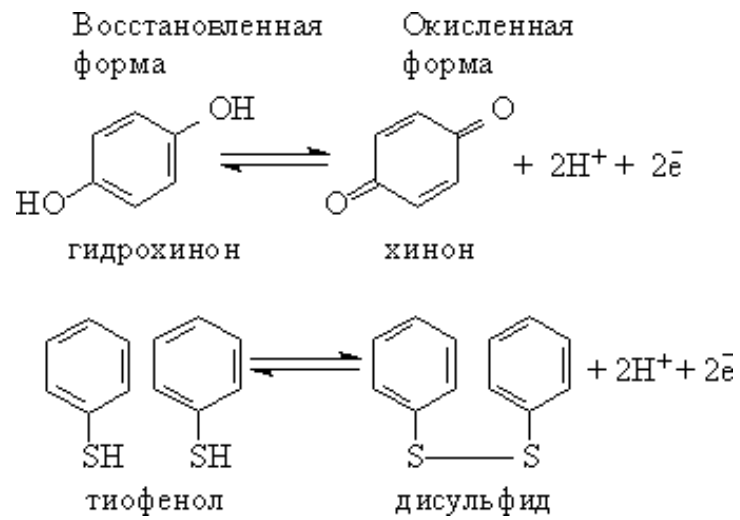
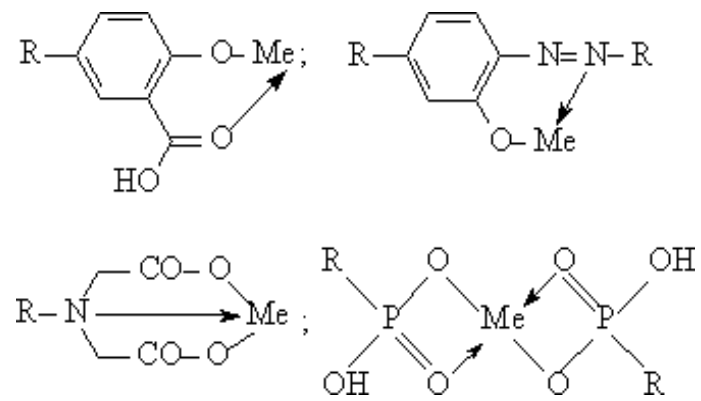


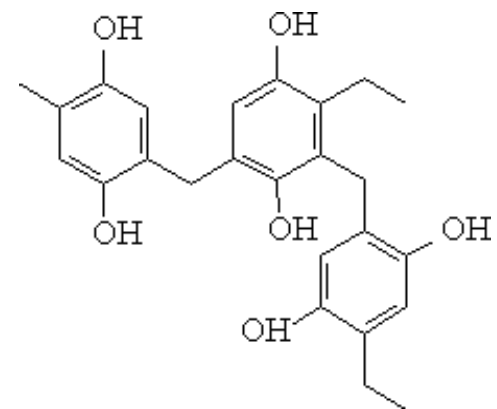
# **Технология производства синтетических ионообменных материалов**



окислительно-восстановительные  
полимеры (редокс-полимеры)



Комплексообразующие ионообменные  
материалы



окислительно-восстановительный  
полимер

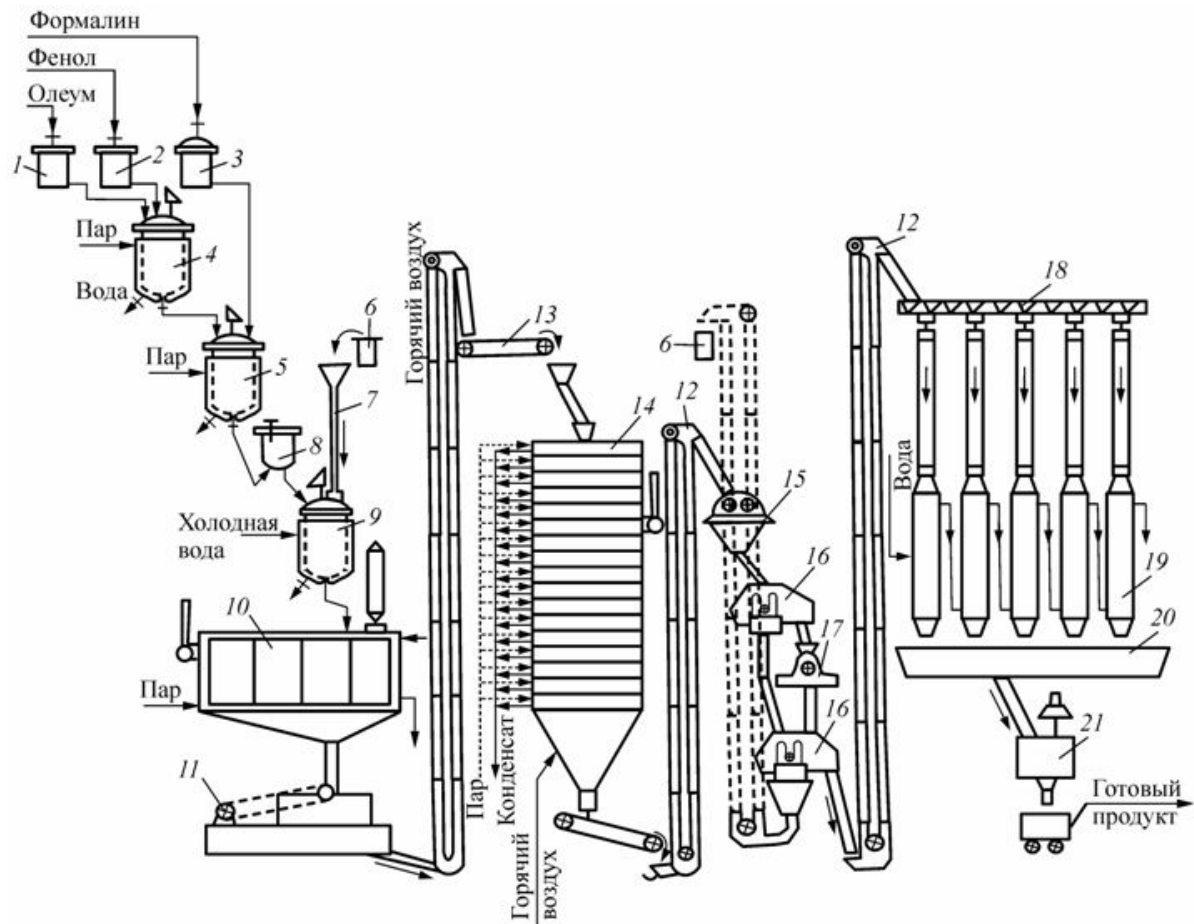


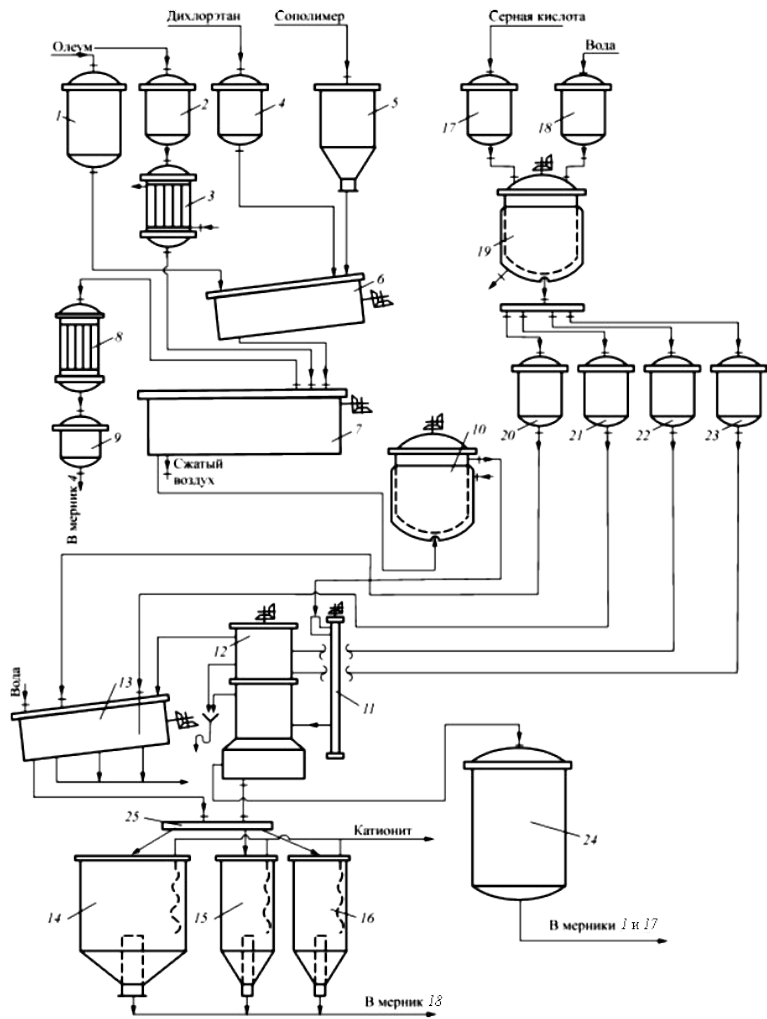
Схема процесса производства сильнокислотного сульфокатионита на основе продукта поликонденсации п-фенолсульфоукислоты и формальдегида:

1 — мерник олеума; 2 — мерник фенола; 3 — мерник формалина; 4 — сульфуратор; 5 — реактор для синтеза олигомера; 6 — емкости для пыли; 7 — течка; 8 — мерник сульфомассы; 9 — реактор; 10 — камера отверждения; 11 — дробилка; 12 — элеваторы; 13 — транспортер; 14 — аппарат для окончательной конденсации; 15 — валковая дробилка; 16 — вибрационные сита; 17 — дисковая дробилка; 18 — шнек; 19 — промывные колонны; 20 — бункер для промытого продукта; 21 — центрифуга

Раствор серной кислоты, доведенный до необходимой концентрации (97-100 °С), и предварительно расплавленный фенол через расходные мерники 1, 2 подают в сульфуратор 4. Сначала загружают серную кислоту, затем постепенно приливают фенол с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 105-110 °С. После ввода всего фенола реакцию продолжают при этой же температуре в течение 2-3 ч. Затем реакционную смесь (сульфомассу) охлаждают до 60-70 °С и передают в реактор 5 на поликонденсацию с формальдегидом.

Сначала в реактор из мерника 3 загружают рассчитанное количество формалина, а затем при работающей мешалке постепенно вводят сульфомассу. При этом температура реакционной смеси должна быть в пределах 40-45 °С. После ввода всей сульфомассы реакционную смесь выдерживают при 40-45 °С в течение 1 ч. Затем реакционная масса поступает через мерник 8 в реактор 9, куда загружают пылевидные отходы в количестве 15-17 % от массы реакционной смеси. Смесь перемешивают 10-15 мин и передают в камеру 10, где вначале происходит охлаждение, а затем последующее отверждение при нагреве.

Отвержденный олигомер подвергается грубому дроблению и поступает на стадию завершения конденсации. Цель операции — получение катионита трехмерного пространственного строения. Аппарат 14 для окончательной конденсации имеет полки, по которым катионит последовательно проходит за 24 ч. Температура на полках 90-100 °С. На этой стадии катионит теряет до 15-17 % первоначальной массы. Далее катионит измельчают в валковой 15, а затем в дисковой 17 дробилках и просеивают на вибрационных ситах 16 для получения частиц размером 0,3-2 мм. Здесь же происходит отделение пыли. Просеянный катионит промывают водой для удаления свободной серной кислоты. Промывку осуществляют в колоннах 19 до содержания серной кислоты не более 0,008 %. Затем катионит центрифугируют до влажности 50 % и упаковывают.



Сополимер стирола с 8 масс. ч. дивинилбензола из хранилища эжектируется азотом (избыточное давление 0,078 МПа) в мерник 5 и затем в набухатель 6. Одновременно в набухатель поступает дихлорэтан из мерника 4. Массовое соотношение сополимера и дихлорэтана в набухателе составляет 1 : 0,5; продолжительность набухания 0,5 ч. Набухший сополимер в последней секции набухателя разбавляется маточным раствором (86%  $H_2SO_4$ ), подаваемым из мерника для облегчения транспортировки, и поступает в сульфуратор 7. В первые секции сульфуратора из мерника 2 подают в качестве сульфорирующего агента олеум, который предварительно нагревают в теплообменнике 3 для поддержания в сульфураторе необходимого температурного режима (100–105 °С). Продолжительность сульфирования — 6 ч. В течение первых 1,5 ч происходит отгон дихлорэтана. Для полного удаления его паров в аппарат подают сжатый воздух. Отогнанный дихлорэтан конденсируют в холодильнике 8 и собирают в приемнике 9. Сульфированный сополимер охлаждают при перемешивании до 30–35 °С в аппарате 10 и направляют на отмывку. Узел отмывки состоит из загрузочной колонки 11, предназначенной для того, чтобы сульфомасса не расслаивалась (сополимер всплывает в концентрированной серной кислоте), гидрататора первой ступени 12 и гидрататора второй ступени 13.

В гидрататоре первой ступени концентрацию серной кислоты понижают с 86 до 45 % путем ступенчатого разбавления кислотами концентраций 65 и 45 %, поступающими из узла приготовления растворов. В гидрататоре второй ступени сополимер отмывают до нейтральной реакции растворами серной кислоты различной концентрации (25, 10, 5 %), а затем водой. Отмытый сополимер поступает на сито 25 и собирается в бункеры 14–16.

Серная кислота с концентрацией 86 % из гидрататора первой ступени подается в сборник 24 и используется в повторном цикле.

Узел приготовления растворов состоит из мерника серной кислоты 17, мерника воды 18 и смесителя 19. Кислота различной концентрации собирается в сборники 20–23. Расход олеума составляет 3,3 масс. ч. на 1 масс. ч. сополимера, расход отработанной 86%  $H_2SO_4$  — от 4 до 6 масс. ч. Ступенчатое разбавление необходимо для предохранения гранул сополимера от растрескивания при гидратации сульфированного сополимера.

Схема непрерывного процесса производства сильнокислотного сульфокатионита полимеризационного типа:

- 1 — мерник маточника; 2 — мерник олеума; 3 — теплообменник; 4 — мерник дихлорэтана; 5 — мерник сополимера; 6 — набухатель; 7 — сульфуратор; 8 — холодильник; 9 — приемник отогнанного дихлорэтана; 10 — охладитель сульфомассы; 11 — загрузочная колонка; 12 — гидрататор первой ступени; 13 — гидрататор второй ступени; 14–16 — сборники катионита; 17 — мерник серной кислоты; 18 — мерник воды; 19 — смеситель; 20–23 — сборники серной кислоты различной концентрации;

24 — сборник отработанной 86%  $H_2SO_4$  (повторный цикл); 25 — сито

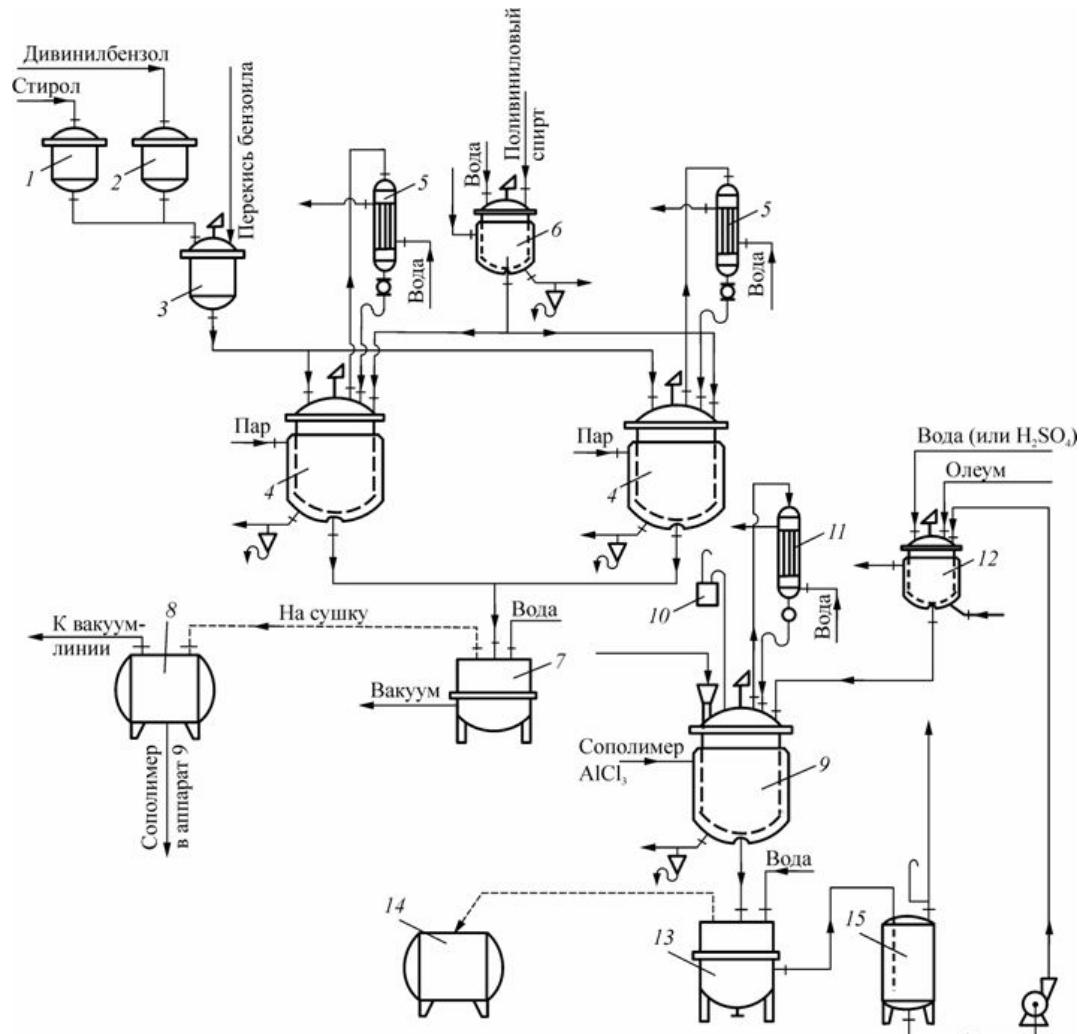


Схема процесса производства пористого сильнокислотного сульфокатионита на основе сополимера стирола и дивинилбензола с применением телогена:

1 — мерник стирола; 2 — мерник дивинилбензола; 3 — смеситель; 4 — полимеризаторы; 5, 11 — холодильники; 6 — аппарат для приготовления раствора стабилизатора; 7, 13 — нутч-фильтры; 8, 14 — сушилки; 9 — сульфуратор; 10 — ловушка; 12 — мерник олеума; 15 — вакуум-приемник

Гранульную сополимеризацию стирола с дивинилбензолом в соотношении 95 : 5 проводят в полимеризаторах 4 в водном растворе поливинилового спирта, применяемого в качестве стабилизатора суспензии. Инициатором сополимеризации является пероксид бензоила. Четыреххлористый углерод вводят в количестве 10% от массы мономеров. Продолжительность процесса сополимеризации при 75-80 °С составляет 5,0-5,5 ч.

Полученные гранулы сополимера размером 0,25–0,5 мм выгружают на нутч-фильтр 7, промывают водой и сушат при 60 °С в течение 5 ч. Затем в сульфуратор 9 с механической мешалкой и паровой рубашкой загружают на 10 масс. ч. сополимера 40 масс. ч. олеума с 5% концентрацией  $\text{SO}_3$  и 0,1 масс. ч. хлористого алюминия. Реакционную смесь нагревают при перемешивании до 75–85 °С и выдерживают при этой температуре в течение 3 ч. По окончании процесса сульфирования катионит охлаждают до 40 °С и выгружают на нутч-фильтр 13 для промывки. Катионит промывают водой до содержания свободной кислоты в промывных водах не более 0,1 %, а затем высушивают при 40–50 °С в течение 3 ч.

Сильнокислотные сульфокатиониты получают также сульфированием бутадиен-стирольного и бутадиен-метилстирольного каучуков концентрированной серной кислотой.

Листы каучука вальцуют при  $30 \pm 5$  °С; зазор между валками в начале вальцевания составляет 0,5–1,0 мм, в конце — от 0,25 до 0,05 мм. Для предотвращения слипания пленки ее сразу подвергают дальнейшей обработке — измельчают гильотинным ножом в крошку размером 20–30 мм<sup>2</sup>.

Сульфирование проводят при 80–120 °С в течение 3 ч. Расход серной кислоты составляет 4 масс. ч. на 1 масс. ч. каучука. Катионит выгружают на нутч-фильтр, промывают водой до pH = 4,5, а затем высушивают при 80 °С до остаточной влажности 18–20 %. Он механически прочен и стоек к действию кислот и щелочей.

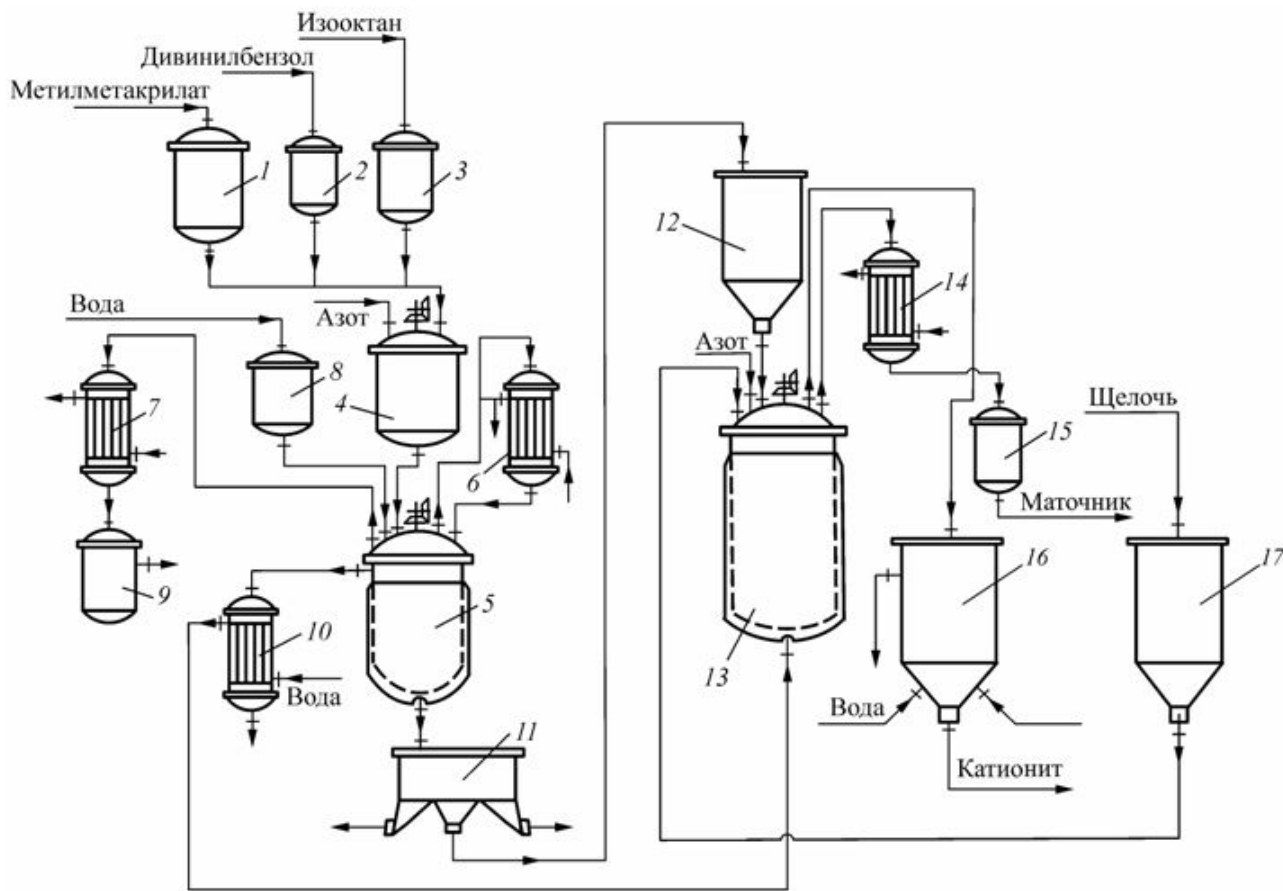


Схема процесса производства макропористого слабокислотного катионита полимеризационного типа:

- 1 — мерник метилметакрилата; 2 — мерник дивинилбензола; 3 — мерник изооктана;  
 4 — смеситель; 5 — полимеризатор; 6 — обратный холодильник;  
 7 — прямой холодильник; 8 — емкость для приготовления суспензионной среды;  
 9 — флорентийский сосуд; 10 — нагреватель воды; 11 — роторное сито;  
 12 — бункер; 13 — автоклав-омылитель; 14 — прямой холодильник;  
 15 — сборник маточника; 16 — сборник катионита (колонна); 17 — мерник щелочи

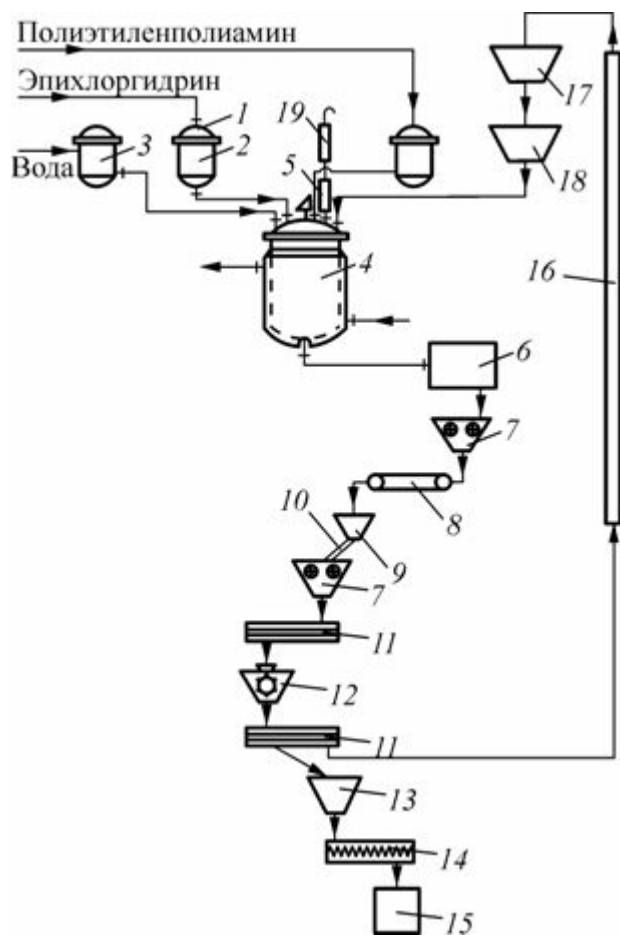
В смеситель 4 из мерника 1 подают метилметакрилат, а из мерника 2 — дивинилбензол. Предварительно смеситель продувают азотом с избыточным давлением 0,0686 МПа до содержания кислорода не более 5%. После загрузки мономеров вводят пероксид бензоила, предварительно растворенный в небольшом количестве дивинилбензола. Смесь перемешивают 30 мин и затем вводят из мерника 3 изооктан. Суспензионную среду готовят в аппарате 8.

Полимеризацию проводят в реакторе 5 при массовом соотношении суспензионной среды и смеси мономеров, равном 3 : 1. Температура суспензионной среды (водной фазы) перед загрузкой мономеров составляет 56–60 °С, продолжительность загрузки — 15 мин.

Для предотвращения слипания гранул образующегося полимера процесс суспензионной полимеризации проводят при постепенном повышении температуры.

Этим предотвращается также интенсивное испарение изооктана из реакционной смеси и обеспечиваются наиболее оптимальные условия для удержания его в пространственной сетке образующегося сшитого полимера. Нагрев до  $70 \pm 2$  °С осуществляется в течение 30–40 мин. При этой температуре реакционную смесь выдерживают 4 ч. Затем нагревают в течение 4 ч до 80 °С и выдерживают при этой температуре 2 ч. Далее температуру повышают до 95–100 °С и отгоняют изооктан через прямой холодильник 7 во флорентийский сосуд 9. Маточник удаляют из полимеризатора в нагреватель воды 10, а сополимер охлаждают до 60 °С, сортируют на роторном сите 11 и собирают в бункер 12. Омыление сополимера проводят, поступающим из мерника 17 25% NaOH в автоклаве 13. Процесс осуществляют при температуре 175–190 °С и давлении 1,96–2,94 МПа в течение 15–16 ч.

По окончании процесса пар маточника через редуктор поступают в холодильник 14 и собираются в сборнике 15. Полученный катионит отмывают от щелочи в колонне 16 водой. После промывки избыточную воду отсасывают и катионит расфасовывают.



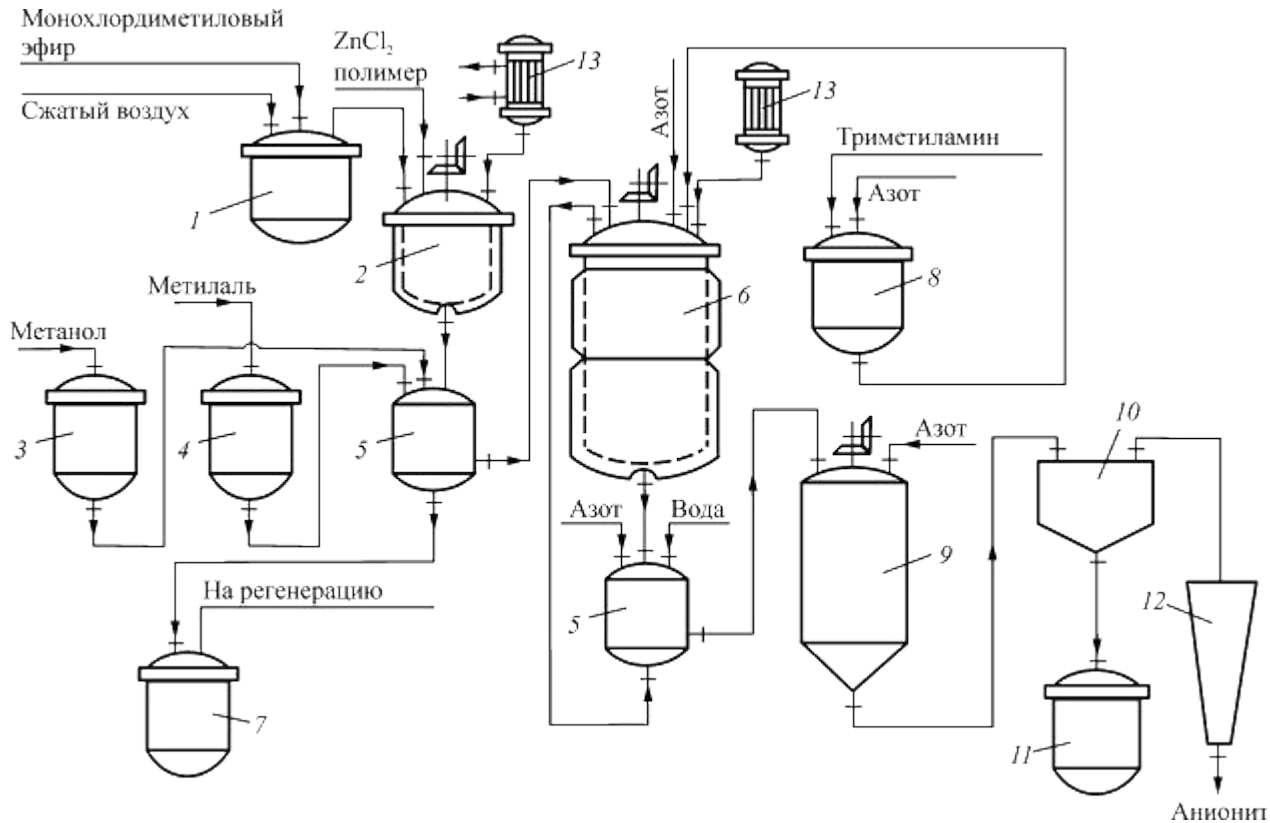
Реактор 4 заполняют рассчитанным количеством воды из мерника 3, затем из мерника 1 подают полиэтиленполиамин, а из мерника 2 постепенно загружают эпихлоргидрин. За 10 мин до окончания ввода эпихлоргидрина в реактор из бункера дозатора 19 загружают мелкую фракцию аммонита. Смесь выдерживают в реакторе в течение 6 ч при 60 °С.

После окончания процесса поликонденсации реакционная смесь самотеком поступает в камеру отверждения 6, где разливается на противни и выдерживается в течение 3 ч при 80–90 °С. Отвержденный полимер из противней опрокидывается поворотным механизмом на решетку и проталкивается через нее в бункер (на схеме не показан), из которого куски полимера поступают в первую валковую дробилку 7 для грубого дробления, а затем в ленточную сушилку 8.

Сушка производится при 100–110 °С в течение 67 ч. Высушенный анионит из бункера 9 сушилки подается во вторую валковую дробилку 7, а затем на первое вибрационное сито 11. После просеивания аммонит дополнительно измельчается в мельнице 12, просеивается на втором вибрационном сите 11, собирается в бункере 13 и шнековым питателем 14 подается в сборник готовой продукции 15. Крупную фракцию подвергают дополнительному дроблению, а мелкую через сборник 17 дозируют в реактор.

Схема производства слабоосновного анионита поликонденсационного типа:

- 1 — мерник полиэтиленполиамиона; 2 — мерник эпихлоргидрина; 3 — мерник воды; 4 — реактор; 5 — обратный холодильник; 6 — камера отверждения; 7 — валковые дробилки; 8 — ленточная сушилка; 9 — бункер сушилки; 10 — точка из бункера сушилки; 11 — вибрационные сита; 12 — мельница; 13 — бункер; 14 — шнековый питатель; 15 — сборник готовой продукции; 16 — элеватор для мелкой фракции; 17 — сборник мелкой фракции; 18 — бункер-дозатор мелкой фракции; 19 — огнепреградитель



В реактор хлорметилирования 2 из сборника 1 с помощью азота загружается монохлордиметилловый эфир. Затем при перемешивании в реактор загружают сополимер и хлористый цинк, являющийся катализатором процесса хлорметилирования. На 1 основную моль сополимера стирола с дивинилбензолом расходуют 3,3 моля монохлордиметилового эфира или 0,4 моля хлористого цинка. Процесс хлорметилирования проводят в течение 16 ч. По окончании процесса реакцию смесь охлаждают до 20–30 °С и передают на друк-фильтр 5.

Маточник поступает в сборник 7, а оттуда на регенерацию. Хлорметилированный сополимер подвергается пятикратной промывке метанолом и метилалем, подаваемыми из емкостей 3 и 4. Отмытый сополимер в виде пульпы в метилале передается в реактор аминирования 6. Аминирование сополимера проводят 20% раствором триметиламина, подаваемым из емкости 8. Продолжительность процесса при 38–42 °С и избыточном давлении 0,294 МПа составляет 4 ч. По окончании процесса аминирования реакцию массу охлаждают до 20–30 °С и сливают во второй друк-фильтр 5. Анионит многократно промывают деминерализованной водой до нейтральной реакции и перекачивают в виде пульпы в промежуточную емкость с мешалкой 9, а затем на нутч-фильтр 10. Из нутч-фильтра маточник поступает в вакуум-сборник 11, а анионит транспортируется в вакуум-бункер 12, откуда поступает на упаковку.

Схема производства сильноосновного анионита полимеризационного типа:

- 1 — сборник монохлордиметилового эфира; 2 — реактор хлорметилирования; 3 — емкость для метанола; 4 — емкость для метилала; 5 — друк-фильтры; 6 — реактор аминирования; 7 — сборник маточника; 8 — емкость для приготовления 20% триметиламина; 9 — промежуточная емкость с мешалкой; 10 — нутч-фильтр; 11 — вакуум-сборник маточника; 12 — вакуум-бункер для анионита; 13 — обратные холодильники



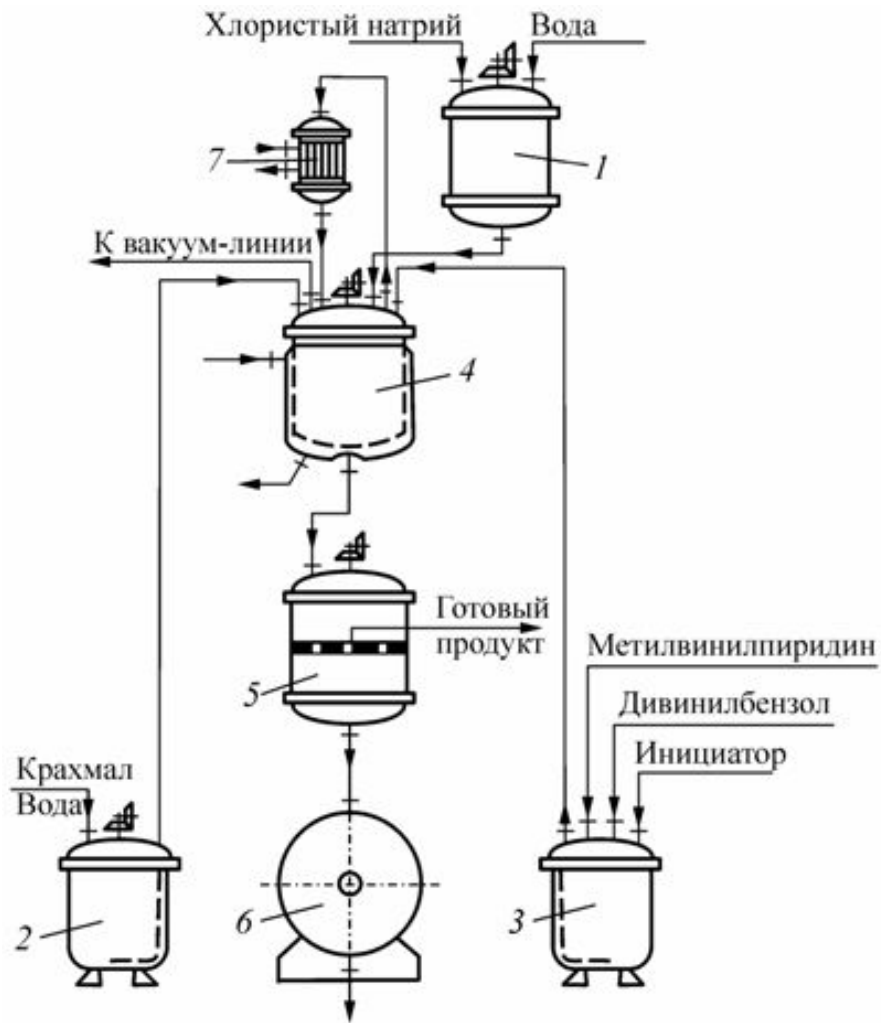


Схема производства слабоосновного анионита полимеризационного типа:

- 1 — аппарат для приготовления насыщенного раствора хлористого натрия;
- 2 — аппарат для приготовления смеси мономеров;
- 3 — аппарат для приготовления смеси мономеров и инициатора;
- 4 — реактор для полимеризации; 5 — друк-фильтр; 6 — сборник маточника;
- 7 — обратный осмос

В емкости **1** готовят насыщенный раствор хлористого натрия. Приготовленный раствор передают в реактор **4**, в который вакуумом засасывается 1% водный раствор крахмала, предварительно приготовленный в аппарате **2**. После смешения этих растворов в реактор из аппарата **3** вводят смесь мономеров, в которой растворен инициатор — динитрил азо-бис(изомасляной) кислоты. Сополимеризацию 2-метил-5-винилпиридина с дивинилбензолом проводят в течение 1 ч при постепенном повышении температуры от 60 до 100 °С. После завершения процесса реакцию смесь охлаждают до 20 °С и передают на друк-фильтр **5** для отделения сополимера от маточника, который собирается в емкости **6**. Влажный анионит из друк-фильтра поступает на упаковку.