

Г. А. МУСТАФИНА, И. Н. РЯБОВА, А. С. САТЫМБАЕВА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ СУЛЬФИРОВАНИЕ УГЛЯ

Органическая масса угля (ОМУ) благодаря своей полифункциональности и реакционной способности атома водорода ароматического ядра легко вступает в реакции электрофильного замещения и представляет собой удобный объект для химической модификации с целью придания ОМУ новых специфических свойств.

Анализ работ по получению сульфогрупп свидетельствует о том, что реакция сульфирования, в основном, осуществляется в присутствии концентрированной серной кислоты или 20-25% олеума. Оба метода требуют жестких условий проведения процессов (высокое давление и температура), а также использования химически агрессивных реагентов [1].

Известным способом получения сульфированных органических веществ является введение сульфогруппы в ароматическое ядро после предварительного окисления субстрата по реакции Пириа в присутствии сульфита натрия [2, 3]. В качестве окислителей используются пероксид натрия, бихромат калия, перманганат калия или кислород воздуха.

Целью данной работы явилось исследование процесса электрохимического окисления угля, сопровождающегося реакцией сульфирования ОМУ. В качестве сульфорирующего агента использован раствор сульфита натрия.

Экспериментальная часть

Для электрохимического сульфирования были взяты окисленные угли Шубаркольского месторождения (ШОУ), характеристики которых приведены в табл. 1.

Сульфирование проводили в электролитической ячейке с катионообменной диафрагмой МК-40. Анодом служил графитовый электрод ($S = 10 \text{ см}^2$),

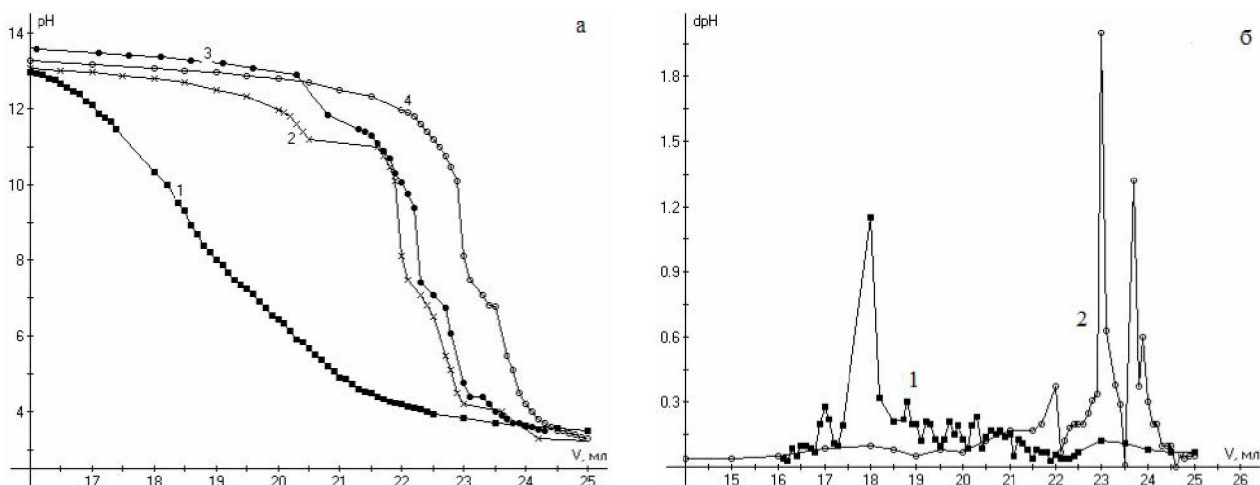
катодом - стальная фольга (нержавеющая сталь марки IX18H9T). Плотность тока варьировали от 0,05 до 0,2 А/см².

Навеску угля массой 10 г суспендировали в 250 мл водного раствора Na_2SO_3 и загружали в анодное пространство электролитической ячейки, катодом также являлся раствор Na_2SO_3 . Электрохимическое сульфирование проводили при температуре 60°C. По окончании опыта продукты, нерастворимые в анолите, отфильтровывали, осадок тщательно промывали дистиллированной водой до pH 7 и сушили при температуре на воздухе до постоянного веса. Продукты сульфирования, растворимые в анолите, высаживали 5% раствором HCl при pH 4-5, затем отфильтровывали, промывали 5% раствором HCl и сушили при 60°C для максимально возможного удаления HCl без дополнительного окисления продуктов.

ИК-спектры синтезированных соединений были сняты на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием. Содержание серы определяли методом Шенигера [4] и потенциометрическим титрованием на pH-метре pH-240, сумму кислых групп - кондуктометрически. По данным титрования строили дифференциальные кривые в координатах $\Delta\text{pH} - V$. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования состоит из двух (для исходного угля) или трех (для продуктов электрохимического сульфирования) участков: первый означает нейтрализацию избытка щелочи, второй участок - нейтрализацию карбоксильных групп, третий - нейтрализацию сульфогрупп [5]. Для количественного определения содержания сульфогрупп по графику (рис.) определяли объем кислоты, ушедшей на титрование раствора, по разнице между объемами для второго (V_2) и третьего пиков кривой (V_3). Количество

Таблица 1. Характеристика окисленных углей Шубаркольского месторождения

Уголь	W ^a , %	A ^a , %	C ^r , %	H ^r , %	N ^r , %	S ^r , %	O ^r , %	Na ^{daf} , %
ШОУ	24,7	18,34	58,20	3,55	1,20	0,62	36,43	65-90
	Химический состав золы, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
ШОУ	34,68	22,40	1,95	19,80	9,63	1,01	0,57	3,00



Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые потенциометрического титрования ($m_{\text{навески}} = 0,1 \text{ г}$, $C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ н.}$): а) 1 – уголь, 2, 3, 4 – сульфуголь при плотности тока 0,05, 0,1, 0,2 A/cm², б) 1 – уголь, 2 – сульфуголь (0,2 A/cm²)

сульфо-групп в составе продуктов электрохимического сульфирования рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{(V_3 - V_2) \cdot 0,1}{g}$$

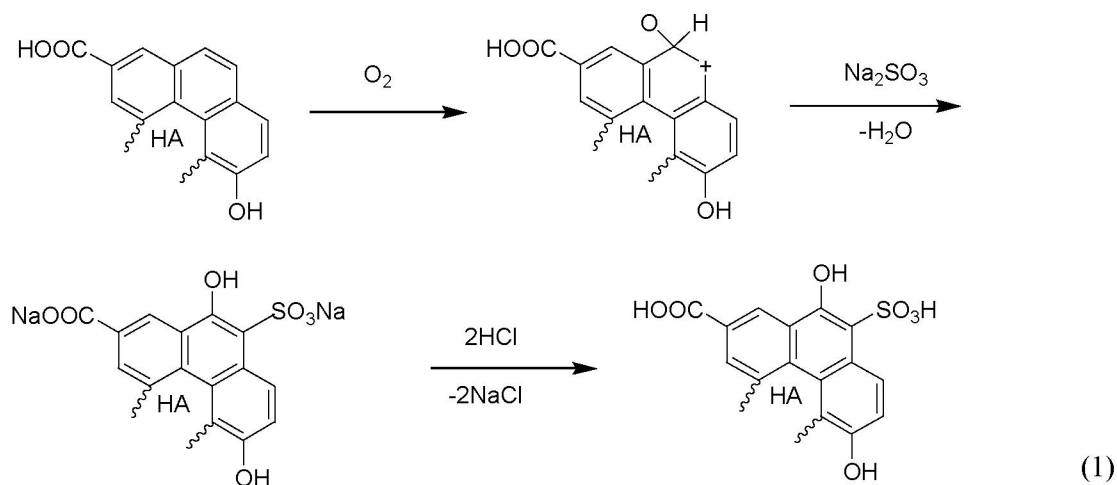
где X – количество сульфогрупп, мг-экв/г, V_3 и V_2 – объем 0,1 н. раствора HCl, мл, 0,1 – молярная концентрация эквивалента кислоты в растворе, г-экв/л, g – навеска образца, г.

Результаты и их обсуждение

В процессе электролиза в анодном пространстве образуется кислород, который окисляет аро-

матическую часть угля по уравнению (1). Промежуточными являются продукты, аналогичные антрахинону или 9,10-фенатренхинону, которые легко вступают в реакцию присоединения с сульфитом натрия [5].

В процессе электрохимического сульфирования происходит разделение окисленного угля на его составляющие, которые далее участвуют в химических процессах, происходящих в анодном пространстве. Таким образом, реакционная смесь состоит из сульфированной гуминовой кислоты (СГК) и сульфированного остаточного угля (СОУ), нерастворимого в реакционной среде (pH >8).



HA – фрагмент органической массы угля (humic acids).

Присутствие сульфогрупп в структуре ОМУ подтверждено методом элементного анализа и ИК-спектроскопии. В ИК – спектрах появляются дополнительные полосы поглощения в областях, которые соответствуют симметричным (1030 см^{-1}) и асимметричным (1180 см^{-1}) валентным колебаниям сульфогрупп.

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают зависимость функционального состава сульфогрупп от условий электрохимического сульфирования. За исследуемые параметры взяты продолжительность синтеза и концентрация анолита.

Таблица 2. Характеристики сульфопроизводных угля ($t = 60^\circ\text{C}$; $D = 0,1 \text{ A/cm}^2$)

Продукты сульфирования	τ , ч	Концентрация Na_2SO_3 , % масс.	$\Sigma\text{COOH}+\text{OH}$, мг-экв/г	S, %
СГК/СОУ	0,5	20	3,05/1,95	0,39/0,12
	1,0	20	3,12/2,12	0,64/0,24
	2,0	20	5,11/2,42	0,95/0,63
	2,5	20	4,75/2,15	0,74/0,38
СГК/СОУ	1,0	5	4,48/3,66	0,49/0,12
	1,0	10	3,24/2,16	0,53/0,19
	1,0	15	3,06/2,11	0,61/0,21
	1,0	25	3,07/2,18	0,55/0,19

В числителе приведены значения для сульфированной гуминовой кислоты (СГК), в знаменателе – для сульфированного остаточного угля (СОУ).

С увеличением продолжительности процесса наблюдается увеличение суммы кислых групп в продуктах сульфирования, что подтверждает протекание реакции по вышеприведенному механизму. Количество кислых групп возрастает как за счет новых фенольных гидроксильных групп, так и за счет сульфогрупп, введенных в структуру угольной массы. Отмечается также увеличение суммарного количества серы в синтезированных сульфогрупах.

Таким образом, основным фактором, способствующим присоединению сульфит-иона к ОМУ, является процесс окисления, который усиливает нуклеофильность ароматического фрагмента.

Первоначально был использован 20% водный раствор сульфита натрия как для уменьшения гидролиза самой соли, так и для предотвращения гидролитических процессов продуктов синтеза. С целью изучения влияния концентрации

анолита на характеристики сульфированных веществ было проведено электрохимическое сульфирование с 10% и 5% растворами Na_2SO_3 . С уменьшением концентрации раствора Na_2SO_3 до 5% в составе сульфопроизводных угля увеличивается количество кислых групп, как в сульфированной гуминовой кислоте, так и в сульфированном остаточном угле. Однако количество присоединенной серы в продуктах синтеза меньше, чем при 10%, 20% концентрациях анолита. В данных условиях, по-видимому, преобладают окислительно-гидролитические процессы.

На рис. приведены кривые потенциометрического титрования исходного угля и его производных при плотности тока 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 A/cm^2 . Подобные кривые титрования образцов получены и для различной концентрации электролита. Результаты исследования показали, что изменение плотности тока в процессе сульфирования также влияет на количество сульфогрупп в продуктах реакции. Для более точного установления экстремумов кривые были представлены в дифференциальной форме (рис., б). На кривых, принадлежащих продуктам электрохимического сульфирования, появляется третий пик, соответствующий новым группам в составе угольного вещества – сульфогруппам. Изменение количества кислоты, ушедшей на титрование этих групп, соответствует изменению количества сульфогрупп в веществах.

Из данных рис., а можно установить, как процесс электрохимического сульфирования влияет на кислотные свойства полученных веществ. Проведение сульфирования, независимо от условий процесса, увеличивает силу кислот: pK_a снижается на несколько единиц и равно $\approx 4,1 - 4,5$. Для углегуминовых кислот данного месторождения pK_a составляет 4,75 [9].

Как видно из табл. 3, содержание сульфогрупп в продуктах сульфирования угля увеличивается

Таблица 3. Зависимость степени сульфирования от плотности тока (время процесса 2 ч, температура 40°C , массовая доля Na_2SO_3 в растворе 10 %, $m_{\text{навески}} = 0,1 \text{ г}$)

Образец, №	Плотность тока D, A/cm^2	$n_{\text{сульфогрупп}}$, мг-экв/г
1	0.20	0.8
2	0.15	0.9
3	0.10	1.2
4	0.05	1.0

при снижении плотности тока. Это можно объяснить тем, что реакция сульфирования угля протекает в две стадии. Вначале происходит электрохимическая активация бензольного кольца, а затем замещение активного водорода на сульфогруппу. Возможно также замещение карбоксильной группы на сульфогруппу в результате реакции декарбонирования [6].

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Наибольшее количество сульфогрупп содержат продукты, образующиеся при плотности тока $0,10 \text{ A/cm}^2$ и концентрации Na_2SO_3 20%.
2. Изменение концентрации сульфита натрия и плотности тока дает возможность варьировать функциональный состав образующихся сульфогуминовых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гагарин С.Г., Головин Г.С., Смирнов Р.Н. Реакционная способность при сульфировании олеумом углей ряда метаморфизма // ХТТ. 1995. № 6. С. 20-28.
2. Moschopedis S., Speight J.G. Water-soluble derivatives of Athabasca asphaltenes // Fuel. 1970. V. 49, № 7. P. 34-40.
3. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. М.: Химия, 1969. 416 с.

4. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984. С. 57.

5. Кулеш Н.И., Максимов О.Б. Окислительно-восстановительные превращения хиноидных групп гуминовых кислот // ХТТ. 1976. № 1. С. 3-9.

6. Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимический синтез органических веществ. Л.: Химия, 1976.

7. Рябова И.Н., Аккулова З.Г., Жубанов Б.А. Ионобменные свойства модифицированных гуминовых кислот // Вестник НАН РК. 2003. №3. С. 49-53.

Резюме

Шұбаркөл кен көзінен табылған қарапайым көмірді электрохимиялық сульфирлеу үрдісі зерттелген. Егерде натрий сульфитінің концентрациясын және ток тығыздығын өзгертсе пайда болған сульфогумин қышқылдарының функционалды құрамын әртүрлі өзгертуге мүмкіншілік туады.

Summary

Research of electrochemical sulfuration of Shubarcol deposit ordinary coal is carried out. Change of concentration of sodium sulphite and density of a current enables to vary functional structure formed sulphohumic acids.

УДК 661.642+541.138

ТОО «Институт органического синтеза
и углехимии РК»

Поступила 15.08.07г.