

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ДК 678.746-139.02:66.065.55

В. А. Журавлев

### ОТМЫВКА СУЛЬФОКАТИОНITA В УСЛОВИЯХ НЕПРЕРЫВНО ПОНИЖАЮЩЕЙСЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТЫ

В производстве сильнокислотного сульфокатионита одной из ответственнейших стадий является отмывка сульфомассы до величины pH равной 4,5–5. Трудность заключается в том, что сульфирование сополимера стирола и дивинилбензола проводят серной кислотой высокой концентрации (96–98 %). Кислоту для реакции берут в 5–6-кратном избытке и после завершения процесса остается большое количество маточника 82–85 %-ой концентрации, в котором сульфокатионит, будучи гидрофильным, не набухает. Так как катионит в воде набухает активно, то прямая отмывка водой исключается, поскольку быстрое и интенсивное набухание приводит к разрушению гранул из-за больших сил набухания и термического эффекта разбавления серной кислоты водой.

Существуют различные способы отмывки сульфокатионита в том числе с использованием ступенчатого снижения концентрации кислот с выдерживанием в кислоте каждой концентрации 10–15 минут и последующим отжимом маточника и заливкой следующей порции кислоты. Начинают отмывку с кислоты 60 %-ной концентрации, когда целостности гранул ничто не угрожает. После каждой порции кислоты проводят отжим маточника и заливают следующую порцию с концентрацией на 12–18 % ниже предыдущей и так до достижения концентрации маточника 25–30 % и завершают отмывку водой [1].

Другой способ предусматривает использование принципа противотока в горизонтальном секционированном аппарате, когда сульфомасса с помощью специальной мешалки движется навстречу кислоте минимально допустимой концентрации. Завершение процесса осуществляется на второй ступени отмывки до получения на выходе указанного выше показателя кислотности (pH = 4,5–5) [2]. Есть и другие варианты.

Хотя оба способа используются в исследовательской и производственной практике, с нашей точки зрения назвать их совершенными нельзя по ряду причин. Это и послужило причиной проведения исследований в этом направлении.

Сульфокатионит получали путем сульфирования предварительно набухшего в 1,2-дихлорэтане гранульного сополимера стирола и дивинилбензола серной кислотой концентрации 96–98 % при температуре 100–105 °C в течение 5–6 ч. В иссле-

дований использовали сополимер различного гранулометрического состава. Отмывку проводили на установке, изображенной на рис.1.

Для проведения отмывки в аппарат 3 из фильтра, где «отжимался» концентрированный маточник в соответствующий сборник, подавали сульфокатионит. В нем еще присутствовала внутргранульная и межгранульная кислота. В аппарате 2 готовили 60 %-ую серную кислоту, в аппарат 1 заливали технологическую осветленную воду. Аппараты 2 и 3 снабжены мешалками, кроме того, аппарат 3 снабжен боковым переливом с фильтрующей перегородкой. После подготовки установки к работе включали мешалки в аппаратах 2, 3 и начинали подавать воду из емкости 1. Переменным параметром при проведении исследований была скорость подачи воды, которую изменяли в диапазоне от 5 до 1  $\text{ч}^{-1}$  с шагом 0,5  $\text{ч}^{-1}$ . Отмывку вели до pH = 4–5, после чего отбирали некоторое количество отмытого катионита, делали снимок под микроскопом и определяли целостность гранул путем подсчета числа разрушенных гранул и гранул с трещинами из 200–250 штук.

Из результатов подсчета, приведенных в таблице, видно, что при уменьшении скорости отмывки снижается не только количество гранул с трещинами, но и изменяется характер трещин: постепенно от формы сетки они переходят в форму несвязанных глубоких трещин. Характерно, что при повышении скорости отмывки такому разрушению подвергаются более крупные гранулы. Однако с увеличением скорости отмывки разрушаются гранулы почти всех размеров.

При разбавлении сульфомассы со скоростью 3,5  $\text{ч}^{-1}$  (эту скорость можно считать оптимальной) основной процесс разрушения протекает в течение первых 1,5–2 часов. При этом концентрация кислоты снижается до 45 %. Дальнейшее увеличение скорости отмывки не ведет к заметному увеличению количества гранул с трещинами и, тем более, разрушенных. По-видимому, основное разрушение гранул идет в период, когда концентрация межгранульной кислоты соответствует 45±3 %, так как в этих условиях заканчивается интенсивное набухание катионита и дальнейший процесс протекает плавно. Тем не менее, для гарантированного сохранения целостности гранул отмывку до указанного pH ведут еще не менее 3 часов.

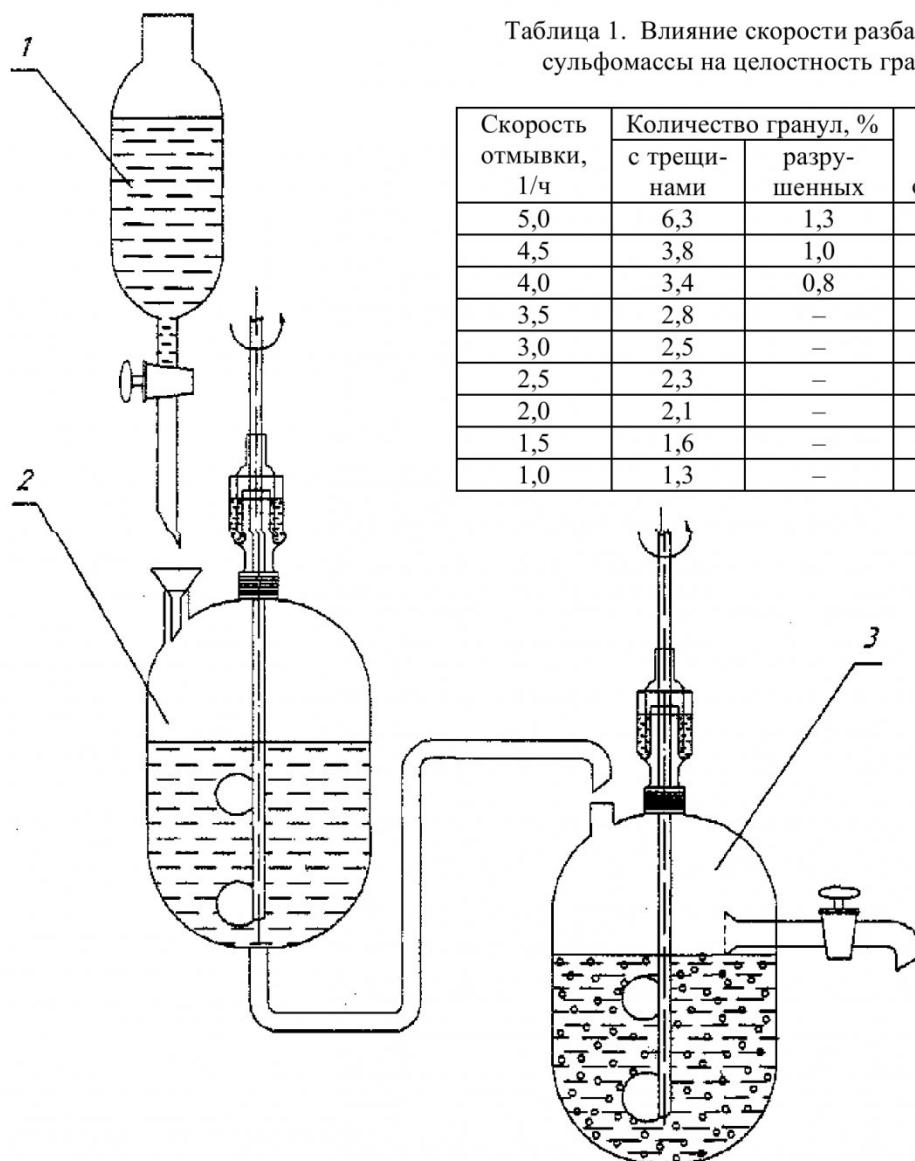


Таблица 1. Влияние скорости разбавления сульфомассы на целостность гранул

Скорость отмычки, 1/ч	Количество гранул, %		Время полной отмычки, ч
	с трещинами	разрушенных	
5,0	6,3	1,3	3,8
4,5	3,8	1,0	4,0
4,0	3,4	0,8	4,4
3,5	2,8	—	5,2
3,0	2,5	—	5,4
2,5	2,3	—	5,7
2,0	2,1	—	6,2
1,5	1,6	—	7,6
1,0	1,3	—	8,4

Рис. 1. Схема лабораторной установки для отмыки сульфокатионита в условиях непрерывно понижающейся концентрации: 1 – емкость технической осветленной воды; 2 – аппарат с кислотой 60%-ой концентрации; 3 – аппарат для разбавления сульфомассы

Проведенные исследования показали возможность использования такого способа отмыки сульфокатионита не только в лабораторных условиях, но и в промышленном масштабе. Емкость 1 в укрупненном масштабе представляет собой

стальной цилиндрический аппарат с коническим днищем, аппараты 2 и 3 – стандартные эмалированные аппараты с мешалками, производимые серийно в промышленности химического машиностроения РФ и других стран.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Патент 2083594 Российской федерации, 6 C08F8/00. Способ гидратации сульфированного сополимера стирола с дивинилбензолом / авторы: Степанов В. Н., Злобина А. С., Петрова Н. А., Имагулова О. С.; патентообладатель Акционерная фирма «ТОКЕМ». Рег. номер заявки 94019074/04; заявл. 25.05.1997; опубл. 10.07.1997. – 4 с.
- Постоянный технологический регламент № П-337-08 производства сульфокислотных катионитов. Кемерово – ООО «Токем». – 2008. – 116 с.

Автор статьи:

Журавлев

Владимир Александрович  
-канд. техн. наук, доц. каф. технологии  
основного органического синтеза КузГТУ  
Тел. 3842-39-63-35