

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СУЛЬФОКАТИОНИТА ИЗ КАМЕННОГО УГЛЯ

Ш.А. Муминхужаев

Г.Т. Данияров

О.А. Салихова

Х.И. Кадилов

Ташкентский химико-технологический институт

Аннотация. 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 в присутствии госсиполовой смолы и тяжелой фракции нефти. Получены продукт был использован в подготовке воды при уменьшении жесткости.

Ключевые слова: иониты, сульфирование, нефтяной битум, уголь, госсиполовая смола, жесткость воды.

Введение. Ионообменные 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 солесодержанием. 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 ионообменных смол.

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.

Потребность гидрометаллургических предприятий 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.

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

В литературе приводится большое количество работ по синтезу ионитов [1-7]. Сульфоуголь представляет собою полифункциональный катионит сильнокислотного типа. Основная активная группа - SO_3H ; содержит, по-видимому, также группы - COOH и - OH .

Сульфоуголь 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 Сульфоуголь представляет собою черный зернистый материал, состоящий из гранул неправильной формы.

По своей химической и механической стойкости сульфоуголь уступает всем известным катионитам сильнокислотного типа: потери сульфоуголь в промышленных водоумягчительных установках

составляют 10-15% в год. В щелочных водах потерн сульфоугля возрастают вследствие его легкой, пептизации. Верхний предел температурной стойкости 60-65°C. При более-высоких температурах теряет свою емкость и пептизируется. Достоинствами сульфоугля являются его доступность и дешевизна.

Сульфоуголь широко применяется для водоумягчения и химического обессоливания вод, а также к ряде других производств, где химическая и механическая стойкость ионита не имеет существенного значения. Применение сульфоугля в водоочистительных установках и его рабочие характеристики описаны в ряде монографий и журнальных статей [8-11]. Сульфоуголь выпускается по ГОСТ 5696-51. Целью данной работы является получение сульфокатионита на основе угля Шоргинского месторождения Сурхандаринского вилоята с добавлением тяжелой фракции нефти и или госсиполовой смолы.

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

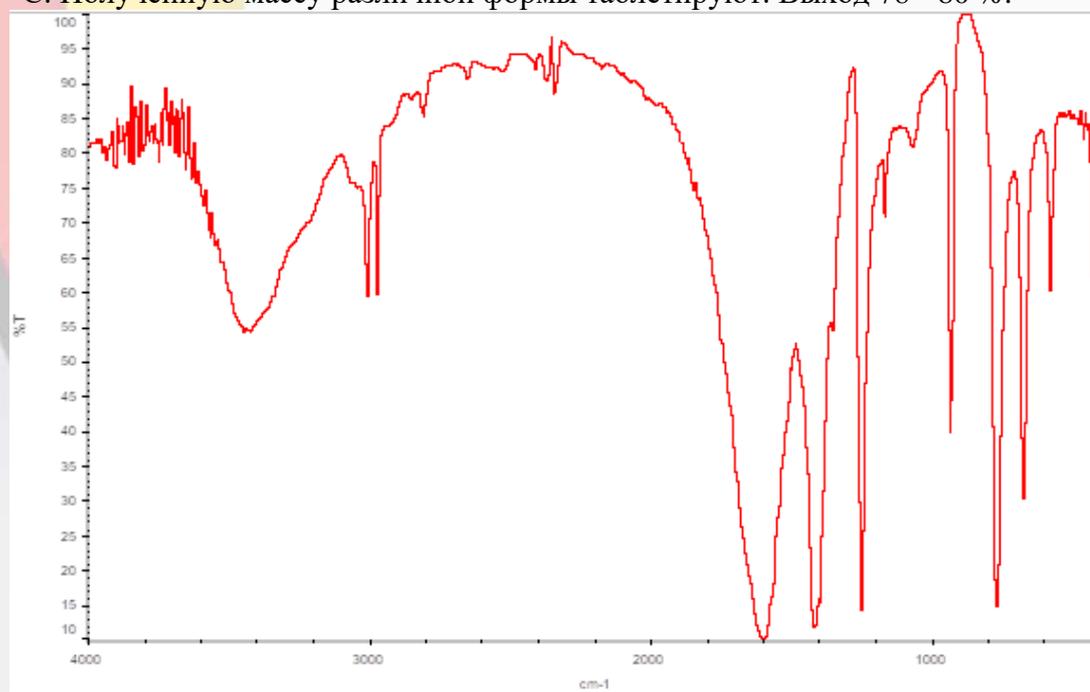


Рис.1. ИК- спектр продукта сульфирования нефтяного битума

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).

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

В деривотограммах продукта имеются экзо- и эндоэффекты соответствующие к термолузу, разложению, а также удалению кристаллизационной воды. В деривотограмме образы имеются 3 эндоэффекта и 8 экзоэффекта. Данные деривотограммы приведены в табл.2.

Таблица 1

Дериватографические данные термолуза 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)

Полученные результаты и их обсуждение. Данной работе обсуждаются два метода сульфирования каменного угля.

Первый основан взаимодействии каменного угля с концентрированной серной кислотой в присутствии госсиполовой смолы. Реакцию проводили в фарфоровой чашке. Данный сульфокатионит условно назван МГНО-1.

В целях установления выхода выделены продукты сульфирования. Как известно, из смеси сульфирования сульфокислоту чаще всего выделяют, очищают и используют в виде 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.

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 МГНО-2.

Изучен выход продуктов сульфирования в зависимости от температуры (табл.2).

Таблица 2

Влияние температуры на ход сульфирования каменного угля

№	Температура, °С	Выход продукта, %	
		МГНО-1	МГНО-2
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 скорее всего сульфирование госсиполовой смолы в условиях реакции. А в случае нефти идет обратимая реакция и серная кислота действует как катализатор гидратации непредельных углеводородов входящий состав данного продукта.

Установлены физико-химические и эксплуатационные характеристики полученных продуктов сульфирования.

Таблица 3.4

Характеристики основных свойств ионитов серии MGHO

Показатели	MGHO-1	MGHO-2
Содержание влаги	19,0	17,0
Размер гранул, мм	3,0	3,0
Насыпной вес, г/см ³	0,74	0,67
Статическая обменная емкость по 0,1 HCl мг·экв/г	7,5-8,5	7,5-9,0
Статическая обменная емкость по 0,1 NaCl мг·экв/г	2,0-3,0	2,0-3,0
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.

Выводы. 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ИОНИТЫ (ионообменники, ионообменные сорбенты). <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1727.html>.
2. Ионообменные смолы. Ю. А. Лейкин. Ионообменные смолы. Центр Водных Технологий в своей работе использует ионообменные смолы ... www.water.ru/bz/.../ion-smola.shtm. <http://www.oval.ru/enc/30023.html>.
3. XuMuK.ru - ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ - Химическая энциклопедия. www.xumuk.ru/.../1747.html.
4. СМОЛЫ.py|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).
5. www.mediana-filter.ru/ion_resin_technology_advantage.html. ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ: статья из Химической энциклопедии.
6. ru.wikipedia.org/wiki/Иониты. Монодисперсные ионообменные смолы: технологические преимущества. На базе анализа свойств ионообменных смол с однородным (монодисперсным) гранулометрическим составом и аспектов их применения в технологиях водоподготовки ...
7. 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, 1970, С.43-46.
8. 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, 1973, т.43, №3. С.720-725.
9. Холмагоров А.В., Падерина Н.В., Кучинская Л.М. и др. Извлечение рения из серноокислых растворов и его отделение от молибдена на ионообменниках различного типа. //Рений. Химия,

- технология анализа, М, Наука. 1976. С.63-66.
10. Sinddhante S., Das H.R. Выделение и концентрирование ионов некоторых платиновых металлов новой хератообразующей смолой, содержащей тиаминкарбозид в качестве функциональной группы. // «Talan ta», 1985, т. 32, №6, С. 164.
11. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия, 1991. 336 с.