

Оптимизация процесса получения ионообменника на основе карбамид-фенол-формальдегидного олигомера

Optimization of the process of obtaining an ion exchanger based on a carbamide-phenol-formaldehyde oligomer

Т.М. НАИБОВА¹, Ф.В. ЮСУБОВ², Ф.А. АМИРОВ¹, К.Г. АББАСОВА¹

T.M. NAIBOVA¹, F.V. YUSUBOV², F.A. AMIROV¹, K.G. ABBASOVA¹

¹ Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджан

² Азербайджанский технический университет, г. Баку, Азербайджан

¹ Azerbaijan State Oil and Industry University (ASOIU), Baku, Azerbaijan

² Azerbaijan Technical University, Baku, Azerbaijan

abbasova.konul@mail.ru

Нашей основной целью было сульфирование относительно экологически чистого олигомера путем добавления сульфогруппы к бензольному кольцу в олигомере, чтобы получить ионообменное соединение и использовать его для очистки технической воды.

Емкость по динамическому изменению полученного ионообменника составляла 0,74–0,98 мг-экв/г, емкость статического изменения составляла 1,25–3,22 мг-экв/г, объемная плотность находилась в диапазоне 1189–1206 кг/м³.

Изучение оптимальных параметров процесса получения ионообменника (сульфокатионита) на основе карбамид-фенол-формальдегидного олигомера проходило путем планирования многофакторного эксперимента. Определены оптимальные значения технологических параметров процесса. Оптимальное значение выходного параметра – 78,13%.

Ключевые слова: фенол-формальдегидный олигомер, карбамид, сульфирование, ионообменник, оптимизация

To obtain an ion exchange compound for process water treatment, a relatively environmentally friendly oligomer was sulfonated by adding a sulfogroup to the benzene ring in the oligomer.

The dynamic change capacity of the obtained ion exchanger was 0.74–0.98 mg-eq/g, the static change capacity was 1.25–3.22 mg-eq/g, the volume density was in the range of 1189–1206 kg/m³.

The study of the optimal parameters of the process of obtaining an ion exchanger (sulfocationite) based on a carbamide-phenol-formaldehyde oligomer was carried out by planning a multifactorial experiment.

The optimal value of the output parameter is 78,13%.

Keywords: modified, macromolecule, phenol-formaldehyde oligomers, carbamide, sulphonation, ion exchanger, optimization

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-25-27

Введение

В настоящее время в мире актуальны научно-исследовательские работы, посвященные промышленно значимым олигомерам различного назначения, в том числе направленные на получение, исследование и применение ионообменников [1–5].

Незначительно влияя на степень полимеризации или олигомеризации макромолекул (в присутствии небольшого количества модификатора), можно изменять их состав и показатели с помощью аналогичных превращений. К аналогичным превращениям относится процесс включения в реакцию органических соединений с различными функциональными группами и сульфирование полученной функционализированной макромолекулы.

В реакции превращения способны вступать соединения с гидроксильными, амидными, аминными, метиловыми, карбонильными и др. функциональными группами [6–10].

Ионообменники – это полиэлектролиты, нерастворимые в воде и в органических растворителях. Они состоят из макромолекул с решетчатой структурой и имеют вид тонкого слоя (мембраны) или гранул. Основная характерная особенность ионообменников – наличие в структуре ионной группы. В зависимости от природы ионной группы в ионообменниках в системе может осуществляться процесс анионного или катионного обмена. В этом случае учитывается pH среды [11–12].

Иониты должны обладать высокой скоростью изменения, механической стойкостью и устойчивостью к растворам различной природы, т.е. они должны обладать ионообменными терморезистивными свойствами. Катионы сильных кислот, содержа-

щие сульфогруппы, получают аналогичными реакциями превращения олигомеров [13–14].

Цель исследования

Основная цель исследования – устранить жесткость технической воды, используемой при строительстве систем отопления различного назначения, получить новый ионообменник и определить оптимальные параметры этого процесса.

Методика эксперимента

Приготовление ионообменника на основе функционализированного фенол-формальдегидного олигомера проводили в лабораторных условиях по известной методике [15–17].

В лабораторный реактор объемом 250 мл, снабженный мешалкой и обратным холодильником, добавляют фенол-формальдегидный олигомер, модифицированный карбамидом, и 95%-ную серную кислоту, нагревают до 140°C. Реактор нагревается до полного плавления олигомера, после плавления олигомера реакционная масса охлаждается до комнатной температуры. В охлажденную реакционную массу сразу вводится 30 мл 37%-ного водного раствора формальдегида (формалин), и после этого реакционная масса переносится на специальную емкость и устанавливается на масляной бане при 110°C в течение двух часов, где проводится процесс отверждения. После отверждения реакционная масса отмывается водой до получения прозрачной отмывочной воды, сушится и измельчается на частицы размером 1–2 мм. Полученный сульфокатионит представляет собой твердое вещество черного цвета, не растворимое в воде и углеводородах.

Для сравнения проводилось сульфирование немодифицированного ФФО вышеуказанным способом. Изучены основные параметры (табл. 1) ионообменников на основе фенол-формальдегидного и карбамид-фенол-формальдегидного олигомера [18].

Таблица 1. Основные параметры ионообменников на основе фенол-формальдегидного и карбамид-фенол-формальдегидного олигомера.

№	Показатели	Ионообменник на основе ФФО	Ионообменник на основе КФФО
1	Размеры частиц, мм	0,8–2,0	1–2
2	Насыпной вес, г/мл	0,708	0,620
3	Удельный вес, мл/г	8,0	8,8
4	Степень набухания, %	0,5	0,25
5	Статическая обменная емкость, мг-экв/г	1,05–2,12	1,25–3,22
6	Динамическая обменная емкость, мг-экв/г	0,64–0,82	0,74–0,98

Катиониты используются при очистке технической воды в промышленности. Вода из природных источников содержит растворимые и нерастворимые органические и минеральные соединения. Природа этих органических и минеральных соединений зависит от типа источника, почвенно-климатических условий, геологических характеристик и отходов сельскохозяйственного и промышленного производства. Наиболее эффективным методом очистки и умягчения природных и сточных вод является ионообменный метод [19].

Таблица 2. Результаты процесса умягчения воды.

№	Сульфо-катиониты	Ионообменная емкость, г-экв/м³	Остаточная жесткость воды, мкг-экв /дм³	Статическая обменная емкость, мг-экв/г
1	На основе немодифицированного ФФО	175,1	16	2,1
2	На основе ФФО, модифицированного карбамидом	241,3	20	2,7

Таблица 3. Базовый уровень факторов и степень изменения.

Наименование	Шкала факторов		
	X ₁	X ₂	X ₃
Начальный уровень	50	135	2,5
Предел изменения	10	15	0,5
Нижний предел изменения	40	120	2
Верхний предел изменения	60	150	3

Таблица 4. Матрица планирования и результаты экспериментов.

Ортогональный центрально-композиционный план 2-го порядка для 3-х факторного процесса															
				Вариация распределения											
m	W	v		m	W	v	mW	mv	Wv	mWv					
x ₁	x ₂	x ₃		x ₁	x ₂	x ₃	x ₁ *x ₂	x ₁ *x ₃	x ₂ *x ₃	x ₁ *x ₂ *x ₃	x ₁ '=x ₁₁ -d	x ₂ '=x ₂₂ -d	x ₃ '=x ₃₃ -d	y ₁	y ^Δ
300	150	3	1	1	1	1	1	1	1	1	0,2697	0,2697	0,2697	75,24	75,3
40	150	3	2	-1	1	1	-1	-1	1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	74,17	74,5
60	120	3	3	1	-1	1	-1	1	-1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	74,86	74,9
40	120	3	4	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0,2697	0,2697	0,2697	70,08	71,0
60	150	2	5	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	76,03	76,2
40	150	2	6	-1	1	-1	-1	1	-1	1	0,2697	0,2697	0,2697	73,22	73,3
60	120	2	7	1	-1	-1	-1	-1	1	1	0,2697	0,2697	0,2697	74,07	74,2
40	120	2	8	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	72,16	72,0
72,924	135	2,5	9	1,2154	0	0	0	0	0	0	0,7468972	-0,7303	-0,7303	78,05	78,1
31,384	135	2,5	10	-1,215	0	0	0	0	0	0	0,7468972	-0,7303	-0,7303	78,13	77,9
50	182,31	2,5	11	0	1,2154	0	0	0	0	0	-0,7303	0,7468972	-0,7303	78,08	78,0
50	94,152	2,5	12	0	-1,215	0	0	0	0	0	-0,7303	0,7468972	-0,7303	78,09	78,1
50	135	3,646	13	0	0	1,2154	0	0	0	0	-0,7303	-0,7303	0,74689716	78,09	78,0
50	135	1,569	14	0	0	-1,215	0	0	0	0	-0,7303	-0,7303	0,74689716	78,09	78,0
50	135	2,5	15	0	0	0	0	0	0	0	-0,7303	-0,7303	-0,7303	78,09	78,0

Жесткие ионы в водах разной природы обычно определяют трилонометрическим методом. Результаты процесса умягчения воды (трилонометрический метод) с общей жесткостью 8,5 мг-экв/л приведены в таблице 2. Для сравнения в тех же условиях был испытан ионообменник на основе немодифицированного фенол-формальдегидного олигомера.

Изучение процесса получения ионообменника на основе функционализированного со-олигомера проводилось методом планирования многофакторных экспериментов. Здесь цель состоит в том, чтобы связать и оптимизировать ключевые параметры, которые влияют на процесс, с помощью математического полинома.

Планирование опытов проводилось на основе полномасштабного экспериментального плана. В результате экспериментов, проведенных в лабораторном реакторе известным методом, была применена матрица планирования [20–23].

В таблице 3 показаны основные уровни факторов и пределы изменения.

Таблица 4 показывает матрицу планирования «полнофакторного эксперимента».

Были рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии, в результате чего получено следующее уравнение регрессии.

$$Y = 75,601 + 0,956X_1 - 1,748X_{12} - 1,751X_{22} - 1,748X_{32}$$

Был проведен статистический анализ полученного уравнения регрессии:

- а) ошибка практики;
- б) пригодность коэффициентов уравнения регрессии;
- с) адекватность модели исследуемому процессу.

Оптимизация процесса проводилась на основе предложенной математической модели. Определены оптимальные значения технологических величин процесса. Оптимальные значения технологических величин, соответствующие максимальной производительности, получаются следующим образом:

$$X_1 = 40 \text{ г}, X_2 = 140^\circ\text{C}, X_3 = 2,5 \text{ часа}$$

Эксперименты, проведенные в оптимальных условиях, показывают точность полученных результатов.

Результаты и их обсуждение

Когда на олигомер воздействуют концентрированной серной кислотой, происходит аналогичная реакция превращения с образованием химической связи, в результате чего образуется соответствующий ионообменник, т.е. стало возможно размещение сульфогруппы в бензольном кольце.

Оптимальные параметры процесса сульфирования были изучены путем планирования многофакторного эксперимента, и было обнаружено, что максимальный выход составлял 78,13%, когда количество олигомера составляло 40 г, температура процесса составляла 140°C, а время процесса соответственно 2,5 часа.

Исходя из статической емкости, а также механической стойкости, можно сказать, что основные показатели сульфокатионита на основе карбамид-фенол-формальдегидного олигомера, содержащего дополнительную амидную группу, выше. Это связано с наличием в новом ионообменнике функциональных групп с различной активностью.

При приготовлении воды для технических целей ионообменники мигрируют вместе с ионами магния и кальция в жесткой воде, т.е. мигрируют в ее активные области до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие. В результате умягченная вода экономит около 10% электроэнергии и снижает расходы на обогрев за счет устранения накипи в системах нагревания.

Механизм деминерализации воды методом ионного обмена основан на способности удалять ионы металлов из электролита в эквивалентном количестве ионами ионообменника на основе олигомеров. На скорость процесса влияют следующие факторы: валентность ионов, их загрузка, степени влажности и т.д.

Литература

1. Энтелис С.Г. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985, 304 с.
2. Наибова Т.М. Разработка технологии получения модифицированных фенол-формальдегидных олигомеров и композиций на их основе. //Вестник Азерб. Инженерной Академии. 2012, Том 4, №4, с. 84–93.
3. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимизд. Хим. лит., 1960, 349 с.
4. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты, 1980, 336 с.
5. Наибова Т.М. Фенолформальдегидные олигомеры, модифицированные бензогуанином, бензиламином и бензамидом. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. хим.наук. 1987, с. 17.
6. Ризаев Р.Г., Наибова Т.М., Рагимов А.В. Исследование модификации фенол-формальдегидных олигомеров бензогуанином. //Докл. АН Азерб. ССР., 1987, Т.XLI, №6, с. 52–56.
7. Игитов Ф.Б., Турсунов Л.Т., Назирова Р.А. и др. Новые ионообменные полимеры поликонденсационного типа. «Современные материалы, техника и технологии» научно-практический журнал, 2016, №4, с. 80–88.
8. Акимбаева А.М., Бектенов Н.А., Ергожин Е.Е. Новые ионообменные материалы на основе эпoxисметакрилатов. //Пласт. массы, 2002, №7, с. 29–31.
9. Shatirova M.J., Naibova T.M. Synthesis of glycidyl and thioglycidyl ethers of diacetylene series and their use as a modifier of phenol-formaldehyde oligomers. //Chemistry and Chemical Technology. 2019, vol. 62, №1, p. 61–69.
10. Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М., Товасаров А.Д. Синтез катионита на основе химически модифицированного бентонита. // Пласт. массы, 2005, №10, с. 27–29.
11. Наибова Т.М., Аббасова К.Г. Сульфирование азотсодержащих фенол-формальдегидных олигомеров. Ж. Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. М.: 2011, №8 (31), с. 23–25.
12. Наибова Т.М., Абдуллаева И.Г., Аббасова К.Г. Реакции превращения фенол-формальдегидного олигомера. Вестник Азербайджанской Инженерной Академии. Баку: 2013, №2, с. 79–83.
13. Naibova T.M., Abbasova K.Q. Synthesis sulfocationites based on modified phenol-formaldehyde oligomers. International Scientific Journal Theoretical & Applied Science, Philadelphia, USA, №9 (77), 2019, p. 176–178.
14. Браун Д., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М.: Химия, 1976, 436 с.
15. Амиров Ф.А., Наибова Т.М., Аббасова К.Г., Мамедова А.А. Химическая технология высокомолекулярных соединений (Синтез и исследование высокомолекулярных соединений). Баку: Наука и образование, 2019, 120 с.
16. Наибова Т.М., Аббасова К.Г. Изучение ионообменных высокомолекулярных соединений. Баку, Уч. пособие, АГНА, 2011, 115 с.
17. Амиров Ф.А., Наибова Т.М., Аббасова К.Г., Салаев М.Р. Области применения экологически чистых ионообменников. International Conference on “Reconstruction and recovery in post-conflict situations – RRPCS”, February 25–26, 2021, Baku/ Azerbaijan.
18. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. Киев, ВПШ, 1973, 225 с.
19. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. // Под. ред. М.М.Сенявина. М.: Наука, 1980, 180 с.
20. Юсубов Ф.Б., Дж.И. Мирзаи, Ч.Ш. Ибрагимов, Ф.А. Гашимов. Планирование эксперимента процесса каталитического превращения этилена на высококремнеземном цеолите, Вопросы химии и химической технологии. Украина, 2008, №3, стр. 37–39.
21. Юсубов Ф.В. Математическое моделирование и оптимизация химических технологических процессов, Баку, АГНА, 2015, 598 с.
22. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. «Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии», Учеб. пособие для химико-технологических вузов, М.: Высшая школа, 1978, 319 с.