

ТЕРМИЧЕСКАЯ, ХИМИЧЕСКАЯ И РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КАТИОНИТОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

Б.М.Холбаев – проф.

Каршинского инженерно-экономического института,

Р.И.Шахриев – студент 3-курса

Каршинского инженерно-экономического института

Аннотация: в статье отражены широкое применение деминерализованной воды в области теплоэнергетике.

Ключевые слова: обессоленная вода, макромолекулярные соединения ионита, полистиролфосфиновокислые катиониты, фосфорнокислые катиониты.

THERMAL, CHEMICAL AND RADIATION STABILITY OF CATION EXITS FOR APPLICATION IN THERMAL POWER ENGINEERING

B.M. Kholbaev – prof. Karshi Engineering and Economic Institute,

R.I.Shakhriev - is a 3rd year student at the Karshi Engineering
and Economics Institute.

Abstract: the article reflects the widespread use of demineralized water in the field of heat and power engineering.

Key words: desalted water, macromolecular ion exchanger compounds, polystyrenephosphine acid cation exchangers, phosphate cation exchangers.

В последнее время все чаще стали применяться иониты в водных средах при повышенных температурах, особенно в теплоэнергетике. Широкое применение деминерализованной воды в теплоэнергетике объясняется тем фактом, что 1 мм накипи на теплопередающей поверхности влечет за собой 10% перерасхода топлива. Если в качестве теплоносителя используется обессоленная вода, то срок службы теплоэнергетического оборудования существенно удлиняется. Поэтому грамотно организованная водоподготовка с удалением из воды накипеобразующих солей позволяет экономить топливо и продлевать срок службы оборудования [1...4]. В связи с этим проблема изучения термостойкости катионитов имеет большое теоретическое и практическое значение. Несмотря на большую важность этой проблемы, изучению термостойкости ионитов еще не уделялось достаточного внимания.

Первые исследователи сосредоточили свое внимание на получении количественной характеристики термостойкости катионитов и анионитов на

воздухе и в воде [1...4]. Однако в последнее время появились отдельные работы о термической устойчивости ионитов не только в воде, но в органических средах. Макромолекулярные соединения ионита при воздействии температуры разрушаются по-разному. Процессы термического разрушения усугубляются под влиянием кислот, щелочей, воды и кислорода воздуха. Термографические исследования показывают, что катиониты при нагревании на воздухе имеют один эндотермический эффект, соответствующий выделению химически связанной воды из ионита. Температура обезвоживания различных ионитов различна, например, в водной среде при температуре 120⁰С катионит КУ-2 теряет обменную емкость на 9%, а КУ-1 на 43% [1...4].

Полистиролфосфиновокислые катиониты СФ обладают большой термостойкостью, чем сульфокатионит КУ-2 и карбоксильные катиониты. Термогидролиз перегретой водой при 180⁰С в течение 48 часов снижает величину обменной емкости катионита СФ в Na-форме на 2%. При выдержки в течение 5 часов при 230⁰С у катионита СФ обменная емкость падает 25%, тогда как сульфокатионит полностью теряет емкость. Как показали термографические исследования, процесс десульфирования у сульфокатионита начинается уже при 140-150⁰С, тогда как фосфорнокислый катионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола начинает деструктурировать при температуре выше 180⁰С и только при 250⁰С происходит термической разрыв связи С_{A2}-Р.

Изучение термической устойчивости фосфорнокислого катионита КФ-1, полученного путем фосфорилирования сополимера стирола и дивинилбензола в H-, Na-, Ca- формах в воде при 120-200⁰С показало, что катионит более термостойкий в Na-форме. Показано также, что увеличение количество поперечных связей в структуре катионита КФ уменьшает термостабильность вследствие увеличения электростатического взаимодействия ионогенных групп в фазе ионита, вызывающего ослабление связи С-Р. Конденсационные катиониты с увеличением времени кипячения, концентрации раствора щелочи теряют обменную емкость. В этих же условиях полимеризационные катиониты практически сохраняют первоначальную обменную емкость. Только при длительном кипячении наступает заметный термогидролиз в щелочной среде. При кипячении в воде поликонденсационного катионита РФ величина обменной емкости уменьшается на 65%. Следует отметить, что фосфорнокислые катиониты на основе фенольно-формальдегидных смол менее устойчивы по сравнению с полимеризационными на основе стирола и дивинилбензола. Таким образом, степень термогидролиза катионообменных полимеров зависят от строения макромолекулы, а также от химических свойств ионита.

Замечено, что тщательная подготовка ионитов путем обработкой водой, щелочами и кислотами, приводящая к удалению из ионита растворимых

фракций и примесей, улучшает химическую устойчивость ионитов, является также одним из важнейших показателей при оценки их свойств. Известно, что действие щелочей и кислот на некоторые иониты, особенно при высокой температуре, вызывает сильное окрашивание раствора действия окислителей и концентрированных кислот на некоторые иониты, особенно полученные путем поликонденсации, их обменная емкость значительно уменьшается. Выявление вопроса химической стойкости ионитов представляет большой интерес для решения вопроса о синтезе ионитов с необходимыми свойствами, заранее определит области применения ионитов, условия их эксплуатации и хранения.

Кроме термического воздействия ионообменные полимеры подвергаются действию ионизирующих излучений при концентрировании и разделении радиоактивных изотопов, очистки радиоактивных вод и других процессах, в результате чего изменяются их физико-химические свойства. В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению радиационной устойчивости ионообменных полимеров. Радиационная устойчивость ионообменных полимеров зависит от химической структуры ионита от природных ионогенных групп, степени и природы сшивающего агента, обменного иона, условий облучений и других факторов. Влияние природы сшивающего агента было исследовано Е.Д.Киселевой, К.В.Чмутовым на катионитах СБС (сульфированный сополимер стирола с бутадиеном) и КУ-2. Замена мостикообразователя дивинилбензола бутадиеном (СБС-2) приводит к сильной стабилизации связи С-S, вследствие чего обменная емкость по сульфогруппе снижается незначительно [1...4].

Развитие науки и техники требует создания полимерных материалов, отвечающих жестким требованиям промышленности, в первую очередь, обладающих высокой химо-термостойкостью. Этот вопрос решается по нескольким направлениям. Одним из последних является получение полимеров из сильно сопряженных ненасыщенных продуктов. К ним можно отнести наиболее доступные и дешевый продукт гидролизной промышленности-гетероциклический альдегид – фурфурол, который широко применяется в химической промышленности и в производстве пластмасс. Получение пластических масс на основе фурфурола и его производных изложены в работе [1...4].

Следует также отметить, что фурфурол менее токсичен, чем формальдегид. Высокая термическая и химическая устойчивость, механическая прочность и ряд других ценных свойств полимеров на основе фурфурола дают возможность использовать фурановые соединения для получения ионообменных полимеров.

Обработкой фурфурола 25%-ным раствором олеума получен катионообменный полимер с обменной емкостью 3,1 мг-экв/г по 0,5 н раствору

NaOHи обменной емкостью 2,2 мг-экв/г по н раствору NaCl. Ионит имел неудовлетворительную механическую прочность.

В работе [4] исследована возможность использования базальтовой нити для получения катионообменного волокнистого материала (КОВМ). Технология процесс получения КОВМ включает в себе следующие стадии: получение парафенолсульфокислоты; подготовку пропиточной ванны; пропитку базальтовых нитей; синтез олигомеров на поверхности волокна; термообработку и отверждение волокнистого композита; отмывку КОВМ от свободной серной кислоты; отжим и сушку материала. Полученный катионообменный волокнистый материал на основе базальтовых нитей по такому важному показателю как статическая обменная емкость превосходит ионит-аналог катионообменную смолу марки КУ-1, для которой значение статической обменной емкости составляет 1,35 мг-экв/г, что свидетельствует о достаточно высокой эффективности применения метода поликонденсационного наполнения для синтеза КОВМ. По таким показателям как термостойкость и химостойкость КОВМ на основе базальтовой нити также превосходит катионит-аналог катионообменную смолу марки КУ-1.

Изучены возможности увеличения статической обменной емкости сильнокислотных ионообменных материалов, полученных путем прививки на полипропиленовые волокно стирола с последующим сульфированием синтезированных продуктов. Исследованы химическая и осмотическая устойчивость полученных сульфокатионитов, а также их морозостойкость в циклах замораживание-оттаивание.

Алиева Г.А. изучала термическая стойкость сульфокатионитов, синтезированного на основе полистирола. Показано, что при модификации полистирола бутил каучуком и хлорированным атактической полипропиленом образуются термически более устойчивые смеси, которые в отличие от сульфокатионитов на основе полистирола термостабильный до температуры 275-300⁰С [4].

Сильнокислые катиониты, обладающие высокими механическими, осмотическими свойствами и стойкостью к окислению, получают сульфированием продукта бисерной полимеризации смеси винилароматического мономера (стирол, метилстирол, хлорстирол и др.) сшивающего агента (дивинилбензол, октадиен, триаллилцианурат и др.) и 0,2-20% винилового сложного и или простого эфира (например, на основе гликогелей) [4].

В работах Ю.В. Поконовой определен новый тип скрытой реакционной способности продуктов переработки горючих ископаемых (нефтяных остатков, сланцевых смол и сланцевых фенолов), проявляющийся под действием гамма-излучения, превращающего их в радикалы, инициирующие прививку

макромолекулярных цепей. Благодаря этому осуществлен синтез целого ряда продуктов наиболее экологически чистым неэнергоемким методом – без отходов. В зависимости от функциональности привитых цепей определяется их область использования. Получены катиониты различных классов, имеющих обменную емкость до 9,65 мг-экв/г и механическая прочность 96-98,6%. Катиониты до 10 и более раз радиационностойки по сравнению с промышленными. Неэнергоемким технологически простым способом получены радиационностойкие поликонденсационные катиониты, имеющие емкость от 4 до 5,5 мг-экв/г и механическая прочность 86-93%. При их получении решается и экологическая проблема, так как утилизируются два отхода нефтепереработки-кислый гудрон и фурфурольный экстракт. Благодаря низкой стоимости сырья и высокой радиационной стойкости катиониты могут быть использованы в качестве одноразовых сорбентов для предварительной очистки сильно загрязненных растворов. На основе привитого сополимера асфальтита и акрилонитрила получены радиационно-стойкие катиониты со статической обменной емкостью до 5,91 мг-экв/г, механической прочностью до 95%. Полученные по промышленной схеме адсорбенты, в составе шихты, которых находится сополимер, имеют более высокие сорбционные свойства по сравнению с промышленным адсорбентом СКТ при сорбции серебра из многокомпонентных полиметаллических растворов. Коэффициент селективности по серебру составляет 3,55 по сравнению с 1,85 для СКТ .

Литература

1. Алексеев В.П. Литолого-фациальный анализ: учебно-методическое пособие к практическим занятиям и самостоятельной работе по дисциплине «Литология». – Екатеринбург: Изд-во УГГА, 2003. – 147 с.
2. Багринцева К.И. Карбонатные породы-коллекторы нефти и газа. – М.: Недра, 1977.
3. Ботвинкина Л.Н. Слоистость разных фациальных типов осадочных пород // Методы изучения осадочных пород. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – Т. 1. – С. 99–103, 107–109, 130–150.
4. Изучение пород, слагающих продуктивные комплексы юрского возраста Бухаро-Хивинского нефтегазоносного региона (по данным детального макроскопического описания керна скважин). Монография / Б.М. Холбаев и др., МГДПГ РУз., МВОНИ РУз., Каршинский инженерно-экономический институт. – Карши: издательства “Интеллект”, 2023. –165 с.