ГОСТ 4233-77.

Кальций хлористый марки «чда», ГОСТ 450-77.

Магний хлористый марки «чда», ГОСТ 4209-77.

Молибдат аммония марки «чда», ГОСТ 4351-72.

Сульфат аммония марки «чда», ГОСТ 3769-78.

Никель сульфат марки «хч» ГОСТ 2665-86.

Кобальт сульфат марки «чда» ГОСТ 4462-78.

Калий бромистый марки «ч, чда» ГОСТ 4160-74

Калий бромноватокислый марки «чда» ГОСТ 4457-74

Бензогуанидин «ч» темп. плав. 132 °С, темп. кип. > 158 °С разл.

Трилон - Б марки «чда», ГОСТ 10652-73.

Мурексид, марки «чда», ТУ 6-09-1657-72

Калий йодистый, марки «чда», ГОСТ 4232-74.

Диметилформамид, марки «хч» ГОСТ 20289-74

Ацетон, марки «тех» ГОСТ 2768-84

Хлороформ, марки «тех» ГОСТ 20015-88

Фенолфталеин, марки «чда» ГОСТ 5850-72

2.2 Определение обменной ёмкости синтезированных ионитов

Обменную ёмкость синтезированных ионитов определяли как в динамических, так и в статических условиях.

Сущность метода определения динамической обменной ёмкости (ДОЕ) или так называемой «рабочей» обменной ёмкости состоит в определении обменной ёмкости ионита до появления проскока поглощаемого иона в фильтрате. Для этого 1 г ионита помещают в мензурку или стакан с дистиллированной водой и оставляют на 2 часа для набухания, следя за тем, чтобы все зерна ионита были смочены и над слоем его оставался избыток воды. Затем набухающий ионит количественно переносят в предварительно заполненную дистиллированной водой колонку. Избыток воды сливают через нижний штуцер, оставляя над уровнем ионита слой толщиной 1-2 – см и следя затем, чтобы при заполнении колонки водой под нижним фильтрующим дном не оставалось пузырьков воздуха.

Колонку соединяют со склянкой, содержащий 0,1 н раствор едкого натра (или смола в С1 форме) или 0,1 н раствор соляной кислоты (если смола в ОН форме). Растворы непрерывно пропускают через слой ионита с удельной нагрузкой 5 час –1. Для анализа непрерывно отбирают в мерные колбы или цилиндры определенное количество фильтрата и добавляют к нему несколько капель фенолфталеина (при NaOH), при этом раствор должен оставаться бесцветным.

В случае же пропускания раствора соляной кислоты фильтрат после сорбции проверяют на содержание С1-ионов с помощью азотнокислого

серебра. Момент выпадения осадка в фильтрате при добавлении азотнокислого серебра означает, что произошел проскок иона хлора. Обменную емкость ионита вычисляют по формуле:

$$ДОЕ = C (V_1 - V_2) \cdot 10$$

где C – концентрация исходного раствора едкого натра (соляной кислоты) в мг-экв/л.

V_1 – объем раствора едкого натра (соляной кислоты), пропущенный через ионит до проскока, л.

V_2 – объем воды, вытесняемой из колонки раствором едкого натра (соляной кислоты), л.

Сущность метода определения статической (равновесной обменной емкости) заключается в определении количества ионов электролита, находящегося в контакте с постоянным объемом раствора электролита. Для этого в ряд конических колб емкостью 50 мл помещают по 1 г образцов ионита, заливают 10 мл 0,1 н растворов NaOH и HCl. Перемешивают и оставляют на сутки. По истечении срока раствор отделяют от смолы и из фильтрата определяют концентрацию обмениваемого иона.

Статическую обменную емкость рассчитывают по формуле:

$$COE = \frac{(V_k - V_{OH})NV_1}{V_r g} \text{ Мг - экв / г}$$

Где V раствора (NaOH и HCl), пошедшего на титрование контрольной пробы, мл;

V_{OH} – объем раствора (NaOH и HCl), пошедшего на титрование раствора после сорбции, мл;

N – нормальность раствора (NaOH и HCl);

V_1 – общее количество раствора, мл;

V_r – объем аликвоты, мл;

g – навеска ионита, г.

В табл. 2.1 приведены величины обменных емкостей некоторых ионитов.

Обменных емкостей некоторых ионитов

№	Наименование ионита	П _{СОЕ} , мг-экв/г
1.	ГД-9 ОН форме	7,5
2.	ГД-9 СІ форме	9,6
3.	ГД-10 ОН форме	8,0
4.	ГД-19 СІ форме	10,0
5.	ФТФО	9,2
6.	ММФ	8,2
7.	АВ-17 СІ (промышленный)	2,6
8.	АВ-2 СІ (промышленный)	3,2

2.3 Подготовка смолы к испытанию

Ионит должен быть нерастворим и чист от примесей низкомолекулярных соединений, растворимых в щелочах, кислотах, в воде и органических растворителях а также от неорганических соединений.

Для освобождения от таких примесей ионообменную смолу помещают в кристаллизатор, добавляют пятикратный объем 5%-ного раствора едкого натра и оставляют на сутки. После отстаивания щелочь из кристаллизатора сливают и доливают свежую дозу щелочи. Эту процедуру повторяю до 4-х раз, после чего ионит промывают 10 объемами дистиллированной воды до отсутствие щелочной реакции по фенолфталеину в фильтре.

Далее смола заливается 5 объемами 5%-ного раствора НСІ и также оставляют на сутки. После этого кислоту сливают из кристаллизатора, и к иониту добавляется свежая порция 5 объемной 10%-ного раствора соляной кислоты. Эта процесс повторяется 2 раза.

После кислотной обработки ионообменник также промывается дисцилированной водой до исчезновения в фильтре хлор – ионов (проба азотнокислым серебром,

Затем для перевода смолы в Na – форму и Cl – форму её делают на две части, каждую из которых размещают в кристаллизаторе и заливают одну часть 55-ным раствором щелочи, а вторую 5%-ным раствором соляной кислоты и оставляют на сутки. После истечения времени растворы сливают и заливают новыми растворами и оставляют также на сутки. Потом ионит тщательно промывается деионизированной водой до отсутствия щелочной реакции в фильтре. Обработанный ионит сушится в воздушно сухом состоянии и хранится в герметичных стеклянных банках.

2.4 Определение насыпной массы

100 г иониты взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, помещают в цилиндр вместимостью 200 мл и уплотняют постукиванием дна цилиндра до прекращения усадки слоя ионита. Насыпную массу (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m}{V_1}$$

где m – масса ионита, г; V_1 – объем ионита, см³.

2.5 Определение содержания влаги

9-10 г ионита взвешивают в бюксе с погрешностью не более 0,002 г, помещают в сушильный шкаф и сушат при 100-105 °С до постоянной массы.

Далее бюкс с навеской охлаждают в эксикаторе над хлористым кальцием и затем опять взвешивают с той же погрешностью. Содержание влаги (X) в процентах определяют по формуле:

$$X = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100$$

где m – масса ионита до высушивания, г.

m_1 – масса ионита после высушивания, г.

За показание определения принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных испытаний.

2.6 Определение стойкости к действию химических сред

В колбу помещают по 80 мл 5 н раствора H_2SO_4 или 5 н раствора $NaOH$, или 105-ным раствора пероксида водорода. Потом в каждую колбу количественно переносят пробу ионита. К колбе с щелочью или кислотой присоединяют обратный холодильник и помещают на 30 мин в кипящую водяную баню. Затем колбу вынимают, ионит количественно отделяют от растворов на фильтре. Остаток на фильтре регенерируют для перевода в исходную форму соответственно 5%-ным раствором кислоты или щелочи и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Колбу с пероксидом водорода выдерживают при комнатной температуре массой 48 г, после чего ионит также количественно отделяют от раствора на фильтре и промывают до отрицательно качественной пробы на перекись водорода, которую проверяют следующим образом: к 10 мл фильтрата добавляют 3 мл 5 н раствора серной кислоты, 2 мл 1 н раствора йодистого калия, 2 капли 1 н раствора молибденовокислого аммония водорода в фильтрате характеризуется наличием слабо-синей окраски или исчезновением её.

После промывки ионита на фильтре, его подсушивают при периодическом перемешивании стеклянной лопаткой до состояния, когда зерна будут отделяться друг от друга.

Подсушенный ионит с фильтра переносят в коническую колбу и проводят определение полной и равновесной статической обменной емкости. Одновременно проводят определение полной равновесной статической обменной емкости ионита, не подвергшийся обработке. Изменение окраски растворов или ионитов, или появление мути в процессе испытания, характеризуется недостаточной химической стойкостью ионитов.

Стойкость ионитов к действию кислоты (X_K), щелочи ($X_{Щ}$) или окислителя (X_{OK}) в процентах вычисляют по формуле:

$$x_K(x_m, x_{OK}) = \frac{P_{COE}}{P_{COE} \cdot P_{ИСХ}} \cdot 100 \quad \text{или} \quad x_K(x_m, x_{OK}) = \frac{P_{COE}}{P_{COE} \cdot P_{ИСХ}} \cdot 100$$

Где, $P_{\text{COE исх}}$, $R_{\text{COE исх}}$ - полная, равновесная статическая обменная ёмкость ионита до контакта с кислотой (щелочью, окислителем), мг-экв/мл.

2.7 Методика приготовления сульфокатионита из битума и серной кислоты

В фарфоровую чашку помешают 50 г нефтяного битума и при интенсивном перемешивании в течение 25-30 мин порциями добавляют 10 гр серной кислоты. Реакционную массу перемешивают при 80-85°C в течение одного часа. После охлаждения добавляют 10%-ный едкий натр до выпадения осадки. Осадки отфильтровывают, промывают холодной водой, сушат при $100 \pm 3^\circ\text{C}$. Полученную массу различной формы таблетуют. Выход 78-80 %.

В целях установления изменения структуры исходных продуктов были сделаны спектральные анализы и элементный анализ. ИК - спектры сняты на ИК-спектрофотометре AVATAR 360 фирмы "Nicolet Instrument Corp.", США. Область измерения: $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$, прозрачный диск с KBr диаметром 7 мм (исследуемое вещество около 0,5 мг и порошок KBr около 80 мг).

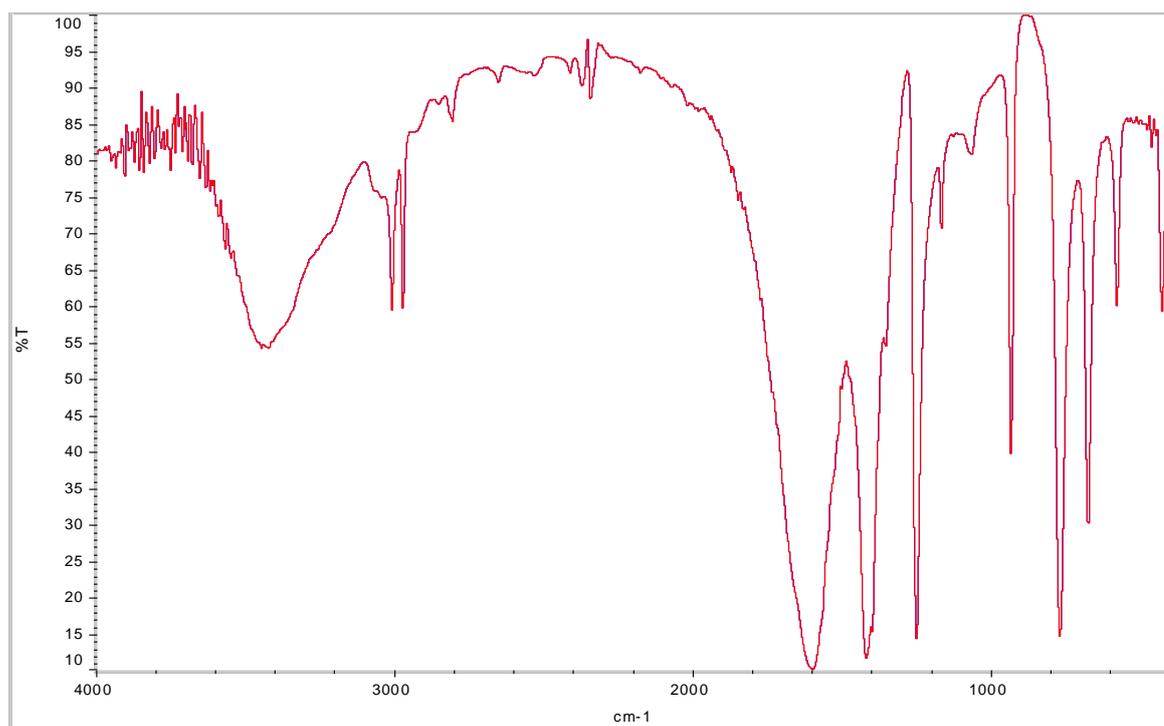


Рис.2.1 ИК- спектр продукта сульфирования нефтяного битума

ИК – спектре полученного продукта имеются характерные полосы для димерной формы кислот, содержащий водородные связи, валентные колебания ОН – группы дают интенсивную широкую полосу в области 2500 – 3000 см^{-1} , валентные колебания для С = О в области 1700 – 1725 см^{-1} , также обнаружены колебания С–О примерно при 1250 см^{-1} , полосы деформационных колебаний О – Н группы около 1400 и 920 см^{-1} .

ПМР – спектры полученных продуктов показывают поглощение в слабом поле (τ от – 2 до – 0,5; δ – 10,5 – 12) протона карбоксильных групп.

Качество готового – продукта регламентируется следующими технологическими показателями: внешний вид гранулы неопределенной формы черного цвета; содержание основного вещества – не менее 98%; содержание растворимых в воде веществ не более 0,01 %.

2.9 Методика приготовления сульфокатионита из угля

Опыт 1. В фарфоровую стакан помешали 50 гр предварительно измельченного каменного угля. При интенсивном перемешивании добавляли порциями серную кислоту в количестве 10 гр. Продолжая перемешивание реакционную массу нагревали до 70 °С. Затем добавили гранулированные окись алюминия и продолжали перемешивание. Полученный продукт пропускали через сита. Получены гранулы черного цвета. Выход готового продукта 60%.

Опыт 2. В фарфоровую стакан помешали 50 гр предварительно измельченного каменного угля и 1% от всей массы предварительных продуктов госсиполовую смолу. При интенсивном перемешивании добавляли порциями серную кислоту в количестве 20 гр. Продолжая перемешивание реакционную массу нагревали до 80 °С. Затем добавили гранулированные окись алюминия и продолжали перемешивание. Сушили при 100 \pm 5°С. Полученный продукт пропускали через сита. Получены гранулы черного цвета. Выход готового продукта 60%. Сняты дериватограммы продукта до 700 °С.

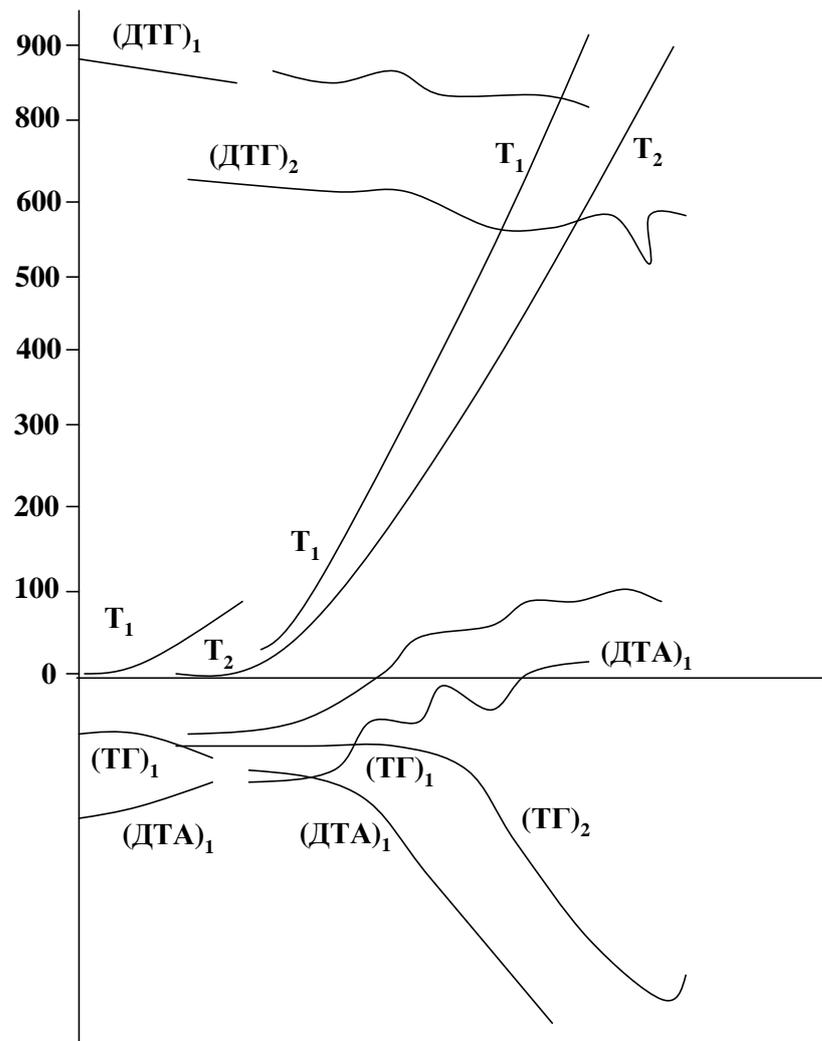
В деривотограммах продукта имеются экзо- и эндоэффекты соответствующие к термолизу, разложению, а также удаление кристаллизационной воды.

В деривотограмме образы имеются 3 эндоэффекта и 8 экзоэффекта. Данные деривотограммы приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Деривотографические данные термолиза сульфокатионита полученного на основе каменного угля Шоргинского месторождения Сурхандаринской области

Температурный интервал эффект	Пик эффекта	Потеря массы, %	Общая потеря массы	Природа эффектов
65-125	102	1,70	1,70	Удаление одной молекулы воды (эндотермический эффект)
125-180	158	1,00	2,70	Начало разложения безводного соединения
180-230	215	7,50	10,20	Термолиз экзотермический
230-255	235	10,00	20,20	Разложение (экзотермическая)
255-345	340	18,60	38,80	Термолиз (экзотермическая)
345-440	480	9,50	48,30	Разложение (экзотермическая)
440 - 503	485	4,50	52,80	Термолиз (экзотермическая)
503 - 570	530	5,10	57,90	Разложение (экзотермическая)
570-610	580	4,00	62,50	Термолиз (экзотермическая)
610-650	625	5,30	67,80	Разложение (экзотермическая)
650-705	675	7,50	75,30	Термолиз (экзотермическая)
705-755	730	8,70	84,00	Разложение (экзотермическая)
755-795	780	10,30	94,30	Термолиз (экзотермическая)



Рентгенограмма снята на приборе Дрон-2.0 (измерение CuK_{α} - медная, скорость 2 град. (мин)). Сравнение в рентгенограммах межплоскостных расстояний и относительной интенсивности синтезированных соединений и исходных соединений показывают индивидуальности синтезированных веществ.

2.8 Методика приготовления ионитов из фурфурола и моноэтаноламина

К 100 мл (1 моль) фурфурола при интенсивном перемешивании через капельную воронку добавляли 60 мл (1 моль) моноэтаноламина. При этом идет бурная реакция и температура повышается до 75-80 °С. Образуется маслоподобная жидкость. Продукты реакции при нагревании превращаются в твердое вещество с температурой плавления 152 °С.

Элементный анализ:

Найдено: С – 54,0
Н – 7,2
N – 9,15

Вычислено: С – 54,1
Н – 7,0
N – 9,3

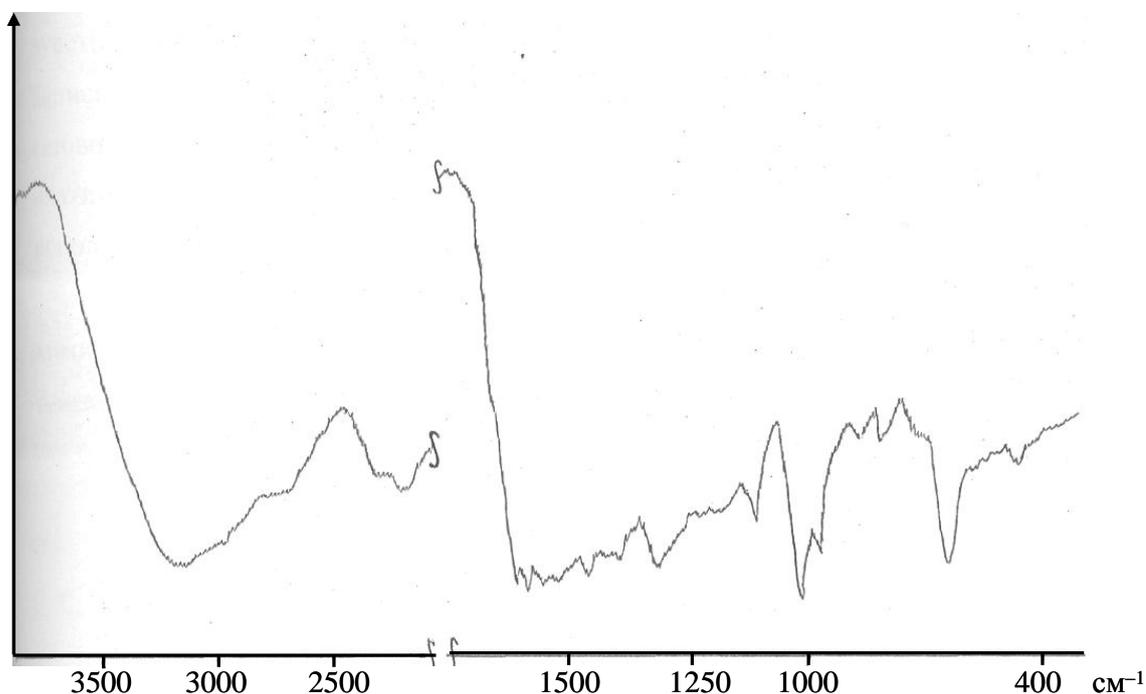


Рис.4. ИК- спектры продукта конденсации фурфурола с моноэтаноламином

2.9 Методика приготовления ионитов из меламинасодержащего отхода производства тиомочевины с формальдегидом в присутствии угля

В трехгорловую колбу снабженной с магнитной мешалкой, обратным холодильником и термометром направляют меламинасодержащего отхода и добавляют формальдегид в соотношении 1:4. При интенсивном перемешивании добавляют концентрированную серную кислоту. Смесь нагревают до 50 °С. Взаимодействие продолжают в течении 8 часов или до полного исчезновения запаха формальдегида.

После водный продукт реакции переливают в фарфоровую чашку и добавляют рассчитанное количество угля. Массу перемешивают и сушат при 100 + 5 °С.

Таблица 2.2

Характеристики ионитов получены взаимодействием меламинасодержащего отхода производства тиомочевины с формальдегидом в присутствии угля

№	Наименование показателей	Показатели
1.	Внешний вид	Однородная суспензия от белого до светло-желтого цвета
2.	Массовая доля сухого остатка, %	69,0
3.	Массовая доля свободного формальдегида, % не более	0,4
4.	Условная вязкость при $(20 \pm 0,5)$ °С, по вискозиметру В №-246 с соплом диаметром 8,0	36
5.	Концентрация водородных ионов, рН	8,2
6.	Время хелатинизации при 100 °С, с	47
7.	Смешиваемость смолы с водой при (20 ± 1) °С в соотношении по объему 1:2	полная

В аналогичных условиях из 43,2 (0,6 моль) тиомочевины и 126 мл 37%-ной формальдегида получают 105 г смесь моно-, ди-, три-, четыреметилолные производные тиомочевины.

ГЛАВА III. Обсуждение результатов

Основным источником сульфокатионитов является уголь. Известны много способов сульфирование угля. Основным реагентом сульфирования как правило является серная кислота, олеум и SO_3 . Главным составляющим угля, как правило, является ароматические углеводороды: фенолы, крезолы и конденсированные многоядерные соединения. Чтобы определит оптимальные условия сульфирования и получения сульфокатионитов анализировано большое количество литературы по сульфированию индивидуальных ароматических соединений [50-60].

Как правило, сульфирование ароматических соединений является обратимой реакцией, протекающей с выделением значительного количества тепла, в том числе за счет разбавления кислоты образующейся водой. Вследствие этого тепловой эффект зависить от исходной концентрации кислоты. Равновесие при комнатной температуре сдвинуто в сторону образования аренсульфокислот. Повышение температуры ускоряет реакцию сульфирование, но при этом нужно заметит что, в качестве побочного продукта реакции образуются также дисульфоновые кислоты фенола. Таким образом, вышеуказанное может служит основание для определений оптимальных условий каменного угля.

3.1 Получение модифицированного сульфокатионита из каменного угля

Известно, что сульфокатиониты широко применяется в качестве сорбентов при извлечении ионов редких, рассеянных и благородных металлов, а также при водоподготовке для умягчения воды.

Основным сырьем для производства сульфокатионитов является каменный уголь.

Нами изучены два метода сульфирования каменного угля. Первый из них основан взаимодействии каменного угля с концентрированной серной

кислотой в присутствии госсиполовой смолы. Реакцию проводили в фарфоровой чашке.

В целях установления выхода выделены продукты сульфирования. Как известно, из смеси сульфирования сульфокислоту чаще всего выделяют, очищают и используют в виде какой либо соли. Наиболее общеприменимый метод выделения основан на том, что сульфонат кальция или бария заметно лучше растворим в воде, чем сульфат кальция или бария.

Реакционную смесь продуктов сульфирования выливали в воду и раствор нейтрализовали добавлением карбоната кальция; нерастворимый сульфат кальция и избыток карбоната кальция удаляли фильтрованием. Образующийся раствор кальциевой соли сульфокислоты осторожно обрабатывали необходимым количеством карбоната натрия, после чего удаляли нерастворимый карбонат кальция фильтрованием. Упаривание фильтрата дает натриевую соль сульфокислоты. Данный сульфокатионит условно назван KU-KS.

Во втором методе сульфирования каменного угля в качестве добавки использовали тяжёлую фракцию нефти состав которых входят большое количество углеводородов – парафины, нафтены открытого и циклического строения. Полученный продукт условно назван KU-KSN.

Изучен выход продуктов сульфирования в зависимости от температуры.

Таблица 3.1

Влияние температуры на ход сульфирования каменного угля

№	Температура, °С	Выход продукта, %	
		KU-KS	KU-KSN
1	45 – 50	41,0	40,0
2	50 – 55	46,0	43,0
3	55 – 60	53,0	47,0
4	60 – 65	64,0	51,0
5	65 – 70	70,0	56,0

6	70 – 75	74,0	59,0
7	75 – 80	81,0	64,0
8	80 – 90	76,0	67,0
9	90-95	72,0	65,0

Как видно из данных таблицы, выход продукта сульфирования в присутствии госсиполовой смолы на порядок выше чем, с использованием тяжелой фракции нефти достигает до 81 % по отношению прореагировавшего серной кислоты. Это объясняется скорей сего сульфирование гассиполовой смолы в условиях реакции. А в случаи нефти идет обратимая реакция и серная кислота действует как катализатор гидратации непредельных углеводородов входящий состав данного продукта.

Изучено влияние времени контакта серной кислоты с исходными продуктами сульфирования.

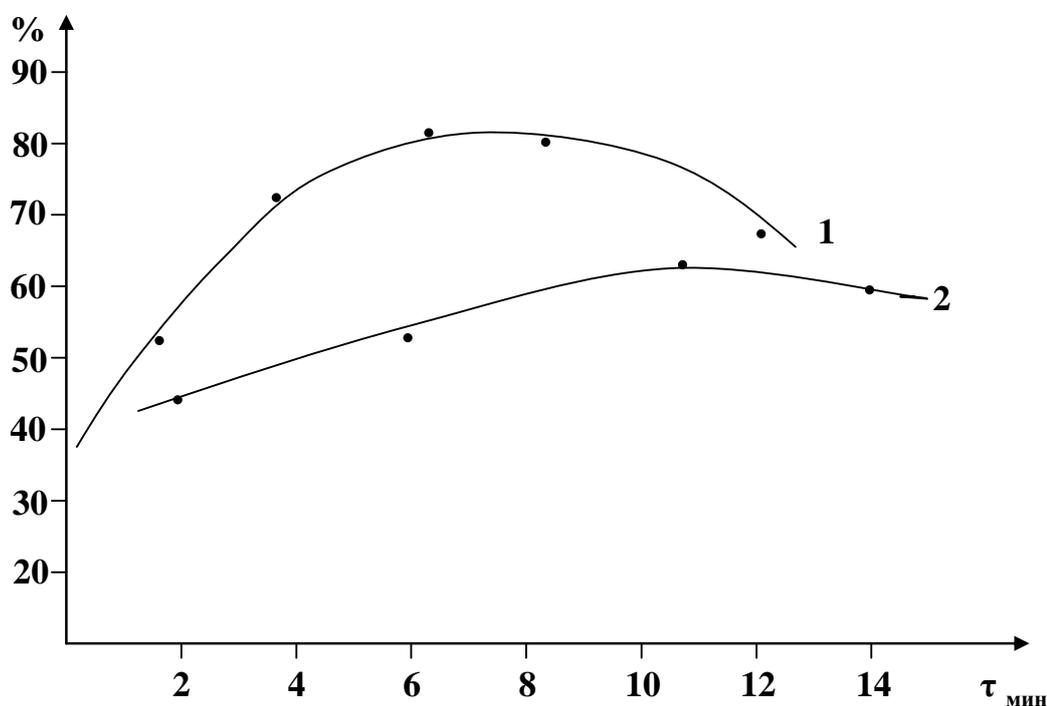


Рис.3.1 Зависимость выхода продукта от продолжительности реакции:
1- с добавлением госсиполовой смолы; 2-с добавлением тяжелой фракции нефти.

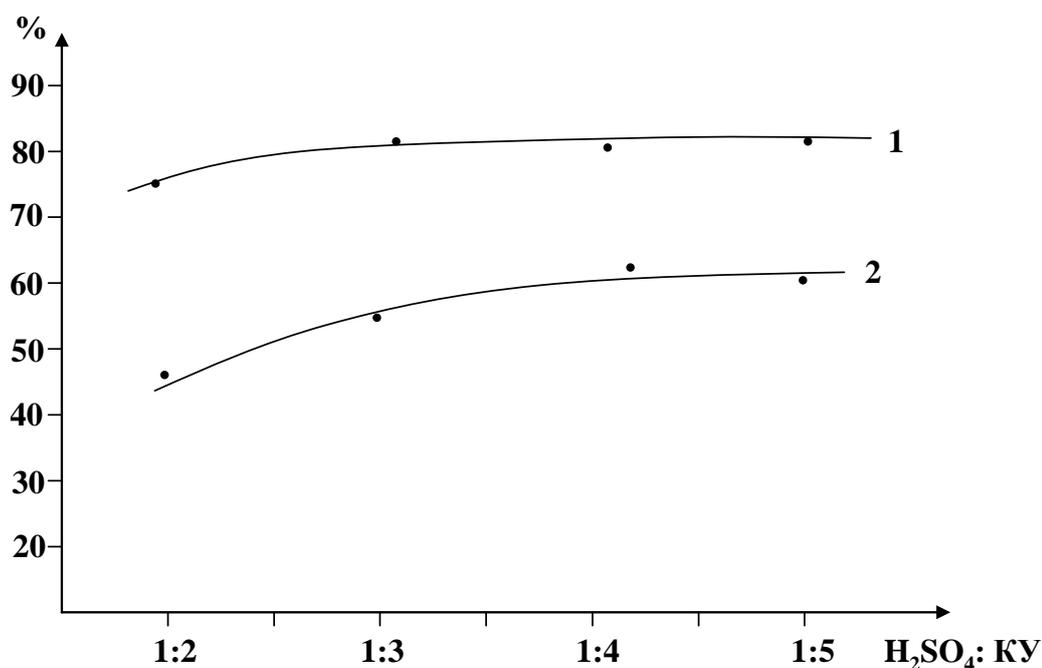


Рис.3.2 Зависимость соотношения компонентов на выход продуктов сульфирования: 1- с добавлением госсиполовой смолы; 2-с добавлением тяжелой фракции нефти

В результате исследования влияние температуры, продолжительности реакции, соотношения компонентов и способа выделения продукта на выход и качество сульфирования каменного угля в присутствии госсиполовой смолы и тяжелой фракции нефти установлены оптимальные условия.

Поскольку эффективность сульфокатионитов при очистке воды зависит от состава воды, были анализированы воды различных регионов республики (табл.3.2 и 3.3).

Таблица 3.2

Химический состав производственной воды города Янгйюля Ташкентской области

Данные анализа	г/кг	Мг\эквив	Проц.эквив	Характеристика по Пальмеру	Соотношения
Na ⁺ +K ⁺	17,9877	779,026	46,8713	Первичная соленость	$\frac{r(\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{r\text{Cl}^-} = 0,9406$

Ca ⁺⁺	0,6012	30,0	1,8049	S ₁ =93,7426	$\frac{rCa^{++}}{rMg^{++}} = 1,3636$
Mg ⁺⁺	0,2675	22,0	1,3236	Вторичная соленость	$\frac{rCl^{-} - r(Na^{+} + K^{+})}{rMg^{++}} = 2,2362$
Cl ⁻	29,363	828,223	49,8313	S ₂ =5,9204	
SO ₄ ⁻	0,0001	0,0029	0,0002	Первичная щелочность	Анионы сильных кислот: 49,8313
HCO ₃ ⁻	0,1708	2,8	0,1685	A ₁ =0	Анионы слабых кислот: 0,1685
CO ₃ ⁻				Вторичная щелочность	Катионы щелочных метал: 46,8713
				A ₂ =0,3366	Катионы щелочно-земельн. металл: 3,1285
Сумма	48,3903	1662,05	100,0	Сумма 100	

Таблица 3.3

Анализ воды Кунгратского района Каракалпакской республики

Катиониты	Содержание в литре			Другие определения	
	мг	мг-экв	мг-экв, %		
Na	16000	695,65	75	Жесткость мг-экв	
R*	25	0,05	-	Общая	333,75
NH ₄	0,7	0,04	-	Устранимая	
Ca*	3125	156,25	17	Постоянная	
Mg*	942	77,50	8	Карбонатная	8,0
Fe*	нет			Некарбонатная	225,75
Fe**	нет				
				рН	6,8
				СО ₂ свободная, мг/л	110
Итого	20070	929,49	100	СО ₂ агр	нет
				Окисляемость мг О ₂ /л	мешают Cl
Анионы	Содержание в литре			SiO ₂ мг/л	100
	мг	мг-чкв	мг-экв, %	H ₂ S мг/л	Нет
Cl	29424	830,00	8,9	P ₂ O ₃ мг/л	
SO ₄	4151	86,47	9	Сухой остаток при мг/л высушив	

				55900
NO ₂	нет			мг/л Вычислен 54300
NO ₃	311	5,02	1	Физические свойства
CO ₂	нет			Прозрачность
HCO ₃	488	8,00	1	Вкус рассол
				Цвет бесцветная
				Запах специфический
Итого	34374	929,49	100	Осадок без осадка

Установлены физико-химические и эксплуатационные характеристики полученных продуктов сульфирования.

Таблица 3.4

Характеристики основных свойств ионитов KU-KS и KU-KSN

№	Показатели	KU-KS	KU-KSN
1	Содержание влаги	19,0	17,0
2	Размер гранул, мм	3,0	3,0
3	Насыпной вес, г/см ³	0,74	0,67
4	Статическая обменная емкость по 0,1 HCl мг-экв/г	7,5-8,5	7,5-9,0
5	Статическая обменная емкость по 0,1 NaCl мг-экв/г	2,0-3,0	2,0-3,0
6	Динамическая обменная емкость до проскока по 3,5 мн HCl при неполной регенерации, мг-экв/г	850-1000	800-900

Как видно из данных таблицы, динамическая обменная емкость синтезированных ионитов колеблется в пределах 850 – 1000 мг-экв/г и по своим физико-химическим и эксплуатационным характеристикам не уступают к промышленным сульфокатионитам.

3.2 Обнаружение сульфокислоты, сульфиновой кислоты, сульфонов (группы – SO₃H, - SO₂H, и -SO₃) в составе синтезируемого продукта

В целях идентификации и обнаружения сульфогрупп в молекуле органического соединения нами проведены некоторые анализы над полученными продуктами. Известно что, при сплавлении щелочных солей бензол- и нафталин-1-сульфокислот с формиатом натрия они превращаются в соли соответствующих карбоновых кислот. Эта реакция характерна не только для ароматических, но и для алифатических сульфокислот. Если исходное вещество является свободной кислотой, то при добавлении едких щелочей и сплавлении происходит следующая реакция:



Вследствие неизбежного частичного термического распада эта реакция не имеет практического значения для препаративных целей. Тем не менее она может быть с успехом использована для быстрого обнаружения сульфокислот, так как образующийся сульфат щелочного металла, стабильный в условиях опыта, или газообразную сернистую кислоту, выделяющуюся из сульфита при подкислении, можно обнаружить даже в очень малых количествах. Для их обнаружения рекомендуется пользоваться реакцией с ферри-феррицианидным раствором, приводящей к образованию берлинской лазури.

При сплавлении с формиатом натрия сульфиновые кислоты и сульфоны реагируют аналогично сульфокислотам. Хотя сульфоны еще не исследованы, весьма вероятно, что в условиях опыта с ними также будет образовываться сульфит щелочного металла.

Реакцию проводят в следующем порядке: немного твердого вещества или каплю водного раствора помещают в пробирку и выпаривают досуха вместе с каплей щелочного раствора формиата натрия. Остаток нагревают на голом пламени горелки в течение примерно 30 сек., т.е. до появления серого оттенка, указывающего на обугливание. После охлаждения остаток подкисляют серной кислотой (1:1) и закрывают прибор пробкой, на

шариковый отросток которой нанесена капля ферри-феррицианидного реагента. В присутствии сульфокислоты или других реагирующих продуктов висящая на пробке капля окрашивается в синий цвет. При перенесении капли на капельную пластинку ясно видна даже очень слабая окраска.

Этой реакцией обнаружены:

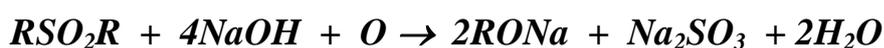
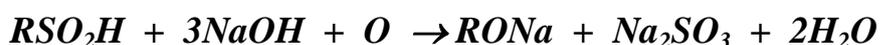
Нафталиндисульфокислоты (1,4; 1,5; 2,6)	2,5
Нафтолдисульфокислота (2, 6, 8)	2,5
Диоксинафталиндисульфокислота (1, 8, 3, 6)	1
Нафтиламинсульфокислоты (1,3; 2,6)	2,5
Нафтиламиндисульфокислота (2, 3, 6)	1
Диоксинафталинсульфокислота (2, 3, 6)	5
Сульфаниловая кислота	1
Таурин аминокэтансульфокислота	0,25

Положительную реакцию дали также сульфосалициловая кислота, Конго красный, сульфациридин, сульфаметазин, сульфонал, трионал.

В классическом способе получения фенолов сплавлением ароматических сульфокислот со щелочью образуется сульфат щелочного металла. В основу реакции обнаружения ароматических сульфокислот положено обнаружение сульфита. Однако сульфит щелочного металла получается не только при щелочном плавлении ароматических сульфокислот; он может образоваться и из алифатических сульфокислот, а также из амидов ароматических и алифатических сульфокислот. При щелочном плавлении различных веществ протекают следующие реакции, где R-алкил или арил:

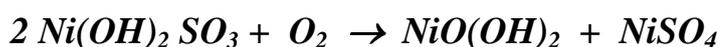
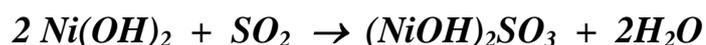


(N-замещенные сульфонамиды образуют амины вместо аммиака).



Образование сульфита при щелочном плавлении характерно для соединений, содержащих окисленную, т.е. четырех- и шестивалентную серу. Эти соединения можно отличать по их различной растворимости в сочетании с результатами щелочного плавления. Например, сульфокислоты их щелочные соли растворимы в воде, в то время как сульфонамиды нерастворимы в воде и в кислотах. Как видно из уравнений (2) и (3), сульфонамиды отличаются от сульфонов только тем, что дают при щелочном плавлении аммиак или амины. Следует отметить что в этом отношении при щелочном плавлении амиды карбоновых кислот ведут себя аналогично сульфонамидам. Сульфиновые кислоты можно обнаружить по их способности осаждаться из растворов в минеральных кислотах при добавлении хлорида железа (III). Хотя эта реакция не очень чувствительна, ее можно использовать для отличия сульфиновых кислот от сульфокислот.

Для обнаружения сульфита, образующегося при щелочном плавлении органических соединений, содержащих четырех- и шестивалентную серу, можно использовать все методы, выделяемой кислотами из сульфитов щелочных металлов. Особенно пригодна реакция образования черного оксигидрата никеля (IV) на зеленой гидроокиси никеля (II) при взаимодействии с двуокисью серы. При этом происходит самоокисление двуокиси серы, способствующее в свою очередь окислению $Ni(OH)_2$ в $NiO(OH)_2$, которое обычно протекает только под действием окислителей. Возможно, что при действии двуокиси серы на $Ni(OH)_2$ вначале образуется основной сульфит, в котором катионный и анионный компоненты далее окисляются кислородом воздуха по схеме:



Образование $NiO(OH)_2$ легко установить по почернению или посерению зеленого осадка $Ni(OH)_2$. Следы $NiO(OH)_2$ можно обнаружить капельной реакцией с бензидином: появляется синяя окраска (бензидиновая синь).

Нужно отметить, что при щелочном плавлении содержащих двухвалентную серу органических соединений: тиофенолов, тиоспиртов, тиоэфиров, дисульфидов, тиокетонов, образуется сульфид. При подкислении последнего выделяется сероводород и зеленая гидроокись никеля превращается в черный сульфид никеля, который может быть ошибочно принят за черный $NiO(OH)_2$. По этим причинам лучше предварительно провести щелочное плавление, дать массе охладиться, добавить кислоту и определить наличие сероводорода в газе с помощью индикаторной бумаги, смоченной ацетатом свинца. Если индикаторная бумага не темнеет или не буреет, то описанный ниже способ служит надежным методом обнаружения окисленной серы в органических соединениях. Если проба с ацетатом свинца положительна, то из исследуемого вещества нужно удалить сернистые соединения – тиофенолы, тиоспирты, тиокетоны, для чего водный раствор или суспензию исследуемого вещества нагревают с карбонатом свинца. Осадок $PbS-PbCO_3$ отделяют фильтрованием или центрифугированием, фильтрат выпаривают и определяют в сухом остатке окисленную серу.

Реакции проводили в следующем порядке. Небольшое количество твердого вещества или остаток после выпаривания одной капли исследуемого раствора нагревают с крупинкой едкого натра в пробирке из тугоплавкого стекла с шариком емкостью 3 мл на маленьком пламени до расплавления смеси. После охлаждения плав растворяют в 2 каплях воды, добавляют 1-2 капли концентрированной соляной кислоты и убеждаются, что реакция кислая по лакмусовой бумаге. Стенки пробирки смывают водой, края тщательно вытирают досуха и накрывают пробирку фильтровальной бумагой, пропитанной суспензией зеленого $Ni(OH)_2$. Затем шарик пробирки погружают на несколько минут в горячую воду, чтобы ускорить выделение двуокиси серы. В присутствии сульфита зеленая окраска переходит в черную или серую. Для обнаружения очень малых количеств сульфита лучше смочить гидроокись никеля раствором бензидина в уксусной кислоте; в присутствии даже следов $NiO(OH)_2$ появляется синее окрашивание.

Открываемые минимумы, полученные этой реакцией, приведены в табл.3.5

Таблица 3.5

Обнаружение сульфо- и сульфоновых кислот плавлением со щелочью

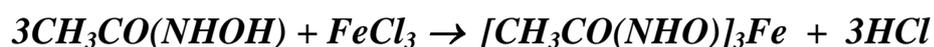
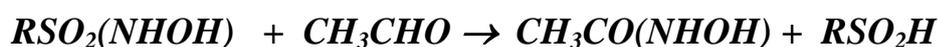
Название	Формула	Открываемые минимум γ
Кислая калиевая соль бензолдисульфокислоты	$C_6H_4(SO_3H)(SO_3K) (1,4)$	5
Кислая нариевая соль β -нафталиндисульфокислоты	$C_{10}H_6(SO_3H)(SO_3Na) (2,7)$	3
Кислая натриевая соль оксихинолиндисульфокислоты	$C_9H_4N(OH)(SO_3H)(SO_3Na) (8,7,5)$	20
Сульфаниловая кислота	$C_6H_4(NH_2)(SO_3H) (1,4)$	12
О-Бензальдегидсульфокислота	$C_6H_4(CHO)(SO_3H) (1,2)$	12
Тартразин	$ \begin{array}{c} HOOC - C = N \\ \quad \diagdown \\ HO_3SC_6H_4NHN = C - C = O \quad NC_6H_4SO_3H \end{array} $	12
Метионат калий	$CH_2(SO_3K)_2$	6
Камфсульфокислота	$C_{10}H_{15}OSO_3H$	5
α -Бромкамфорсульфокислота	$C_{10}H_{14}OBrSO_3H$	14
Бензолсульфиновая кислота	$C_6H_5SO_2H$	6
α -Нафталинсульфиновая кислота	$C_{10}H_7SO_2H$	12
Сульфонал	$(CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2$	6
Трионал	$(CH_3)(C_2H_5)C(SO_2C_2H_5)_2$	10

Обнаружение переводом в соль железа (III) ацетогидроксамовой кислоты. Сульфокислоты могут быть переведены в сульфогироксамовые кислоты, которые при реакции с ацетальдегидом в присутствии щелочи образуют ацетогидроксамовую и сульфоновую кислоты:



При добавлении хлорида железа (III) к слабокислому раствору этих кислот образуются красный растворимый гидроксамат железа (III) и оранжево-красный нерастворимый сульфид железа (III).

Вначале добавлением тионилхлорида сульфокислоту переводят в сульфохлорид, который при действии гидроксилamina переходит в сульфогидроксамовую кислоту. Сульфогидроксамовая кислота образует с ацетальдегидом ацетогидроксамовую и сульфоновую кислоты, которые, как указано, реагируют с хлоридом железа (III). Весь процесс можно представить следующим образом:



где R-алкил или арил.

Несмотря на сложность последовательно протекающих реакций метод определения относительно прост.

Небольшое количество твердого вещества или остаток после испарения капли раствора выпаривают в микротигле с несколькими каплями тионилхлорида. Полученный продукт обрабатывают 2 каплями насыщенного спиртового раствора гидрохлорида гидроксилamina и каплей ацетальдегида, после чего раствор подщелачивают 5%-ным раствором карбоната натрия. Через непродолжительное время смесь подкисляют 0,5 н. соляной кислотой и добавляют каплю разбавленного водного раствора хлорида железа (III).

Возникает бурое или фиолетовое окрашивание или появляется осадок.

Если исследует соль сульфокислоты, то перед обработкой хлоридом тионила пробу выпаривают с соляной кислотой. Красители, окраска которых затрудняет наблюдение изменения окраски, легко разложить несколькими каплями бромной воды.

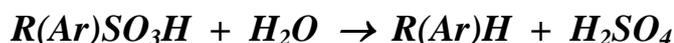
Этой реакцией обнаружены:

Бензолсульфохлорид $C_6H_5SO_2Cl$	12
Нафталин-2-сульфо кислота $C_{10}H_7SO_3H$	20
Сульфаниловая кислота $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$ (1,4)	25
Кислая калиевая соль п-бензолдисульфокислоты $C_6H_4(SO_3K)(SO_3H)$	10
Гелиантин $(CH_3)_2NC_6H_4N=NC_6H_4SO_3Na$	30
Аш-кислота $C_{10}H_4(NH_2)(OH)(SO_3H_2)$ (1, 8, 3, 6)	15

Обнаружение сульфокислот пирогидроллизом. При нагревании янтарной кислоты до температуры, превышающей температуру ее плавления (189^0), образуется янтарный ангидрид:



Вода, образующаяся при такой дегидратации в виде перегретого пара, при контакте с некоторыми органическими соединениями вызывает их гидролитическое разложение (пирогидроллиз), не осуществимое в растворах. К таким реакциям относится гидролиз за которым следует восстановление



Образующейся серной кислоты до сернистой. Расплавленная фталевая кислота (т.пл. 230^0) также отдает воду и образует ангидрид. Она тоже способна вызвать пирогидроллиз такого типа, который вызывается плавлением с янтарной кислотой. Участие сульфокислот в пирогидроллизе можно выявить по образованию сернистой кислоты, которая образует берлинскую лазурь из раствора ферри-феррицианида. Эту реакцию можно использовать для обнаружения сульфокислот.

При выполнении этой реакции необходимо, чтобы отсутствовали соединения, образующие летучие вещества, оказывающие восстанавливающее действие при пирогидроллизе. В этой связи следует особо упомянуть тиосоединения, легко замещающие группы **-SH** на **-OH**. Их присутствие легко установить по почернению бумаги, пропитанной ацетатом свинца, которую держат над плавом янтарной или фталевой кислоты.

Небольшое количество твердого исследуемого вещества или каплю его раствора смешивают в микропробирке с несколькими граммами янтарной или фталевой кислоты, после чего, при необходимости, удаляют растворитель. Пробирку погружают в глицериновую баню, нагретую до 200⁰. Отверстие пробирки накрывают кружком фильтровальной бумаги, смоченной раствором ферри-феррицианида, и повышают температуру бани до 250⁰. На положительную реакцию указывает появление синего пятна на бумаге.

Этой реакцией обнаружены:

1-Нафтол-4-сульфо кислота	10
Бензолсульфо кислота	15
1-Нафтиламин-4-сульфо кислота	5
Сульфосалициловая кислота	10
2-Аминоэтансульфо кислота (таурин)	20
Конго красный	1

3.3 Описание технологического процесса производства сульфокатионитов

Технологическая схема производства сульфокатионитов на основе угля Шоргинского месторождения и нефтяного битума состоит из одной технологической линии и из трех отделений: сырьевой, формовочной и сушильной. Принципиальная технологическая схема приведена на рис.

Рассчитанное количество каменного угля направляют на дробилку 1 для измельчения до определенных размеров и пропускают через выброситу 2. После измельченный каменный угля поступает в шнековый реактор – сульфуратор 5. При интенсивном перемешивании в реактор также направляют рассчитанное количество серной кислоты из емкости 3 и госсиполовой смолы из бункера 4. Реактор также снабжен рубашкой для отвода выделяющейся в результате реакции тепла (также рекомендуется использование в качестве реактора аппарат с мешалкой, объемом 1,9 м³,

материал сплав 7П-567, мощность электродвигателя 5 кВт, высота 1400 мм, диаметр 1500 мм).

После 10 минут интенсивного перемешивания отбирают пробу на содержания свободной серной кислоты. Если содержание серной кислоты выше установленной нормы перемешивание продолжают ещё в течении 3-5 минут. При этом температуру контролируют в пределах 80 - 85 °С. Продукты сульфирования с содержанием 55-60 % влаги после реактора-сульфиризатора направляют для отмывки с водой от непрореагировавшего серной кислоты в бункер 6. после промывки готовый сульфоуголь направляется для сушки в сушильную камеру 7 при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$ в течении 6 - 7 часов. Сушеный сульфоуголь с влажностью не более 18 % поступает в гранулятор 8, откуда готовый продукт направляется для использования к потребителю или склад готового продукта.

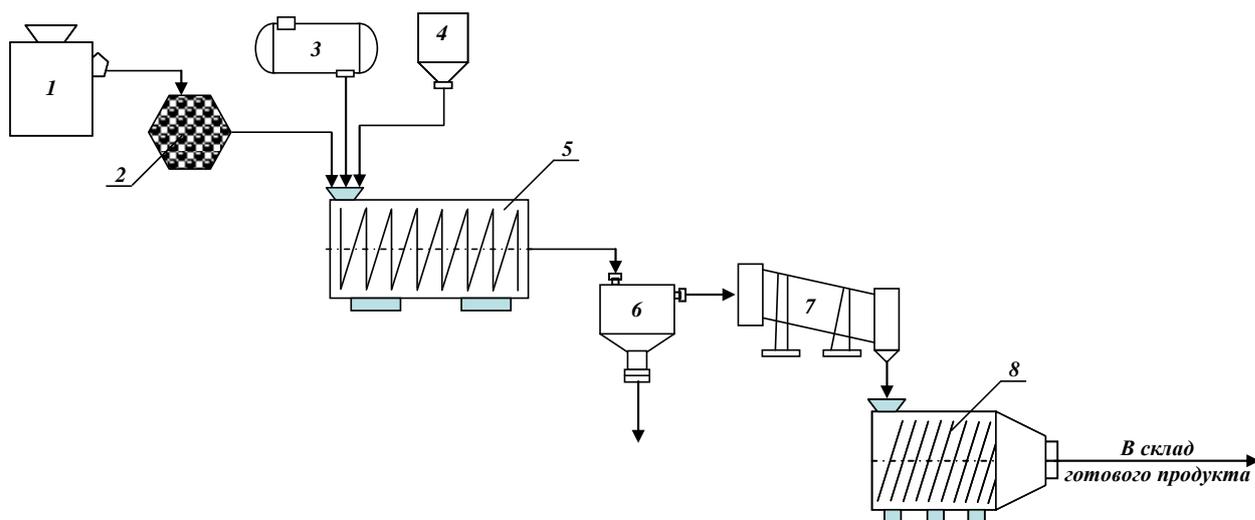


Рис. 3.2- Принципиальная технологическая схема производства сульфокатионита

- 1 – дробилка; 2 – выбросита; 3 – емкость для серной кислоты; 4 – бункер для госсиполовой смолы; 5 – реактор-сульфиризатор; 6-промывной бункер; 7 - сушильная камера; 8-гранулятор;

Таблица 3.6

Материальный баланс

№	Наименование компонентов	Загружено, кг	Получено, кг
1.	Каменный уголь Шоргинского месторождения	200,0	
2.	Серная кислота	30,0	
3.	Госсиполовая смола (или допускается использовать тяжелые фракции нефти)	10,0	
4	Вода		31,0
5	Сульфокатионит		209,0
	Всего	240,0	240,0

Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов**1 тонну сульфокатионита**

Таблица 3.7

№	Наименование расходуемых видов сырья и энергоресурсов	Единицы измерения	Норма по регламенту в т на 1 т ионита
1	Каменный уголь Шоргинского месторождения	т	0,960
2	Серная кислота	т	0,143
3	Госсиполовая смола (или допускается использовать тяжелые фракции нефти)	т	0,50
4	Всего	т	1,0

Отходы производства, сточные воды и выбросы в атмосферу

При производстве сульфокатионита газообразные, жидкие и твердые отходы не образуются.

Нормы технологического режима

Таблица 3.7

Наименование стадии и потоков реагентов	Наименование технологических показателей				
	Темпера- тура, °С	Давление, МПа	Продолжи- тельность, мин	Количество	Прочие показатели
1	2	3	4	5	6
Прием и подготовка сырья					
Емкости для серной кислоты и госсиполовой смолы, в поз.3 и 4	10-35	До 0,01	15-20	До 0,6 куб.м	pH=(8,0-8,2)
Бункеры для угля в поз. 4	10-35	До 0,01	10-15	До 0,2 куб.м.	
Загрузка исходных веществ и приготовление реакционной массы					
Загрузка угля, серной кислоты и госсиполовой смолы в реактор поз. 5.	ОКР среды	0,1	30-45		
Смешение реакционной массы в реакторе поз. 5	ОКР среды		240-300	До 2 куб м	
Сушка и измельчение полученного ионита					
Выгрузка готового продукта из реактора поз. 5 в сушилку в поз. 7	100±5		60-80		
Измельчение готового продукта в гранулятор 8	ОКР среды		20-30		
Подбор гранул через промывной бункер в поз. 6				0,2-2,0	
Выгрузка готового продукта из гранулятора	ОКР среды	0,1	20-30		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучена реакция сульфирования нефтяного битума и угля Шоргинского района Сурхандаринского вилоята. Установлены оптимальные параметры процесса сульфирования - соотношение компонентов, скорость добавления серной кислоты и др. Также изучена сульфирование угля Шоргинского месторождения Сурхандаринского вилоята в присутствии госсиполовой смолы и тяжелой фракции нефти. Установлено что, данный продукт по своим физико-механическим и эксплуатационным свойствами не уступает производственным сульфокатионитам. Получены продукт был использован в подготовке воды для уменьшения жесткости.

2. При установлении выхода продуктов сульфирования по отношению серной кислоты нами установлены некоторые закономерности и усовершенствован метод выделения продуктов сульфирования: образования тяжелых кальциевых или бариевых солей полученных сульфопродуктов с дальнейшим переводом на натриевые соли, упаривание водных растворов которых дают кристаллические натриевую соль сульфокислоты.

3. Для идентификации и обнаружения сульфогрупп в молекуле органического соединения проведены усовершенствованные анализа полученных сульфокатионитов. Метод основан на сплавлении щелочных солей аренсульфокислот при взаимодействии с формиатом натрия и изменение молекулы на соответствующие карбоновые кислоты.

4. На основе полученных результатов разработана технология получения новых сульфокатионитов KUSK и KUSKN из каменного угля и серной кислоты в присутствии госсиполовой смолы и тяжелой фракции нефти.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Slater M,J. Principles of Ion Exchange Technology. – Oxford, Butterworth-Heinemann. 2001. 182 p.
2. Чебакова И. Б. Очистка сточных вод: Учебное пособие. – Омск, ОмГТУ. 2001. – 57 с.
3. Рябчиков Д.И., Цитович И.К. Ионообменные смолы и применение. Изд. АН РФ. М., 1982. 187с.
4. Кокотов Ю.А., Золотарев Р.Р. Элкин Г.Е., Теоретические основы ионного обмена: Сложные ионообменные системы, –Л.: Химия, 2006. – 280 с.
5. Собанов А.А., Бурнаева Л.М., Черкасов Р.А. Полиэлектролиты. Методические указания к курсу высокомолекулярные соединения – Казань, 2007 – С. 25.
6. Гайбакян Д.С., Худевердян Д.Х. Анионообменное разделение рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) из раствора. Этанол - кислота и этанол - щелочь. //Рений. Химия, технология, анализ. М., Наука, 2006. С.66.
7. Собанов А.А., Бурнаева Л.М., Черкасов Р.А. Полиэлектролиты. Методические указания к курсу высокомолекулярные соединения – Казань, 2007 – С. 25.
8. Даванков А.Б., Лауфер В.М. Ионный обмен и процессы извлечения золота из растворов искусственными смолами. // Прикл. химии, 2006, т.29. Вып. № 5, с.1029.
9. Поконова Ю.В. Селективные адсорбенты для извлечения благородных металлов. // III Регион. Совещ.Респ.Средн. Азии и Казахстана по хим. реактивам, 2000, Тез.докл. Т-2. Ташкент. С.287.
- 10.Худайбергенов У. Применение ядерно-физических методов для разработки основ процессов до извлечения благородных и редких

- металлов из хвостовых растворов гидрометаллургии. Автореферат дисс. док. техн. наук, Т., 2007, С.33.
11. Херинг Р. Хелотообразующие тонообменники. М, Мир., 2001. 279 с.
 12. Уоккер Дж.Ф. Формальдегид. Государ. Научно-технич. Издательство хим. литературы. М, 2007, 608 с.
 13. Кнон А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М, Химия, 2003, 280с.
 14. Пастухов А.В., Алексиенко Ж., Цкорупа М.П., Даванков В.А., Волощук А.М. Новые углеродные сорбенты – продукты термодедукции и пиролиза сверхсшитых полистиролов // Ж. Физ. Хим. –М.: 2005. – №9. Т.79. – С. 1551-1560
 15. Ласкорин Б.И., Маурина Л.Г., Токарев Н.Н. и др. Сорбционное извлечение молибдена из окисленных рзд. //Цвет. Metallургия. Цветметинформация, 2001, №24, С.27-30.
 16. Rivas Bernabe I., Jara Miguel, Pereira Eduardo D. Получение и свойства хелатных ионообменников, содержащих карбоксильные, сульфо и имидазольные группы. // Journal Appl. Polym. Sci. 2003. №10. Т.89.– С. 2852-2856.
 17. Хрящев С.В., Кочетова Э.А., Холмогоров А.Г. и др. Проведение рения при хлорно-содовом и электрохимическом выщелачивании молибденсодержащих продуктов и его экстракционное извлечение //Металлургия. Рения. М, Наука, 2000, С.43-46.
 18. Ласкорин Б.Н., Федорова Л.А., Рябова Б.К. и др. Исследование механизма сорбции ванадия (V) пористыми винилпиридиновыми ионитами методом ИК-спектроскопии. //Журн. орг. химии, 2003, т.43, №3. С.720-725.
 19. Холмагоров А.В., Падерина Н.В., Кучинская Л.М. и др. Извлечение рения из сернокислых растворов и его отделение от молибдена на ионообменниках различного типа. //Рений. Химия, технология анализа, М, Наука. 2006. С.63-66.

20. Ласкорин Б.Н., Никульская Г.Н., Перелыгина К.Ф. Аниониты на основе винилпиридинов. // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М., НИИПМ, 2007, С. 16-19.
21. Ласкорин Б.Н., Маурина А.Г., Никульская Г.Н. Извлечение молибдена и вольфрама винилпиридиновыми анионитами. // Гидрометаллургия. Автоклавное выщелачивание. 2000, С.179-187.
22. Пимнева Л.А., Нестерова Е.А. Изотермы бария, меди и натрия на карбоксильном катионите КБ-4Пх2. // Научный журнал, Современные наукоемкие технологии, РАК. – Естествознание, 2008. № 4, С. 15-18.
23. Sinddhante S., Das H.R. Выделение и концентрирование ионов некоторых платиновых металлов новой хератообразующей смолой, содержащей тиаминкарбозид в качестве функциональной группы. // Talanta, 1985, 32, №6, 457, РЖХим, 2006, С. 164.
24. Муталов Ш.А., Жумаева Д.Ж., Агзамходжаев А.А. Очистка сточных вод с использованием реагента на основе отхода Кунградского содового завода // Матер. IV Международной научной конференции «Коллоиды и поверхности – 2015». Алматы, Казахстан.. 2015. – С.138.
25. Муталов Ш.А., Жумаева Д.Ж., Агзамходжаев А.А. Реагентный способ очистки сточных вод с использованием отхода Кунградского содового завода // Матер. Респ. научно-техн. конф. «Прогрессивные технологии получения композиционных материалов и изделий из них». Ташкент. 2015. – С.341-342.
26. Муталов Ш.А., Аймирзаева Л.Г., Жумабаев Б.А., Агзамходжаев А.А. Реагент на основе отхода Кунградского содового завода для очистки сточных вод текстильных производств // Материалы научно-техн. конф. Преподавателей, магистров и старших научных сотрудников-соискателей Нукусского госуниверситета, Нукус.. 2015. – С.101-103.
27. Муталов Ш.А., Аймирзаева Л.Г., Жумабаев Б.А., Агзамходжаев А.А. Использование отхода Кунградского содового завода для очистки

- сточных вод // Материалы Респ. научно-техн. конф. «Химическая технология и экология». Нукус. 2015. – С.120-123.
28. Voshiona T. Изучение ионообменных волокон на основе полистирола. III. Новые волокнистые хелатообразующие иониты и их адсорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов. // «Bill. Chem. Soc. Jap.», 1985, 58, №9, 2618-2625, РЖХим. 2006, 6Б2910.
29. Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М., Товосаров А.Д. Органоминеральный катионит на основе природного бентонита. // Научный журнал Современные наукоемкие технологии. 2005. – №10, – С. 81-82.
30. Варламова С.И. Обезвреживание растворов сернокислого кадмирования с использованием катионита КУ-2-8, Химия и химическая технология. 2005. –Т.48. – вып.2. – С. 109-110.
31. Юсупова Г.Д., Юнусов М.П., Исмаилов Н.П. Совместная конденсация фурфурола и формальдегида с мочевиной и тиомочевиной. //Хим. природных соединений. Спец. Выпуск, Ташкент, 1999, С.91-92.
32. Юсупова Г.Д., Талипов Р.С., Рахмонбердиев Г. Синтез и исследование свойств новых ионообменных смол. //Хим. природн. соединений. Спец. Выпуск.- Ташкент, 1998, С. 103-104.
33. Тураев Х.Х., Юсупова Г.Д. Синтез и исследование свойств новых ионообменных смол. //Узб.хим.ж., 1998, №4, С. 15-17.
34. Тураев Х.Х., Юсупова Г.Д., Утаев К.О., Кадиров Х.И., Юсупов Д. Конденсация альдегидов с мочевиной и тиомочевиной. //Узб.хим.ж., 1998, №5, С.14-18.
35. Юсупова Г.Д., Кадыров Х.И., Исмаилов Н.П., Юнусов М.П. Синтез и исследование свойств новых ионообменных смол: // Труды научно-технической конференции «Проблемы развития химии и технологии органических соединений в Узбекистане», Т., 1998, С. 174-176.

36. Мелихов Н.В., Бордонос Д.Г., Прокорьева М.А. и др. Логика развития и наукометрический анализ. М., Изд. МГУ, 2006, С.70.
37. Печенюк С.М. Сорбционное - гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. Л, «Наука», Л.О. 2001, С.245.
38. Симанова С.М., Кудушкин Ю.Н., Колонтаров И.Я. и др. Сорбция платиновых металлов из солянокислых растворов модифицированными серосодержащими волокнами. /Ж. Прикл.химия, 2007, т.50. №3, С.519.
39. Hiroki Tamura, Theorization on ion-exchange equilibria: activity of species in 2-D phases, Journal of Colloid and Interface Science 2004.– № 279. – p.1–22.
40. Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е., Товасаров А.Д. Сорбция ионов меди(II) органоминеральным катионитом на основе бентонита // Журнал Успехи современного естествознания 2006,– № 4. – С. 27-29.
41. Кудушкин Ю.Н., Симанова С.А., Каланова Е.И. и др. Сорбция платиновых металлов сополимеризации глицидилметакрилметакрилата с этилендиамином и диэтиламином. /Ж. Прикл.химии, 2009, т.52, №7, С. 1488.
42. ИОНИТЫ (ионообменники, ионообменные сорбенты), полимерные вещества и материалы, содержащие ионогенные и (или) комплексообразующие группы, способные к обмену ионов при контакте с растворами электролитов. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1727.html>
43. Ионообменные смолы. Ю. А. Лейкин. <http://www.oval.ru/enc/30023.html>
44. Ионообменные смолы применяются в водоочистке с 60-х годов XX века, но особенное ... Центр Водных Технологий в своей работе использует ионообменные смолы ... www.water.ru/bz/.../ion-smola.shtm
45. XuMuK.ra - ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ - Химическая энциклопедия. По знаку заряда обменивающихся ионов различают катионообменные

- смолы, анионообменные смолы и амфотерные ионообменные смолы (содержат одновременно кислотные ... www.xumuk.ru/.../1747.html
46. СМОЛЫ.ru | СМОЛА ИОНООБМЕННАЯ | КАТИОНИТ | АНИОНИТ | СУЛЬФОУГОЛЬ ... Наиболее распространенной и продаваемой ионообменной смолой на сегодняшний день является катионит (КУ-2-8, КУ-2-8 ЧС, КУ-2-8 Na, КУ-1. КУ-23).
47. Шапошников В.А. Мембранные методы разделения смесей веществ // Соросовский Образовательный журнал. 1999, №9. С.27-32.
48. Шапошников В.А. Мембранная электрохимия // Там же № 2. С.71 – 77.
49. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. Новосибирск: Наука.: 2002. 200 с.
50. Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный электролиз. М.: Химия, 2009. 236 с.
51. Электрохимия полимеров / под ред. М.Р. Тарасевича, Е.И. Хрущевой. М.: Наука, 1990. 238 с.
52. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия, 1991. 336 с.
53. Jumaeva D.J., Mutalov Sh.A, Jumabaev B.A., Agzamhodjaev A.A. Pyrolysis products of angron coal of Uzbekistan and the possibilities of their use for wastewater treatment // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. Viena, Austria. 2015. № 5. – P.262-273.
54. Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л., Исследование кинетики сорбции и механизма взаимодействия ионов меди, бария и иттрия в фазе карбоксильного катионита КБ-4Пх2. // Научный журнал Фундаментальные исследования. Российская Академия Естествознания, 2008. – №4. – С. 24-28.
55. Мурсалимова М.Л., Сальникова Е.В. Особенности сорбции иттрия на карбоксильных и сульфокатионитах // Вестник ОГУ, –Оренбург. 2004. – №6. – С. 130-134.
56. Мурсалимова М.Л. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. –М.: 2009. –19 с.

57. Kuldasheva Sh.A., Mutalov Sh.A., Agzamhodjaev A.A. The utilization of waste Kungrad soda plant to solve the problems of environmental protection // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. Vena. Austria. 2015. № 6. – P.341-349.
58. Чмутов К.В., О механизме сорбции органических ионов карбоксильными катионитами // Журнал Ионообменные сорбенты в промышленности. 2000.– С. 241.
59. Морозова О.В., Чмыхалова С.З. Применение ионообменных смол для очистки фильтратов Хвостохранилища ГОКА "Эрденет" от растворенной меди, МГГУ, 2007, – С. 57-60.
60. Вайсбергер Г. М. Химия в действии.: Химия, 1991. 2 тома.