

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СУЛЬФИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРА
НА ОСНОВЕ КУБОВЫХ ОТХОДОВ И ФУРФУРОЛА**

Бердиева Малика Ибодуллоевна

*с.н.с-соискатель Ташкентского химико-технологического института
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, д. 36*

E-mail: salomov34@gmail.com

**STUDY OF POLYMER SULPHONATION REACTION BASED
ON VAT WASTE AND FURFURAL**

Malika Berdieva

Senior research scientist,

*Applicant of the Tashkent Institute of Chemical Technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi St., 36*

АННОТАЦИЯ

В качестве полимерной матрицы при получении сульфокатионита использован полимер на основе смеси кубовых отходов химических производств и фурфурола. Кубовые отходы химических производств, содержащие в своей структуре фрагменты циклогексана, циклогексанона и линолевой кислоты, представляют в этом аспекте большой интерес с точки зрения утилизации промышленных отходов с последующим их применением в процессах получения новых ионитов и использованием для очистки различных вод. Синтез ионитов на основе отходов химических производств, например, Шуртанского газохимического комплекса (ШГХК), и вторичного продукта гидролизной промышленности гетероциклического альдегида фурфурола, для производства которого имеются огромные запасы пентозаносодержащего сырья в виде отходов сельскохозяйственной и хлопкоочистительной промышленности Узбекистана, имеет практический

и экологический интерес. Сульфированием продукта поликонденсации кубовых отходов Шуртанского газохимического комплекса и фурфурола получен новый сульфокатионит. На основании проведенных исследований влияния различных факторов на процесс сульфирования полимера на основе кубовых отходов и фурфурола установлены следующие оптимальные условия сульфирования: 1,5 весовых частей кубовых отходов к одной весовой части фурфурола, продолжительность реакции – 6–7 часов, температура сульфирования – 65–70 °С, сульфорирующий агент – как химически чистая концентрированная серная кислота, так и техническая серная кислота.

Получены в оптимальных условиях сульфокатиониты на основе полимера, синтезированного путем поликонденсации смеси кубовых отходов и фурфурола.

Полученные результаты подтверждают применение изученных ионообменных смол в процессах очистки промышленных и сточных вод гидрометаллургических производителей.

ABSTRACT

As a polymer matrix in the preparation of sulphocationite, a polymer is used based on a mixture of chemical production vat waste and furfural. Chemical production vat waste containing in its structure fragments of cyclohexane, cyclohexanone and linoleic acid, are in this respect of a big interest from the standpoint of industrial wastes utilization and their subsequent application in the process of obtaining new ion-exchangers and the use for different water cleaning. Ion-exchangers synthesis on the basis of chemical production waste, for example, the Shurtan Gas Chemical Complex (SHGCC), and the secondary product hydrolysis industry of heterocyclic aldehyde of furfural for the production of which there are huge reserves of pentosans containing raw materials in the form of agricultural waste and cotton industry in Uzbekistan, has a practical and ecological interest. Due to sulfonation of polycondensation of Shurtan Gas Chemical Complex vat waste and furfural, new sulphocationite is obtained. Based on carried out studies of the influence of various factors on the process of the polymer sulfonation on the basis of

vat waste and furfural, following optimal conditions of sulfonation are set: 1.5 weight parts of vat waste to one weight part of furfural, reaction time – 6–7 hours, sulfonation temperature – 65–70 °C, sulfonating agent – as chemically pure concentrated sulfuric acid and technical sulfuric acid.

Mixtures of vat waste and furfural are obtained under optimum conditions of sulphocationites based on the polymer synthesized by polycondensation.

These results confirm the use of studied ion exchange resins in purification processes of industrial and sewage hydrometallurgical manufacturers.

Ключевые слова: сорбция, ионит, избирательная сорбция, комплексообразующие свойства, диссоциация, сульфокатионит, анализ, продукт, скорость.

Keywords: sorption, ion, selective sorption, complexing properties, dissociation, phosphoric ion-exchanger, analysis, product, speed.

Введение. Среди известных ионитов большое применение в науке и технике получили сульфокатиониты [4, с. 54–58; 6, с. 52–63; 7, с. 1970–1974]. В настоящее время синтез этих ионитов развивается в трех основных направлениях, каждое из которых имеет свои преимущества и ограничения: 1. введение ионногенных групп в полимерный каркас методом химических превращений; 2. полимеризация мономеров, содержащих ионогенные группы; 3. поликонденсация мономеров, содержащих ионогенные группы.

Целью настоящего исследования является синтез ионитов методом химических превращений. Обычно в качестве полимера для введения ионогенных групп чаще всего применяют различные сетчатые сополимеры стирола и дивинилбензола (ДВБ) [6, с. 52–63]. Главным образом иониты, в частности, сульфокатиониты, получены сульфированием сополимеров стирола и дивинилбензола (ДВБ) [4, с. 54–58]. Следует отметить, что получение сульфокатионитов на поликонденсационных матрицах весьма ограничено. Это объясняется малой активностью в полимераналогичных превращениях

и низкой термо- и химостойкостью известных полимерных поликонденсационных матриц, что, очевидно, сильно сказывается в относительно жестких условиях, характерных для введения активных групп, в том числе и сульфогрупп. Высокомолекулярные полимерные материалы на основе продуктов взаимодействия фурфуrolа с различными соединениями, согласно литературным данным, механически прочны и являются хемотермостойкими [1, с. 38–40]. В качестве полимерной матрицы при получении сульфокатионита нами был использован полимер на основе смеси кубовых отходов химических производств (КО) и фурфуrolа [2, с. 15–16]. Кубовые отходы химических производств (КО), содержащие в своей структуре фрагменты циклогексана, циклогексанона и линолиевой кислоты, представляют в этом аспекте большой интерес с точки зрения утилизации промышленных отходов с их последующим применением в процессах получения новых ионитов и использованием для очистки различных вод [3, с. 32–34]. Исходя из вышеизложенного, синтез ионитов на основе отходов химических производств, например, Шуртанского газохимического комплекса (ШГХК), и вторичного продукта гидролизной промышленности гетероциклического альдегида фурфуrolа, для производства которого имеются огромные запасы пентозаносодержащего сырья в виде отходов сельскохозяйственной и хлопкоочистительной промышленности Узбекистана, имеет практический и экологический интерес [3].

Экспериментальная часть. При получении сульфокатионита условия процесса сульфирования полученного полимера подбирали из опытов, накопленных применительно к реакциям сульфирования низко- и высокомолекулярных соединений. Синтезированный полимер на основе КО и фурфуrolа в виде желеобразной массы сушили при 100-110°C в течение 20–24 часов, измельчали до $d_{\text{зерен}}=3-2,5$ мм, очищали от непрореагировавших исходных веществ путем последовательного промывания 5% растворами $\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ дис. водой $\text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ дис. водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили гранулы полимера до воздушно-сухого состояния.

Во избежание растрескивания гранул полимера и улучшения механических и кинетических свойств полученного ионита полимер перед сульфированием оставляли набухать в растворителях (таблица 1).

Таблица 1.

Влияние природы растворителя для набухания полученного полимера на свойства сульфокатионита

Природа растворителя	Набухаемость полимера в растворителях, %	Набухаемость катионита в воде, %	Статическая обменная емкость катионита по 0,1 N раствору NaOH, мг-экв/г
Этиловый спирт	120	130	4,6–4,8
Диметилформамид (ДМФА)	140	150	4,8–5,2
Серная кислота (конц.)	150	180	5,0–5,5

В ходе исследований было установлено, что достаточно хорошие результаты были получены при использовании ДМФА, лучшие результаты при использовании серной кислоты, когда величина обменной емкости по 0,1N раствору NaOH составляет 5-5,5мг-экв/г при 180% набухании ионита в воде. Далее с целью получения сульфокатионита с достаточно хорошими показателями свойств процесс сульфирования проводили с различными сульфорирующими агентами: химически чистой концентрированной серной кислотой 93% и технической серной кислотой 70% раствором (таблица 2.)

Таблица 2.

Зависимость свойств сульфокатионита от природы сульфорирующего агента

Сульфорирующей агент	Удельный объем набухшего в воде катионита, мл/г	Механическая прочность, %	Статическая обменная емкость по 0,1N раствору, мг-экв/г
5% раствор олеума	1,95	90–85	2,0–1,8
Химическая чистая концентрация серная кислота, 90%	3,0-3,1	98–99	5,2–5,6
Техническая серная кислота 70%	2,8-3,0	98–99	5,1–5,4

Из данных таблицы 2 видно, что положительные результаты получены при использовании как химически чистой концентрированной серной кислоты, так и технической серной кислоты. [8, с. 91–96].

Для установления влияния соотношения исходных компонентов при получении полимерной матрицы для введения сульфогрупп и получения сульфокатионита с высокими показателями эксплуатационных свойств были исследованы различные соотношения КО к фурфуролу. При синтезе полимера фурфурол в реакции поликонденсации является конденсирующим и сшивающим агентом. Поэтому от его количества в реакционной среде при получении полимера зависят основные сорбционные и физико-химические свойства полученного сульфокатионита.

Меняя соотношение фурфурола к КО были получены иониты отличающиеся основными свойствами (рис. 1.)

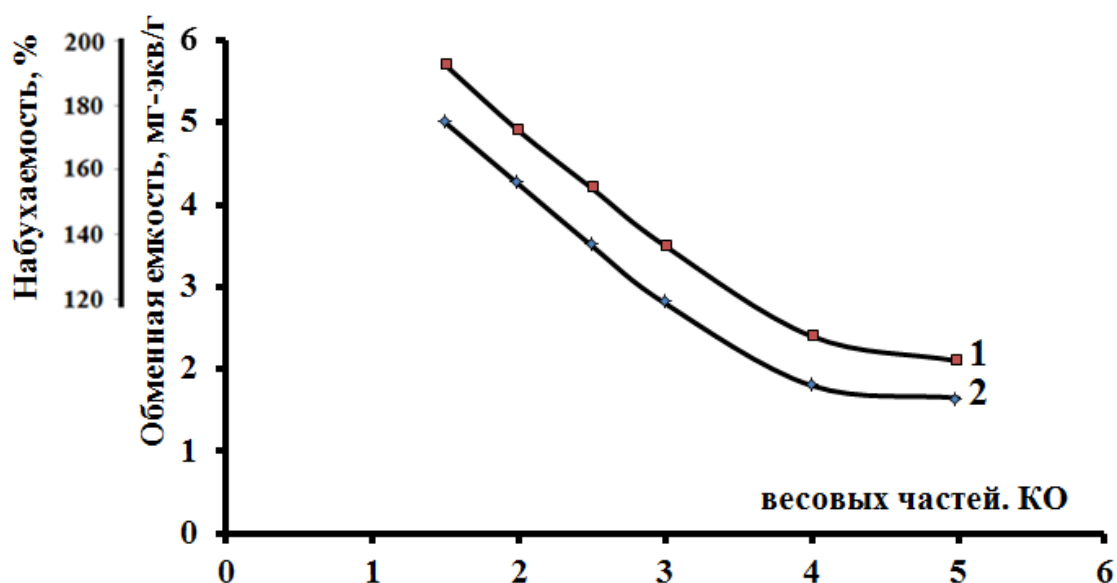


Рисунок 1. Влияние весового отношения КО к одной весовой части фурфурола: 1. набухаемость катионита в 0,1N растворе NaOH, %; 2. обменная емкость по 0,1N раствору NaOH, мг-экв/г.

Как видно из рис. 1, обменная емкость и набухаемость полученного сульфокатионита увеличиваются с уменьшением количества фурфурола в реакционной смеси. Увеличение количества фурфурола увеличивает число поперечных связей, вследствие чего повышается механическая прочность

ионита и уменьшается обменная емкость. Это объясняется уменьшением объема пор ионита вследствие появления стехиометрических препятствий для диффузии ионов и уменьшения набухаемости.

В связи с поставленной задачей получения сульфокатионита с высокими показателями основных свойств были изучены влияние продолжительности реакции и температуры сульфирования, а также концентрация серной кислоты на процесс сульфирования (рис. 2.) [5, с. 94–98]. Данные, представленные на рис. 2, свидетельствуют, что набухаемость и обменная емкость катионита значительно зависят от весового соотношения КО к фурфуролу.

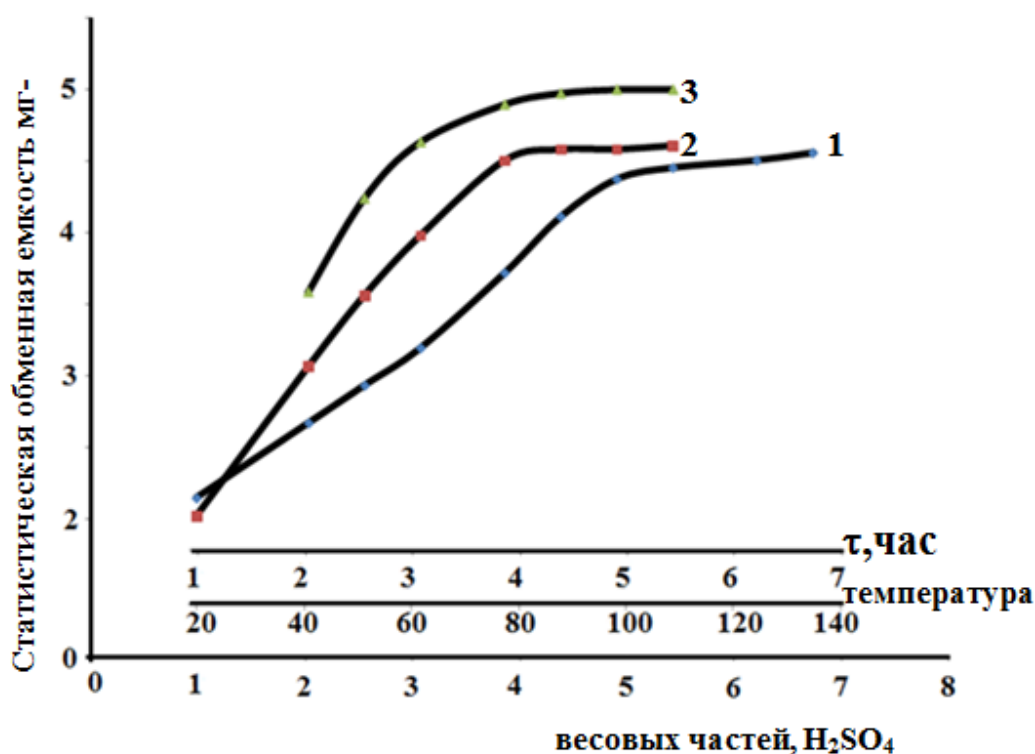


Рисунок 2. Зависимость величины обменной емкости в процессе сульфирования полимера на основе КО и фурфурола:
1 – от продолжительности сульфирования τ, час; 2 – от температуры сульфирования, °C; 3 – от количества весовых частей серной кислоты к одной весовой части полимера

Достаточно высокая обменная емкость и набухаемость катионита наблюдается при отношении 1,5 весовых частей КО к одной части фурфурола. Из данных рис.2 и таблицы 3 видно, что наибольшая степень сульфирования (около 91%) полимера достигается при использовании четырех весовых частей серной кислоты к одной части полимера при шестичасовом проведении сульфирования.

Таблица 3.

Зависимость величины обменной емкости сульфокатионита от содержания S % в полимере

τ-час	Содержание S, %	Обменная емкость по S, %, мг-экв/г	Обменная емкость по 0,1 N раствору NaOH, мг-экв/г
0,5	1,25	0,68	0,9-0,8
1,0	4,6	1,48	1,2-1,3
1,5	5,2	1,9-1,8	1,3-1,38
2,0	8,3	2,1-2,0	1,6-1,65
3,0	9,6	2,1-2,3	1,95-2,1
4,0	10,2	3,6-4,0	3,8-4,2
6,0	11,3	4,8-5,1	4,9-5,2
7,0	11,8-12,0	5,0-5,2	5,3-5,6

При этом содержание серы в полимере достигает 11,3%.

Резюме. На основании проведенных исследований влияния различных факторов на процесс сульфирования полимера на основе КО и фурфурола установлены следующие оптимальные условия сульфирования: 1,5 весовых частей КО к одной весовой части фурфурола, продолжительность реакции – 6–7 часов, температура сульфирования – 65–70°C, сульфлирующий агент – как химически чистая концентрированная серная кислота, так и техническая серная кислота. Свойства сульфокатионитов, полученных на основе полимера, синтезированного путем поликонденсации смеси КО и фурфурола и КО-1 и фурфурола в оптимальных условиях, приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Свойства сульфокатионитов, полученных в оптимальных условиях

Основные показатели	Сульфокатионит на основе фурфурола и	
	КО-2+КО-1 (содержащих Циклогексанон Циклогексан и линолиевую кислоту)	КО-1 (содержащих Циклогексанон Циклогексан)
Ионогенная группа	COOH, SO ₃ H,	SO ₃ H,
Влажность, %	20	22
Насыпной вес, г/мл	0,68	0,68
Удельный объем набухшего в воде катионита в Н-форме, мл/г	2,8–3,0	3,2
Статическая обменная емкость по 0,1N раствору, мг-экв/г: условиях		
NaOH	5,0–5,5	2,8–3,1
NaCl	1,2–1,4	1,91–2,0

CaCl ₂	2,2–2,0	2,1–2,2
CuSO ₄	2,4–2,6	2,1–1,98
MgSO ₄	2,2–2,4	2,3–2,5

Из данных таблицы 4 видно, что полученные сульфокатиониты обладают достаточно хорошими показателями физико-химических и сорбционных свойств.

Список литературы

1. Бердиева М.И., Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Пулатов Х.Л., Назирова Р.А. Полифункциональные катиониты поликонденсационного типа. // *Kimyo va kimyo texnologiyasi*, 2012. – № 1. – С. 38–41.
2. Бердиева М.И., Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Получение поликонденсационных катионитов их отходов химических производств.// *Всероссийский журнал научных публикаций*. – Москва, 2011. – С. 15–16.
3. Бердиева М.И., Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Мухамедова М.А. Синтез поликонденсационных катионитов их отходов химических производства // *Международная студенческая конференция на немецком языке «Защита и изменение климата в XXI веке»*. – Новосибирск: НГТУ, 2011. – С. 32–34.
4. Гельферих Ф. Иониты. – М.: ИЛ. –1962. – С. 54–58.
5. Масленников А.С., Порываева Г.Н. Труды комиссии по аналитической химии, т. XIII «Органический анализ». – М., 1963. – С. 98.
6. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. – М.: Госхимиздат, 1960. – С. 52–63.
7. Черных Г.П., Черных Е.А., Емельянов И.С. Синтез и изучение хроматографических свойств сульфокатионитов. // *Журнал прикл. химии*, 1997. – Т. 70. – № 12. – С. 1970–1974.
8. Abdutalipova N.M., Nazirova R.A., Tursunov T.T., Berdieva M.I., Mutalov Sh.A. Synthesis and property of new polycondensation type of ion exchanging polimer // *the advanced science journal issn 2219-746x (print); 2219-7478 (online) volume. 2014. – issue 3. – P. 91–96.*