

QO‘QON DAVLAT
PEDAGOGIKA INSTITUTI
ILMIY XABARLARI
(2025-yil 2-son)



TABIIY FANLAR
NATURAL SCIENCES

SANOAT CHIQINDISI HISOBLANGAN PIROLIZ MOYINING SULFOLASH JARAYONINI TADQIQ QILISH

Ergasheva Yulduzoy Olimovna

Angren Universiteti “Davolash” fakulteti “Umumdavolash ishi” kafedrasida katta
o‘qituvchisi. +998991310572

Beknazarov Hasan Soyibnazarovich

Angren Universiteti “Davolash” fakulteti “Umumdavolash ishi” kafedrasida mudiri
T.F.D., Professor

E-mail: hasanbeknazarov130@gmail.com

Annotatsiya Naftalinsulfokislotali formaldegid smolasi namlash, emulsiya hosil qilish va dispersiya qilish kabi yaxshi xususiyatlarga ega bo‘lgan dispersant hisoblanadi. U qoplamalar uchun dispersant, bo‘yoqlar uchun dispersant, sement uchun plastifikator va boshqa maqsadlarda keng qo‘llaniladi. Shu sababli, naftalinsulfokislotali formaldegid kondensatini sintez qilish va uning ekspluatatsion xususiyatlarini o‘rganish katta amaliy ahamiyatga ega. Ushbu tadqiqotda Piroliz moyi, sulfat kislota va formaldegiddan piroliz moyining sulfat kislotaga nisbati 1:1.2 ga bo‘lgan naftalinsulfokislotali formaldegid kondensati 160°C harorat oralig‘ida va kondensatsiya vaqti 6 soat davomida sintez qilindi. Mahsulotlardagi funksional guruhlarining xususiyatlari IQ-spektroskopiya usuli yordamida aniqlandi.

Tayanch iboralar: Suvni tuzsizlantirish, kationit, suvni yumshatish, Piroliz moyi, Sulfolash, Polikondensatsiya, Ion almashinadigan qatron, Kation almashish qobiliyati, kationit regeneratsiyasi, kislotalilik.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ ПИРОЛИЗНОГО МАСЛА, ЯВЛЯЮЩЕГОСЯ ПРОМЫШЛЕННЫМ ОТХОДОМ

Аннотация Нафталинсульфокислотная формальдегидная смола считается диспергирующим агентом с хорошими свойствами, такими как смачивание, эмульгирование и диспергирование. Он широко используется в качестве диспергирующего агента для покрытий, диспергирующего агента для красок, пластификатора для цемента и других целей. Поэтому синтез нафталинсульфокислотного формальдегидного конденсата и изучение его эксплуатационных свойств имеет большое практическое значение. В данном исследовании из пиrolизного масла, серной кислоты и формальдегида был синтезирован нафталинсульфокислотный формальдегидный конденсат с соотношением пиrolизного масла к серной кислоте 1:1.2 в диапазоне температур 160°C и временем конденсации 6

часов. Свойства функциональных групп в продуктах определяли методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: Обессоливание воды, катионит, умягчение воды, Пиролизное масло, Сульфирование, Поликонденсация, Ионообменная смола, Катионообменная способность, регенерация катионита, кислотность.

INVESTIGATION OF THE SULFONATION PROCESS OF PYROLYSIS OIL, AN INDUSTRIAL WASTE PRODUCT

Abstract Naphthalenesulfonic acid formaldehyde resin is considered a dispersing agent with good properties such as wetting, emulsifying, and dispersing. It is widely used as a dispersing agent for coatings, a dispersing agent for paints, a plasticizer for cement, and for other purposes. Therefore, the synthesis of formaldehyde condensate based on naphthalenesulfonic acid and the study of its operational properties are of great practical importance. In this study, naphthalenesulfonic formaldehyde condensate was synthesized from pyrolysis oil, sulfuric acid, and formaldehyde, with a ratio of pyrolysis oil to sulfuric acid of 1:1.2 in a temperature range of 160°C and a condensation time of 6 hours. The properties of the functional groups in the products were determined by IR spectroscopy.

Keywords: Water desalination, cationite, water softening, pyrolysis oil, sulfonation, polycondensation, ion-exchange resin, cation exchange capacity, cationite regeneration, acidity.

Kirish. Hozirgi vaqtda kimyo sanoatini mahalliy xomashyolardan samarali foydalangan holda yarim tayyor mahsulotlar, jumladan, organik sintez va nanotexnologiyalar ishlab chiqarish orqali xomashyodan tayyor mahsulotga o'tish jarayonlari amalga oshirilmoqda. Suvlarni chuchuklashtirish, tozalash va konditsiyalash jarayonlari ko'pincha ularni yumshatish ion almashinuv jarayonlari bilan bog'liq bo'ladi. Bu jarayonlar aylanma sovutish tizimlari uchun suvni barqarorlashtiruvchi tayyorlashda yoki teskari osmos usuli bilan suvni chuchuklashtirishdan oldin qo'llaniladi. Shuningdek, ion almashinuvi elektrolizdan oldin tuz eritmalarini qattqlik ionlaridan tozalashda sulfatkationit birikmalaridan keng qo'llaniladi. Yumshatishning reagentli usullari doimo cho'kindi hosil bo'lishi va ajralib chiqishi bilan kuzatiladi, bu esa texnologiyani sezilarli darajada murakkablashtiradi va past samaradorlik bilan tavsiflanadi. Boshqa tomondan, suvni ion almashinuvi orqali tuzsizlantirish samaradorligi uning minerallik darajasiga bog'liq. Bunday holatlarda minerallashtirishgan suvlarni tozalash uchun ion almashinuvini qo'llash muammoli hisoblanadi. Shu sababli, minerallashtirishgan suvlarni ion almashinuvi orqali yumshatish shartlarini aniqlash dolzarb masala hisoblanadi.

Suvni chuchuklashtirish texnologiyalarida bosim yuzasi farqi bilan ishlaydigan membranani ajratish va filtrlash va nanofiltratsiya usullari tobora ko'proq qo'llanilmoqda [1]. Bu usullar oqova suvlarni tozalashda ham keng qo'llaniladi [2]. Bu usullarning kamchiligi qimmatbaho yarim o'tkazuvchan membranalardan foydalanishdir. Bu esa, membranalarda cho'kindi paydo bo'lishining oldini olish uchun suvni oldindan yuqori samaradorlik bilan

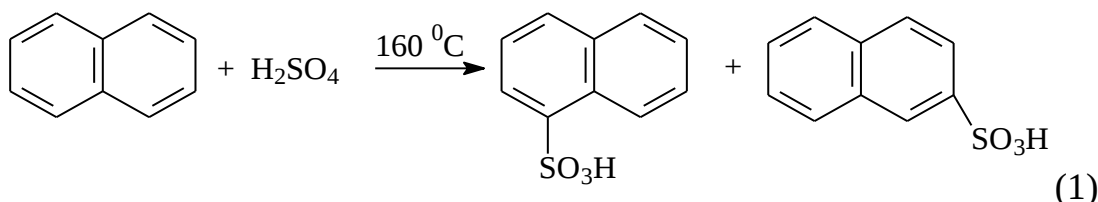
tozalashni talab etadi. Tadqiqot ishida ko‘rsatilishicha, baromembranali jarayonlardan oldin suvni samarasiz mexanik tozalash membranalarining unumdorligini pasaytiradi va ularning selektivligini yomonlashtiradi[3]. Suvni samarali mexanik tozalashdan tashqari, membrana yuzasida kalsiy sulfat va karbonatning cho‘kmalarini oldini olish zarur. Bu ehtimoldan yiroq emas, chunki dengiz suvida sulfatlar miqdori 35 mg-ekv/dm^3 gacha yetishi va qattiqligi $40\text{-}60 \text{ mg-ekv/dm}^3$ ni tashkil etishini inobatga olsak, bu juda muhim masaladir. Cho‘kindi hosil bo‘lishiga nisbatan suvni barqarorlashtirishning eng oddiy usuli-bu antiskalantlardan foydalanishdir [4]. Biroq, teskari osmos usuli bilan suvni chuchuklashtirishda ajralib chiqadigan zaharli va ko‘p miqdordagi konsentratlar tufayli, chiqindilarni qayta ishlash muammosi ancha murakkablashib ketadi. Poliakril kislotalari va ularning hosilalari asosidagi antiskalyantlar kamroq zaharli hisoblanadi, biroq ularning yuqori narxi tufayli suvni tozalash xarajatlari sezilarli darajada ortib ketadi [5]. Suvni reagent yordamida yumshatishda suvni dastlabki tozalash texnologiyasi sezilarli darajada murakkablashib ketadi [6-7]. Bundan tashqari, suvning pH qiymati ancha yuqori. Sulfatlarni olib tashlash orqali suvni barqarorlashtirish qimmatbaho alyuminiy koagulyantlaridan foydalanishni talab etadi va katta hajmdagi cho‘kindilar hosil bo‘lishiga olib keladi [8]. Bu esa suvni tindirishni murakkablashtiradi. Suv tayyorlashni barqarorlashtirish uchun ion almashinuvini qo‘llash tuzlar miqdori nisbatan past bo‘lgandagina mumkin [9]. Natriy xloridning yuqori konsentratsiyalarida qattiqlik ionlarining desorbsiya jarayonlari sorbsiya jarayonlaridan ustun keladi, bu esa kuchli kislotali kationitlarda suvni yumshatish samaradorligini keskin pasaytiradi. Kuchli minerallasgan suvdagi organik va noorganik ionlar uchun ham og‘ir metall ionlari va qattiqlik ionlariga nisbatan past sig‘im xos [10]. Suvni dastlabki ishlov berishda kislotali shakldagi kuchsiz kislotali kationitlardan foydalanish, suvni yumshatish samaradorligi past bo‘lsa-da, samarali dekarbonizatsiyani ta‘minlaydi [11]. Suvning ishqoriyligi past va minerallasuv darajasi yuqori bo‘lgan hollarda kuchsiz kislotali kationitlarni kislotali shaklda qo‘llash suvning samarali yumshatilishini ta‘minlay olmaydi [12]. Umuman olganda, suvni tayyorlashda ion almashinuvi keng qo‘llanilishiga qaramasdan, sho‘rlangan tabiiy va oqova suvlarni barqarorlashtirish uchun bu usuldan foydalanish samarali emas[13]. Suvni yumshatishda kuchsiz kislotali kationitlarni qo‘llashning asosiy kamchiliklaridan biri ularning qayta tiklanish samaradorligining nihoyatda pastligidir [14]. Biroq, aynan shu sababli, ularni tarkibida natriy ionlari yuqori miqdorda bo‘lgan sho‘r suvlarni yumshatishda qo‘llash maqsadga muvofiq hisoblanadi.

Methodologiya.

Sulfokationitli ion almashinadigan smolani sintez qilish uchun quyidagi jarayonlar amalga oshiriladi:

Piroliz moyini 160°C da 4 soat davomida konsentrlangan sulfat kislota (molyar nisbati 1:1.2) bilan sulfonlashtirildi, natijada to‘q-qora sulfomassa hosil bo‘ldi; Hosil bo‘lgan sulfomassani distillangan suv bilan suyultiriladi va 38% formaldegid (naftalin va formaldegidning dastlabki molyar nisbati 1:2) bilan $110\text{-}120^{\circ}\text{C}$ da polikondensatsiya qilindi.

Naftalinsulfokislota sintezi. Piroliz moyini konsentrlangan H_2SO_4 bilan β -naftalinsulfokislota sulfonlanadi. Bunda piroliz moyini $70^\circ C$ da sulfat kislota bilan aralashtiriladi va 1 soat qaynatiladi. 1-tenglamaga muvofiq konversiyaga to‘liq erishish uchun sulfonlanish jarayonida hosil bo‘lgan reaksiya suvi azeotropik usulda distillanadi. Reaksiya jaroyinida β -naftalinsulfokislota bilan bir qatorda naftalin qo‘sh halqali naftalin-di-sulfokislotalar yoki di-naftilsulfonatlar ham paydo bo‘lishi mumkin.

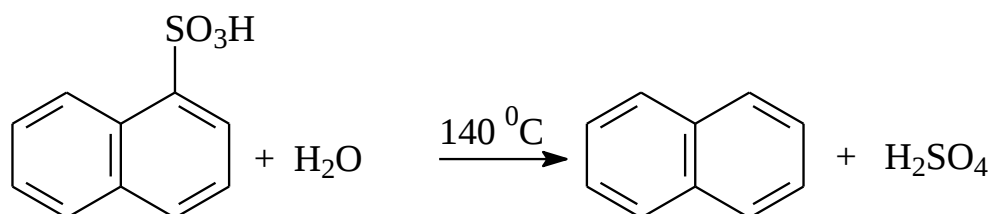


Sulfolash reaksiya

Organik molekullarga sulfoguruh ($-SO_3H$) kiritish reaksiyasi sulfolash deb ataladi. Naftalinni sulfolash elektrofil o‘rin almashinish reaksiyasidir. Bunda past haroratda naftalinni sulfolash kinetik nazorat reaksiyasi hisoblanib, sulfoguruhning α -holatga kirishiga yordam beradi; yuqori haroratda esa termodinamik nazorat reaksiyasi sulfoguruhning β -holatga kirishiga imkon yaratadi. α -Naftalinsulfokislota beqaror bo‘lib, uning fazoviy joylashuvi juda murakkab, bu esa kondensatsiya reaksiyasi uchun noqulaydir. β -Naftalinsulfokislota esa barqaror, kichik fazoviy to‘siqqa ega va kondensatsiya reaksiyasi uchun qulay hisoblanadi. Shu sababli, kondensatsiyalashdan oldin α -naftalinsulfokislota yo‘qotish lozim. Reaksiya tenglamasi (1).

Gidroliz reaksiyasi

Sulfolash jarayonida α -naftalinsulfokislota bir qismi muqarrar ravishda hosil bo‘ladi, bu esa kondensatsiya reaksiyasiga to‘sqinlik qiladi. Shu sababli, α -holatdagi sulfoguruhni gidroliz orqali yo‘qotish mumkin, ya‘ni munosib haroratda gidroliz reaksiyasini o‘tkazish lozim. Odatda, $120^\circ C$ dan yuqori haroratda β -naftalinsulfokislota barqaror qoladi, α -naftalinsulfokislota esa osonlik bilan parchalanadi. Reaksiya tenglamasi (2)

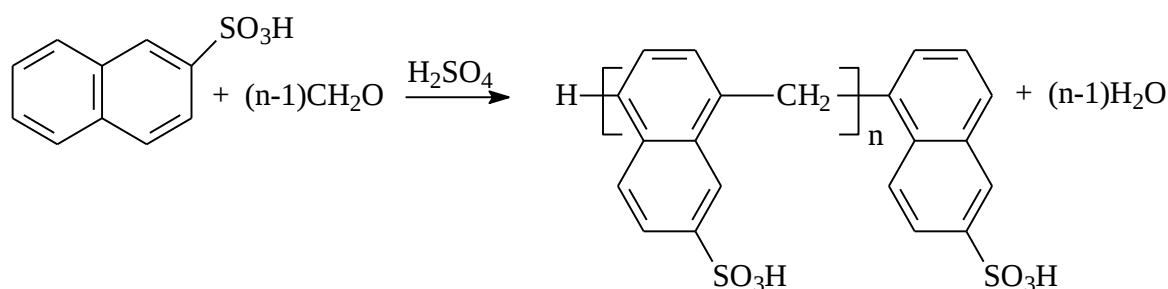


(2)

Kondensatsiya reaksiyasi

Umuman olganda, quyi molekulyar birikmalarning o‘zaro ta’sirlashib, polimerlar hosil qilishi va bir vaqtning o‘zida kichik molekullarni chiqarish reaksiyasi polikondensatsiya reaksiyasi deb ataladi, uning mahsuloti esa polikondensat deyiladi. Kondensatsion

polimerlanish jarayonida turli xil quyi molekulyar polimerlar asta-sekin birlashib, polimer birikmalar sintez qilinadi. β -naftalinsulfokislota bilan reaksiya tenglamasi quyidagicha ko‘rinishga ega:



(3)

Tadqiqotlarimizda piroliz moyi, sulfat kislota yordamida Sulfokationni olishda mahsulot unumiga haroratning, vaqtning va moddalarning mol nisbatlarining ta’siri o‘rganilgan. Olingan natijalar qo‘yidagi 1–jadvalda keltirilgan.

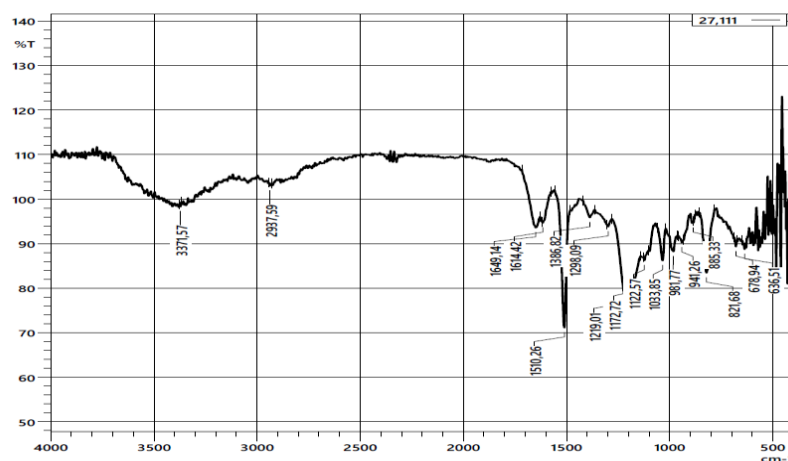
1.-jadval.

Mahsulot unumiga moddalar mol nisbatlari va vaqtning ta’siri

№	Mol nisbatlari	Vaqt, soat	Unum, %
11	1:0,5:1	3	49,4
12	1:0,8:1		65,8
13	1:1,2:0,8		72,5
14	1:1,3:0,5		78,7
15	1:1,5:1		79,8

1–jadvalda keltirib o‘tilgan natijalar asosida Sulfokation chiqish unumiga turli xil omillarning:vaqtning va dastlabki olingan moddalar mol nisbatlarining ta’sirini ifodalaydi. 1-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, boshqalar bilan taqqoslaganda piroliz moyi, sulfat kislota eng yuqori nisbati 1:1,5:1 hosil bo‘lganida olinadi, ammo hosil bo‘lgan mahsulot tarkibida di-naftilsulfonatlar hosilasi mavjud. Shuning uchun mono-, di- va boshqalarning plastifikatsiyalovchi ta’sirini o‘rganishda ko‘p atomli spirtlarning hosilalari alohida ahamiyatga ega. Olingan natijalardan ko‘rinib turibdiki, piroliz moyi, sulfat kislota va formaldegidning mol nisbatlari 1:1,5:1 va jarayon 3 soat davom etganda olingan Sulfokationni chiqish unumi eng yuqori ekanligi ma’lum bo‘ldi.

Natiya va tahlil. Sintez qilingan mahsulotning ozgina miqdori agatli hovonchada maydalandi. Naftalinsulfokislota bilan formaldegid bilan kondensati qattiq namunalarni infraqizil tahlil qilishning standart usuli bo‘yicha tayyorlandi.



1-rasm. Naftalinsulfokislota formaldegid kondensatining IQ-spektrogrammasi.

2-jadval

IQ-spektrning tahlili

Tebranish chastotasi / sm^{-1}	Guruhlar	Vibratsiyali shakl
3371.57	-OH	cho'zilgan tebranish
2937.59	C-H	cho'zilgan tebranish
1386.56-981.77	-SO ₃ H	
941.26	-CH ₂ -	cho'zilgan tebranish
885.33	-H	Naftalin halqasida H

Naftalinsulfokislotali formaldegid kondensatining sinteziga asosan piroliz moyi va formaldegidning nisbati, reaksiya harorati hamda reaksiya davomiyligi ta'sir ko'rsatadi. Formaldegid miqdori kondensatsiya mahsulotlariga ta'sir ko'rsatadi. Nisbat juda past bo'lganda, formaldegidning qisman bug'lanishi reaksiyaning to'liq amalga oshmasligiga sabab bo'ladi. Nisbat haddan tashqari yuqori bo'lsa, ikkilamchi reaksiyalarga moyillik paydo bo'ladi. Bunday sharoitda yuqori molekulyar massali formaldegid kondensatlarini sintez qilish imkonsiz hisoblanadi. Piroliz moyini sulfolash qaytar reaksiya bo'lib, uning mahsulotlari tashqi sharoitlarga bog'liq. Past haroratda 110°C asosiy mahsulot α -naftalinsulfokislota hosil bo'ladi, yuqori haroratda 160°C esa xuddi shu reaksiya aralashmadan asosan β -naftalinsulfokislota paydo bo'ladi. Shuning uchun β -naftalinsulfokislota olish uchun sulfolash haroratini 160°C atrofida saqlab turish zarur. Formaldegidning qaynash harorati past va u oson bug'lanadi, shu sababli kondensatsiya haroratini 110°C darajasida ushlab turish lozim. Sulfolash reaksiyasi uzoq vaqt bo'lsa, sulfolash ehtimolligi ortadi; vaqt qisqa bo'lsa, sulfolash reaksiyasi to'liq amalga oshmaydi va β -naftalinsulfokislota kam hosil bo'ladi. Sulfolash vaqtini 3 soat davomida, kondensatsiya vaqtini esa taxminan 6 soat mobaynida saqlab turish lozim.

Xulosa

Piroliz moyini konsentrlangan sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishib, yuqori haroratda naftalinsulfokislota hosil qiladi. Reaksiya juda shiddatli kechadi va haroratni nazorat qilish qiyin bo'ladi. Bunda qo'shimcha reaksiyalar ham yuz beradi. Polisulfirlash mahsulotlari va

sulfonatlar paydo bo‘lishi mumkin, bu esa maqsadli mahsulotning tozaligiga ta’sir ko‘rsatadi. Naftalinsulfokislolaning formaldegid bilan kondensatsiyasida tizimning kislotaliligi kondensatsiya darajasiga sezilarli ta’sir ko‘rsatadi. Sulfat kislota miqdori kam bo‘lganda sulfolash reaksiyasi uchun yaxshi natija bermaydi. Yuqori kislotalilik esa portlovchi polimerlanishni osonlik bilan keltirib chiqarishi mumkin, yuqori qovushqoqlik hosil bo‘lishiga olib keladi va suvda eruvchanligi pasayadi. Naftalinsulfokislota va formaldegidning kondensatsion mahsulotini sintez qilish uchun naftalin kislolaning 1:2 nisbatidan foydalanilish tavsiya etiladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

- 1.Greenlee, L. F. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today’s challenges [Text] / L. F. Greenlee, D. F. Lawler, B. D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin // Water Research. – 2009. – Vol. 43, Issue 9. – P. 2317–2348. doi: 10.1016/j.watres.2009.03.010
- 2.Shherbatjuk, M. Desalting of mineralized mine water using reverse osmosis method [Text] / M. Shherbatjuk, V. L’vov, A. Serdjuk // Bulletin of Donetsk National University. Natural Sciences. – 2009. – Issue 1. – P. 430–435.
- 3.Trus, I. The impact of mechanical pretreatment on the efficiency of reverse osmosis water desalination [Text] / I. Trus, M. Gomelja, V. Radovenchik // Herald of East Ukrainian National University named after Vladimir Dal. – 2013. – Issue 9 (198). – P. 197–202.
- 4.Greenlee, L. F. The effect of antiscalant addition on calcium carbonate precipitation for a simplified synthetic brackish water reverse osmosis concentrate [Text] / L. F. Greenlee, F. Testa, D. F. Lawler, B. D. Freeman, P. Moulin // Water research. – 2010. – Vol. 44, Issue 9. – P. 2957–2969. doi: 10.1016/j.watres. 2010.02.024
- 5.Li, H.-Y. Inhibition of calcium and magnesium-containing scale by a new antiscalant polymer in laboratory tests and a field trial [Text] / H.-Y. Li, W. Ma, L. Wang, R. Liu, L.-S. Wei, Q. Wang // Desalination. – 2006. – Vol. 196, Issue 1-3. – P. 237–247.doi: 10.1016/j.desal.2005.11.024
- 6.Makarenko, I. The use of sodium hydroxoaluminate during conditioning of water for cooling systems in industry and energy [Text] /I. Makarenko, T. Shabliij, T. Krysenko // Chemistry and water technology. – 2009. – Vol. 31, Issue 5. – P. 542–551.
- 7.Ismoilov F. S., Karimov M. U. Superplastifikatorlarning murakkab kimyoviy qo‘shimchalari bo‘lgan sement kompozitsiyalarining fizik-mexanik xususiyatlari //Theoretical aspects in the formation of pedagogical sciences. – 2023. – T. 2. – №. 7. – C. 12-16.
- 8.Feng, D. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange [Text] / D. Feng, C. Aldrich, H. Tan //Minerals Engineering. – 2000. – Vol. 13, Issue 6. – P. 623–642. doi: 10.1016/s0892-6875(00)00045-5
- 9.Talhi, F. Research preconditioning water methods with high hardness for the membrane conditioning [Text] / F. Talhi, N. Makarova, I. Astrelin, N. Tolstopalova // Herald of NTUU “KPI”. – 2008. – Issue 4. – P. 127–131.

10.Vaaramaa, K. Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange [Text] / K. Vaaramaa, J. Lehto // Desalination. – 2003. – Vol. 155, Issue 2. – P. 157–170. doi: 10.1016/s0011-9164(03)00293-5

11.Makarenko, I. Usecation exchanger Dowex Mac-3 in asidic form at stabilization processing of water [Text] / I. Makarenko, O. Glushko, V. Risuhin, V. Malin // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2012. – Vol. 3, Issue 6 (57). – P. 16–20. – Available at: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/4034/3699>

12.Makarenko, I. Stabilizing treatment of seawater during it desalination by reverse osmosis [Text] / I. Makarenko // Ecology and Industry. – 2014. – Issue 4. – P. 60–65.

13.Alexandratos, S. D. Ion-exchange resins: a retrospective from industrial and engineering chemistry research [Text] / S. D. Alexandratos // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009 – Vol. 48, Issue 1. – P. 388–398. doi: 10.1021/ie801242v

14.Gomelja, N. Water conditioning for resource saving systems of water consumption [Text] / N. Gomelja, T. Shabliij, Ju. Nosacheva // Eco-technologies and Resource Saving. – 2004. – Issue 4. – P. 55–58.

15.Risuhin V.The influence of the concentration of sulfuric acid and cation resin form of Dowex MAC-3 on the efficiency of its regeneration [Text] / V. Risuhin, O. Glushko, I. Makarenko // Herald of NTU “KhPI”. – 2012. – Issue 34. – P. 137–145.

16.Goltvjanickaja, E. Evaluating the efficiency of weak acid cation exchanger Dowex MAC-3 in the cationic water softening [Text] / E. Goltvjanickaja, T. Shabliij, N. Gomelja, S. Stavskaja // Herald of NTUU “KPI”. Chemical engineering, environment and resource conservation. – 2011. – Issue 2 (8). – P. 87–92.