

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

УДК 541.183.12

ЮЛДАШЕВ АЛИШЕР АЛИМДЖАНОВИЧ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНООБМЕННОГО ПОЛИМЕРА  
ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОАО «МАКСАМ-ЧИРЧИК»**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра по специальности  
5A850101- Защита окружающей среды (по отраслям)

Научный руководитель:

доц Турсунов Т.Т.

Работа рассмотрена и допущена

к защите на заседании кафедры

«Промышленная экология»

Протокол №\_\_ «\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедры

доц. Турсунов Т.Т.

Начальник отдела магистратуры

доц. Мухамедов К.Г.

Ташкент-2013

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....</b>	<b>8</b>
1.1 Синтез и исследование сульфокатионитов .....	8
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>32</b>
2.1 Исходные вещества и методика синтеза сульфокатионита .....	32
2.2. Методика получения сульфокатионита .....	33
2.3. Методы исследования свойств полученного сульфокатионита .....	33
<b>ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ.....</b>	<b>40</b>
3.1. Исследование структуры сульфокатионита .....	40
3.2. Обменная емкость .....	43
3.3. Динамическая обменная емкость .....	46
3.4. Изучение кинетических свойств полученного сульфокатионита .....	49
3.5. Изучение термостойкости полученного сульфокатионита .....	52
3.6. Химическая устойчивость полученного сульфокатионита .....	55
3.7 Механическая прочность полученного катионита .....	56
3.8. Исследование возможностей применения сульфокатионита в процессах очистки сточных вод .....	57
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>60</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР .....</b>	<b>61</b>
<b>СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ .....</b>	<b>72</b>

## ВВЕДЕНИЕ

В докладе Президент Республики Узбекистан Ислам Каримов было отмечено, что в результате последовательной реализации общепризнанной в мире собственной «узбекской модели» развития и приоритетных направлений принятой Концепции дальнейшего углубления демократических реформ и формирования гражданского общества в стране, несмотря на продолжающиеся кризисные явления в мировой экономике, обеспечены устойчивость высоких темпов роста и макроэкономическая сбалансированность экономики страны. Особо подчеркивалось, что эффективность реформ и принимаемых в республике антикризисных мер высоко оцениваются авторитетными международными финансовыми и экономическими институтами, в числе которых Международный валютный фонд, Всемирный банк, Азиатский банк развития. Так, например, в заявлении миссии Международного валютного фонда, посетившей нашу страну в ноябре 2011 года, отмечено, что Узбекистан добился динамичного роста и хорошо справляется с глобальным финансовым кризисом, а также дан позитивный прогноз о сохранении высоких темпов экономического роста в среднесрочной перспективе.

По итогам 2011 года прирост валового внутреннего продукта страны составил 8,3 процента, объемов производства промышленной продукции — 6,3 процента, сельского хозяйства — 6,6 процента, платных услуг населению — 16,1 процента. Государственный бюджет исполнен с профицитом в размере 0,4 процента к ВВП. Уровень инфляции не превысил установленный прогнозный показатель. Целенаправленная работа по реализации в полной мере конкурентных преимуществ отечественных предприятий-экспортеров, диверсификации структуры экспорта и активному освоению новых внешних рынков сбыта обеспечила в 2011 году прирост объемов экспорта на 15,4 процента, значительный размер положительного сальдо внешнеторгового баланса и рост

золотовалютных резервов страны. Продолжение реализации комплексных мер по дальнейшему углублению реформирования финансово-банковской системы и повышению ее финансовой устойчивости обеспечивает сохранение высокого уровня достаточности капитала банковской системы республики и расширение масштабов кредитования. В отчетном году активы банков возросли на 32,4 процента. Прогноз стабильного и позитивного развития коммерческих банков Узбекистана также подтверждается ведущими международными рейтинговыми агентствами. Осуществление активной инвестиционной политики и реализация приоритетных инвестиционных проектов по модернизации, техническому и технологическому перевооружению важнейших отраслей экономики, развитию транспортных и инфраструктурных коммуникаций позволили увеличить объем освоенных капитальных вложений на 11,2 процента. Введены 1 006 новых производственных мощностей, завершена реализация 144 крупных инвестиционных проектов [1].

**Актуальность работы.** На сегодняшний день ионообменные полимеры, благодаря своим ценным свойствам, нашли широкое применение в гидрометаллургии, водоподготовке, при очистке различных производственных и сбросных вод химических производств. Во многих регионах Узбекистана, особенно в Каракалпакстане, вода отличается повышенной жесткостью – 10-12 мг-экв/л – при норме 2.5-7 мг-экв/л. Кроме этого, ионообменное разделение ионов некоторых металлов, таких как молибден-рений и др. является актуальной проблемой гидрометаллургических производств. Ежегодная потребность отраслей народного хозяйства Узбекистана в ионообменных полимерах составляет около пятнадцати тысяч тонн. В настоящее время используемые ионообменные полимеры ввозятся в Узбекистан из стран СНГ, а это значительно сказывается на стоимости выпускаемой продукции. В этой связи возникает целесообразность создания производства ионообменников применительно к местным сырьевым ресурсам. Основной возможностью

решения данной проблемы по созданию конкурентоспособной продукции является разработка новых или модификация существующих технологий получения ионообменных полимеров. Однако разработка новых технологий невозможно без применения современного методологического подхода к вопросам использования доступных исходных ресурсов и вторичных продуктов производств. Рациональное использование доступных веществ и вторичных материальных ресурсов позволит организовать производство ионообменных полимеров, решить вопросы их сырьевой базы и тем самым, обеспечить ритмичность работы предприятий используемых их.

Для создания производства ионообменных полимеров в Узбекистане имеется реальная сырьевая база – химическая, сельскохозяйственная, хлопкоочистительная и другие промышленности. Имеются доступные продукты, которых являются доступными, в частности предприятия ОАО «Навоиазот», ОАО «Максам-Чирчик», хлопкоочистительные заводы и др. Вышеуказанные промышленности Республики относятся к потенциальным источникам образования многотоннажных продуктов, являющихся перспективным сырьем для создания производств получения ионообменных полимеров с хорошими показателями эксплуатационных свойств. Кроме этого, переработка вышеуказанного сырья в полезные продукты производства имеет наряду с экономической целесообразностью представляет экологическую необходимость для организации эффективных малоотходных технологий. Следовательно, вопросы переработки вторичных продуктов указанных производств предопределила цели и задачи данной работы. В свете сказанного большой интерес представляют полимеры на основе производных фурана, для производства которых в Узбекистане имеются огромные запасы растительного сырья, в том числе, многотоннажные отходы хлопкоочистительной промышленности, которые благодаря всестороннему развитию сельского хозяйства и химической промышленности в республике ежегодно

возобновляются в возрастающем количестве. Это сырье является одним из источников получения ряда химических соединений, в том числе фурфурола и его производных. Высокая полифункциональность фурфурола обусловила его использование для получения полимеров, обладающих универсальной химической стойкостью и повышенной тепло- и термостойкостью. Нами впервые получена и исследована новый сульфокатионит с заранее заданными свойствами оценена его основные сорбционные и физико-химические свойства для изыскания конкретных областей практического применения. Обоснованность и перспективность выбора фурфурола в качестве сырьевого источника для создания ионообменных полимеров обусловлено наличием в его составе гетероциклических группировок, необходимых для получения ионитов с заранее заданными свойствами, а именно, с термо-химостойкостью и механической прочностью.

**Степень изученности проблемы.** Значимость рассматриваемой проблемы и её отношение к вопросам экологии обусловили интенсивное развитие направления создания ионообменных материалов, их широкого применения в практике. В данной работе впервые на основе дифенилоксида и фурфурола с последующим сульфированием полученного полимера синтезирован монофункциональный сульфокатионит. Детально разработан способ получения данного сульфокатионита, исследованы основные его свойства.

**Цель и задачи исследования.** Целью работы является получение, изучение свойств и применение поликонденсационных ионообменных полимеров с заданными свойствами на основе производных фурфурола. В соответствии с целью задачами исследования являлись:

- поликонденсацией дифенилоксида и фурфуролом с последующим сульфированием для получения монофункционального сульфокатионита;

- исследование термо-химостойкости полученного сульфокатионита, сорбционной способности испытуемого сульфокатионита к ионам тяжелых металлов.

**Объект и предмет исследования.** Предметом исследования служило:

- получение монофункционального сульфокатионита сульфирования полимера на основе дифенилоксида и фурфурола, обладающего достаточно высокой обменной емкостью к ионам натрия, кальция, магния, меди и др. при достаточно высокой его термо-химостойкости и механической прочности. Применение полученного сульфокатионита в теплоэнергетике, водоподготовке и во многих предприятиях в процессах умягчения различных вод.

**Методы исследования.** Химические методы анализа, йодометрия, трилонометрия, определение содержания фурфурола, алкалометрическое титрование; физико-химические методы – ИК-спектроскопия, фотоэлектроколориметрия, потенциометрическое титрование, термогравиметрия и др.

**Основные положения, выносимые на защиту.** На защиту выносятся:

- получение и исследование нового монофункционального сульфокатионита путем поликонденсации дифенилоксида и фурфурола с последующим сульфированием;

- с целью изыскания конкретных объектов практического применения, используя химические и физико-химические методы анализа подробное изучение основных и эксплуатационных свойств сульфокатионита.

**Научная новизна.** Получен и исследован новый ранее не описанный в литературе монофункциональный сульфокатионит, путем поликонденсации дифенилоксида и фурфурола с последующим сульфированием. Установлены оптимальные условия получения сульфокатионита; применением химических методов анализа (элементного анализа, алкалометрического титрования и др.) в сочетании с физико-

химическими методами анализа (ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования и др.) установлено, что полученный сульфокатионит является монофункциональным – содержит только  $\text{SO}_3\text{H}$ -группы; изучены основные физико-химические, сорбционные и десорбционные свойства полученного катионита. Установлено, что полученный сульфокатионит отличается достаточно хорошей статической и динамической сорбционной способностью к ионам некоторых металлов в широком интервале рН среды, термо-химостойкостью, механической прочностью.

#### **Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Данные полученные по исследованию свойств сульфокатионита свидетельствуют о существенной практической значимости полученного катионита, который может быть использован в процессах сорбции ионов натрия, кальция, магния, меди и др. ионов из различных растворов, а также в процессах умягчения вод некоторых регионов нашей Республики. Результаты лабораторных исследований по получению сульфокатионита позволили разработать технологическую схему, на основании которой разработан технологический регламент синтеза сульфокатионита.

**Реализация результатов.** Получена опытная партия сульфокатионита в технологической лаборатории Института общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан передана для испытания в процессах умягчения воды на Кунградском содовом заводе.

**Апробация работы.** Материалы приведенные в диссертационной работе докладывался и обсуждался на научно-технической конференции бакалавров, магистрантов и аспирантов ТХТИ «Умидли кимёгарлар-2012» (Ташкент, 2012 г.); - научно-практической конференции “Экология ва бизнес: табиат билан уйғунлик сари” (Тошкент, 2012 г.).

**Опубликованность результатов.** По теме диссертации опубликована 2 научная статья.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа изложена на 72 страницах компьютерного текста, содержит 8 таблиц и 6 рисунков. Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы из 110 наименований и списка опубликованных работ.

# ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Синтез и исследование сульфокатионитов

Ионообменные методы очистки, выделения и разделения органических веществ приобрели широкое распространение в промышленной практике и в экспериментальных исследованиях [2]. Область применения ионитов и процессов ионного обмена непрерывно расширяется [3,4]. Большое значение приобрели процессы ионообменного разделения и выделения минеральных ионов в гидрометаллургии, в водоподготовке и атомной промышленности [5-7]. Создание обширного ассортимента ионообменных полимеров позволило осуществлять полное извлечение металлов из сложных по составу руд и различных металлургических продуктов [8,9]. Ионообменные полимеры особенно, эффективны и перспективны при использовании их в процессах очистки и выделения ценных металлов, которые зачастую содержатся в сбросных водах гидрометаллургических заводов. Известные марки ионообменных полимеров не всегда удовлетворяют исследователей вследствие низких показателей важных свойств, таких как кинетические, избирательность, термо-химостойкость и механическая прочность [10,11]. Следовательно, для успешного осуществления процессов ионообменного разделения, выделения и очистки как сложных смесей органических веществ, а также деминерализации воды, так и ионов многих металлов, необходимым условием является тщательный подбор ионитов с хорошими кинетическими свойствами, высокой механической прочностью, термо-химостойкостью и избирательной способностью к ионам соответствующих веществ и металлов.

В настоящее время синтез ионитов развивается в трех основных направлениях, каждое из которых имеет свои преимущества и ограничения:

1. Введения ионогенных групп в полимерный каркас по методу полимераналогичных превращений;
2. Полимеризация мономеров, содержащих ионогенные группы;
3. Поликонденсация мономеров, содержащих ионогенные группы;



растворов жесткой воды. Статическая обменная емкость ФИБАН К-1 равна 3.1 мг-экв/г. Зависимость степени использования статической обменной емкости катионита КУ-2×8-12 по катионам меди(II), никеля(II), и железа(III) изучена от скорости протекания раствора через поперечное сечение колонки [16]. Установлено, что динамическая обменная емкость катионита КУ-2×8-12 по катионам слабо зависит от скорости пропускания, степень использования статической обменной емкости не превышает 60% для никеля(II), для железа (III) и для меди(II) при одинаковых скоростях пропускания и концентрациях эфлюента. Статическая обменная емкость составляет соответственно (мг-экв/г): 8.03 [Ni(II)], 9.25 [Cu(II)], 7.47 [Fe(III)], 6.45 (Fe(III+HCl)).

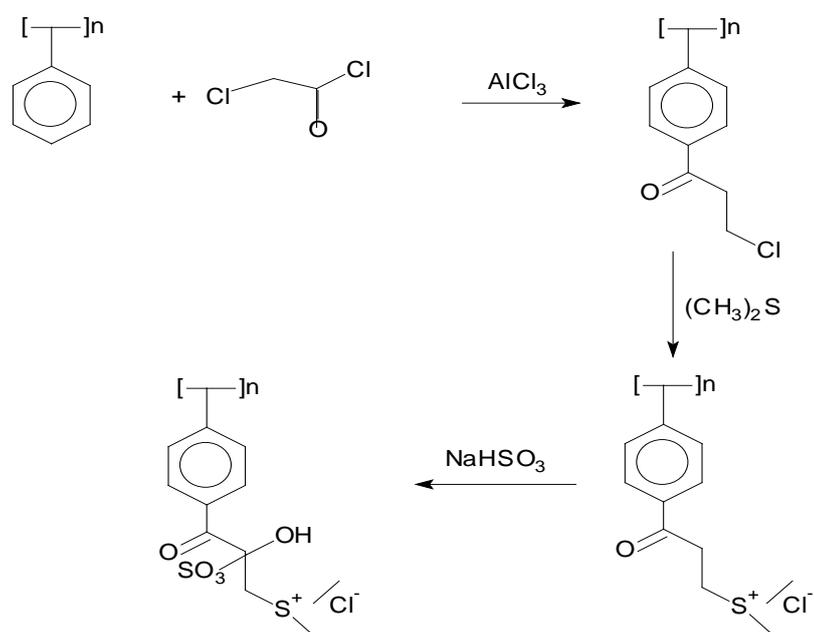
В работе [17] в сопоставимых условиях изучена сорбция ионов меди(II) и алюминия при фильтрации смешанных растворов  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$  через колонки с сульфокатионитом Леватит S 100 в H-форме полученного на основе стирол-дивинилбензолного сополимера в Na-форме,. Установлен различный характер сорбции ионов меди(II) и алюминия (III) на сульфокатионите Леватит S 100 Предложено объяснение, основанное на различиях в механизме сорбции: на карбоксильном катионите в Na-форме ионный обмен осложняется побочными реакциями гидролиза. Динамическая обменная емкость по раствору  $\text{CuCl}_2$  равна 1.05 мг-экв/г и по раствору  $\text{AlCl}_3$  равна 1.76 мг-экв/г. В работе [18] исследованы закономерности дегидратации, десульфирования и термоокислительной деструкции волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1 полученного путем радиационной прививки к полипропиленовому штапельному волокну сополимера стирола (98%) и дивинилбензола (2%) с последующим сульфированием концентрированной серной кислотой полистиролдивинилбензольной матрицы в водородной, щелочных и щелочноземельных катионных формах. Статическая обменная емкость равна 3.1 мг-экв/г. Для определения температуры начала разрушения функциональных групп ионита использовали метод масс-спектрометрии, обеспечивающий

высокую точность получаемых результатов и практически полное отсутствие кислорода в зоне реакции. Состояние воды и ее влияние на десульфирование различных катионных форм гранульного сульфокатионита КУ-2 изучена в работах [19-21]. В частности, показано, что механизм десульфирования ионита в присутствии избытка воды предусматривает участие в процессе не только ассоциированных, но и диссоциированных сульфогрупп. «Связанная» вода первичных гидратных оболочек не участвует в лимитирующей стадии процесса. Статическая обменная емкость сульфокатионита равна 5.28 мг-экв/г.

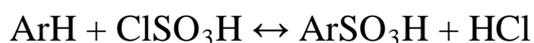
Авторами [22] изучена возможность упрочнения и снижения набухаемости сшитых сульфокатионитов, полученных на основе стирола и чистых изомеров *мета*- и *пара*-дивинилбензола с двумя взаимопроникающими полимерными сетками с последующим сульфированием концентрированной серной кислотой и 20 %-ного олеума, соотношение  $H_2SO_4:SO_3$  11.5:1. Статическая обменная емкость полученного сульфокатионита равна 5.0 мг-экв/г.

В работе [23] в статических условиях определены коэффициенты распределения и максимальные емкости ряда ионитов (КУ-2×8, КУ-23, АНКБ-35, КБ-4) с различными функциональными группами, такие как,  $SO_3H$ ,  $CH_2N(CH_2COOH)_2$ ,  $COOH$  по отношению к кадмию, исследованы изотермы сорбции. Показано, что лучшие сорбционные характеристики для решения данной задачи имеют сульфокатиониты. Статическая обменная емкость КУ-2×8 равна 4.30 ммоль/г, а КУ-23 равна 4.04 ммоль/г. Исследованы динамические характеристики процесса сорбции, рассчитаны коэффициенты массопереноса, полная динамическая обменная емкость, время защитного действия, что позволяет определить размеры ионообменной колонны и предсказать время ее работы до проскока. Авторами [24] разработана методика синтеза катионообменников на основе реакции сульфацилирования полимерных матриц стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 50%. Изучена селективность и

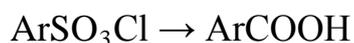
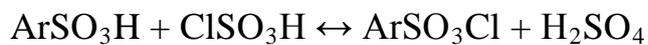
эффективность разделения ряда неорганических катионов и алкиламинов на полученном сорбенте в варианте ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием. Установлен преимущественно ионообменный механизм хроматографирования исследуемых соединений. Из экспериментально полученных значений коэффициентов емкости рассчитаны концентрационные константы ионного обмена и свободные энергии сорбции определяемых компонентов. Представлена схема синтеза сульфоацилированных катионообменников:



Получен ряд катионообменников [25] на основе стирол-дивинилбензольных матриц со степенью сшивки 8-80% и ионообменной емкостью в интервале 0.19–1.04 мэкв/г с использованием хлорсульфоновой кислоты в качестве сульфорирующего агента. Изучено влияние параметров реакции сульфирования и состава сульфорирующей смеси на ионообменную емкость сорбентов. Дана сравнительная характеристика методик прямого сульфирования стирол-дивинилбензольных матриц с использованием концентрированных серной и хлорсульфоновой кислот в качестве сульфорирующих реагентов. Сульфирование ароматических соединений хлорсульфоновой кислотой можно представить следующей схемой:



При определенных условиях  $\text{ArSO}_3\text{H}$  может дальше взаимодействовать с хлорсульфоновой кислотой с образованием сульфохлорида, который, в свою очередь, может окисляться в ходе синтеза с образованием карбоксильных групп.



Солдатовым В.С, Сосиновичом З.И. и Коршуновой Т.А. было определено в эксперименте условие быстрого потенциометрического титрования катионообменника гелевого типа с одним образцом. Метод позволяет получать его кривую титрования равновесия. Установлено, что прямое и обратное титрование сконцентрированного погружения ионообменника в растворе электролита с интервалами с 20 минутами между дополнениями титранта высокой концентрации дает совпадающие результаты, идентичные результатам эксперимента. Это означает, что возможно получить равновесие потенциометрические кривые титрования в одном рабочем дне и использовать этот метод для специального контроля свойств ионообменников. [26].

Получен сульфокатионит с высокими показателями динамической обменной емкости (ДОЕ) и осмотической стабильности на основе сополимера стирола и N-винил-3(5)-метилпиразола с дивилбензолом и этилстиролом с последующей сульфированием 98%-ной серной кислотой. Сульфирование проводят в течение 4 часа при  $100^\circ\text{C}$ . Статическая обменная емкость полученного сульфокатионита по 0.1N NaOH равна 4.7-5.0 мг-экв/г, динамическая обменная емкость равна 520-580 г-экв/м<sup>3</sup> [27]. Авторами патента США [28] получен сульфокатионит на основе сополимера стирола и винилпиридина в присутствии сшивающего агента, в качестве которого использовали дивинилбензол, с последующим сульфированием 97.32% ной серной кислотой.

Немецкими учеными получен сульфокатионит гелевого типа на основе сополимера стирола 95% по весу и 5% дивинилбензола по весу с

последующим сульфированием 98.5%-ной серной кислотой. Сульфокатионит обладает высокими термическими, механическими и механическими свойствами [29]. Дж.Димотсисом и др. получены высокостабильные сульфокатиониты гелевого типа сульфированием гранулированных сшивающих метакрилатсодержащих полимеров 90-95%-ной серной кислотой [30]. Немецкими учеными получен сыпучий сульфокатионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола (65.14%) с последующим сульфированием концентрированной серной кислотой при 105<sup>0</sup>С в течение 6 часов [31]. Предложен способ получения сульфокатионита путем набухания сополимера стирола с 8% дивинилбензолом в дихлорэтаноле в присутствии 83-88% серной кислоты с последующим добавлением сульфированного агента – олеума (содержащей свободного SO<sub>3</sub> 18%) и сульфированием при 90 – 125<sup>0</sup>С в течение 3 часа. Количество целых гранул в катионите после 100 циклов перевода из Н<sup>+</sup> в Na<sup>+</sup>-форму более 90% [32]. Предложен способ получения сульфокатионита сульфированием β-нафтоксибромэтана сульфитом натрия или калия при температуре 80–120<sup>0</sup>С. Затем полученный продукт подвергают поликонденсации с формальдегидом при 50-100<sup>0</sup>С в течение 4 часа. Статическая обменная емкость полученного сульфокатионита по 0.1 N NaOH равна 3.48 мг-экв/г [33]. Авторами [34] получены ряды сульфокатионитов на основе сополимера стирола и 8%-го дивинилбензола с последующим сульфированием 95%-ной серной кислотой при температуре 120<sup>0</sup>С. Авторы патента США [35] контактировали сульфокатионитов в Н-форме, полученного на основе сополимера стирола и 4%-ного дивинилбензола с алкилтиоэфиром в присутствии воды, чтобы получить сильнокислотных катионитов включенного в себя множества кислотных групп. Статическая обменная емкость полученного катионита 5.3 мг-экв/г.

Цирупой М.П. [36] получен сульфокатионит MN-500, представляющий собой сульфированный сетчатый сополимер полистирола, сшитого

монохлордиметиловый эфиром. Полная обменная емкость полученного сульфокатионита равна 2.5 мг-экв/г.

Авторами японского патента [37] получена ионнообменная смола сульфированием 98%-ной серной кислотой сополимера моновинилного мономера на основе стирола и дивинилного мономера. В этом случае, по крайней мере часть дивинилного мономера – многоциклический ароматический дивинилного мономера типа дивинил бифенила или дивинилного нафталина и сшивающая степень, показанная многоциклическим ароматическим дивинилного мономера соотношением общего количества - 2% моль. Ю.В.Поконовой [38] получены радиационно-стойкие сульфокатиониты на основе промышленно-доступного дешевого нефтяного остатка - асфальтового концентрата с обменной емкостью 3,3 мг-экв/г и механической прочностью 93-94%. Описаны синтез, характеристика и оценка сульфокатионитов как катализаторы полученных, на основе сополимера стирола и дивинилбензола с последующей сульфированием концентрированной серной кислотой. Условия реакции были различны и поддержки полимера с различными физическими свойствами, и были получены морфологические характеристики. [39]. Разработан способ [40] получения сульфокатионита особой чистоты, включающий последовательную обработку набухшего технического катионита (КУ-2×8) в динамических условиях водными растворами минеральных кислоты и щелочи с промежуточной и окончательной отмывкой водой. В качестве минеральной кислоты используют азотную или серную, или соляную кислоты, а обработку водным раствором щелочи проводят при 18-80<sup>0</sup>С. В работе Паршиной И.Н. и Стряпковой А.В. [41] показана принципиальная возможность сорбционной очистки карьерных растворов месторождения медно-цинковых руд от меди, цинка, железа, кальция и магния с использованием сульфокатионитов КУ-2×8 и Lewatite СТ. Установлено, что применение сульфокатионитов позволяет достигать высокой степени извлечения всех металлов без предварительной подготовки карьерных вод.

Изучены закономерности сорбции меди, цинка, железа, кальция и магния из карьерных растворов сульфокатионитами в статических и динамических условиях. Авторами [42] изучено влияние природы и концентрации десорбирующих реагентов на десорбцию меди и цинка из катионита КУ-2×8 в статических и динамических условиях. Показаны преимущества использования раствора хлорида натрия в качестве десорбента при извлечении металлов из катионита КУ-2×8, насыщенного в процессе ионообменной очистки карьерных растворов медно-цинкового месторождения. Кравчуком Л.С., Лысенкой Г.Н. и другими авторами исследована деструкция волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1 и его хромовой формы методами ДТА, ИК- и ЭПР-спектроскопии. Показана стабилизирующая роль ионов хрома при деструкции катионита. Механизм термостабилизации замещенного катионита связан с образованием, в процессе термической обработки образцов, комплексов, представляющих собой соединения хрома и полистиролсульфокислоты, которые при дальнейшем повышении температуры переходят в сульфат хрома, способный удерживать воду до более высоких температур [43]. Запатентован новый способ получения механически и осмотический стабильных гелеобразных и пористых гранулированных сульфокатионитов с размером частиц  $\geq 0.1$  мм на основе сополимера стирола и дивинилбензола имеющий 1-65% масс. сшивающего дивинилбензола. Сульфирование сополимеров провели с 86-94%-ной серной кислотой при 125-180<sup>0</sup>С в течение 6-12 часов без использования экологически вредной набухающего агента 1,2-дихлорэтана и сомономеров на основе акрилонитрила. Установлено, что сульфокатиониты можно получать без использования экологически вредной набухающего агента 1,2-дихлорэтана. Полученные данные показывают, что качество и основные свойства полученных сульфокатионитов подобно продукту полученных в обычных процессах [44]. В работе [45] предлагается использовать сильнокислотный катионит

КУ-2×8 для обработки воды. Для регенерации катионита использовали 2%-ный раствор серной кислоты.

Разработан способ [46] подготовки воды, включающий обессоливание исходной воды на Н- и ОН-фильтрах, умягчение исходной воды на истощенных при обессоливании в Н-фильтрах, регенерацию ОН-фильтров щелочью, обработку отработанных Н-фильтров отработанным регенерационным раствором ОН-фильтров и их регенерацию кислотой. В качестве Н-фильтров используют сульфокатионит КУ-2×8. Применение этого способа обеспечивает значительное повышение рабочей емкости загрузки Н-фильтра по ионам жесткости от 650-680 до 1150-2210 мг-экв/дм<sup>3</sup> (в 1.7 – 3.3 раза). В работе [47] предлагается способ обработки промывных вод после гальванического никелирования и меднения в кислых электролитах, включающий очистку промывных вод поглощением катионов катионитом КУ-2×8, регенерацию катионита серной кислотой. При этом первую порцию элюата после регенерации катионита, равную 1:(1.5-3) используют для корректировки электролита никелирования или меднения, оставшуюся порцию элюата используют для повторной регенерации катионита.

Авторами [48,49] описаны методы синтеза серосодержащих катионитов пространственной структуры на основе сополимера глицидилметакрилата (ГМА) и альфа-фенилвинилфосфоновой кислоты (ФВФК). Найдены оптимальные условия синтеза и исследованы их некоторые физико-химические свойства. В работе [50] приведено теоретическое обоснование методики проведения экспериментального исследования ионообменного равновесия при натрий-катионитовом умягчении минерализованных вод на основе первого приближения уравнения Б.П.Никольского с определением отношения коэффициентов активности обменивающихся катионов по активности солей, рассчитанных согласно третьему приближению уравнения Дебая-Хюккеля. Охарактеризована методика выполнения экспериментов с учетом

необменного поглощения ионов и даны результаты статистической обработки серии опытов в виде зависимости констант ионообменного равновесия от концентрации раствора для парного обмена ( $\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+\text{-Mg}^{2+}$ ) на катионите КУ-2×8, которые могут быть рекомендованы для практического применения. В работе [51] приведены основные технологические показатели операций ионного обмена и методика их определения при соответствующих условиях, реализуемых при непрерывном ионировании. Разработаны программы расчета, которые позволили определить характер поглощения ионов натрия и ионов жесткости сульфокатионитом КУ-2×8, дать рекомендации по оптимизации процессов, определить основные показатели фильтроцикла. В работе [52] приведены методики и результаты расчетов ионообменного равновесия в трехмерной системе  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ , характерной для процесса натрий-катионитового умягчения, по приведенным методикам. Приведено теоретическое обоснование допущений и упрощений расчетной модели. В основу расчета положены: два независимых уравнения парного ионного обмена и уравнения эквивалентности и электронейтральности ионного обмена в растворе и катионите. Авторами [53] описаны результаты исследования статического равновесия ионного обмена на катионите КУ-2×8, на основе которых разработаны программы, описывающие изотерму равновесия. Приведена методика расчета показателей натрий-катионитового умягчения минерализованных вод, позволяющая оценить эффективность работы ионообменной колонны. Авторами [54] исследована процесс синтеза сульфокатионитов СК-ХЦ с использованием структурирующего компонента – древесных опилок. Установлено, что использование древесных опилок в процессе синтеза приводит к увеличению объема пор сульфокатионита, а также способствует образованию определенной структуры, при которой внутренние объемы частицы сульфокатионита становятся доступными для молекул при определении обменной емкости. Сульфокатионит за счет дополнительного

использования древесных опилок имеет повышенные показатели обменной емкости, которая после четырех рабочих циклов составляет 5.0 мг-экв/г.

В работе выказана возможность [55] осуществления оптимизации процесса регенерации катионита КУ-2×8 сильной минеральной кислотой. С этой целью проведен анализ априорной информации и выбраны наиболее интенсивные факторы, влияющие на протекание ионообменного процесса. Построена полиномиальная модель, описывающая зависимость времени достижения заданного уровня регенерации от концентрации кислоты, скорости фильтрования раствора через слой катионита, высоты слоя катионита и среднего радиуса его зерен. Проведен физико-химический анализ модели и определена область оптимальных условий осуществления процесса регенерации. Разработаны технологические рекомендации по замене серной кислоты на другую сильную минеральную кислоту и осуществлению регенерации в оптимальных условиях. Это позволит в ~1,5 раза повысить скорость процесса, уменьшить расход кислоты и промывной воды, использовать раствор после регенерации в качестве ценного вторичного продукта. В работе [56] рассмотрено одно из направлений использования твердых продуктов термokatалитического пиролиза-применение в химической подготовке котловой воды. Определены ионообменная способность (установлен характер поверхностных функциональных групп), фракционный состав, насыпная плотность, коэффициент набухания и рабочая емкость катионитов и углеродсодержащих образцов, представляющих собой мелкодисперсные порошки черного цвета фракционного состава 215-500 мкм (образец №1) и 500-1000 мкм (образец №2). Рекомендовано применять их в качестве катионита в водоподготовительных установках. В качестве сравнительных материалов при проведении испытаний по ионообменной способности использовались катиониты следующих марок: сульфуголь, КУ-2, Вофатит-К, DOWEX, DOWEX “HCR-S(H)” и др. Исследованные углеродные образцы пригодны для использования в процессах химического

умягчения (Na- или H-катионирования) котловой воды. При этом образцы №1,2 характеризуются относительно высокой рабочей емкостью (630-720 г-экв/м<sup>3</sup>), малой насыпной плотностью (0.55 – 0.7 т/м<sup>3</sup>) и средним размером зерен (0.2 – 1.0 мм). В работе [57] обоснована эффективность использования сульфокатионитов в водородной форме в технологической схеме очистки сточных вод линии никелирования. Построена математическая модель динамики ионообменной сорбции ионов никеля на катионите КУ-2. Приведены формулы для расчета зависимости качества очищаемой воды от основных параметров динамического процесса. Предложено численное решение задачи с использованием конечно-разностной схемы. Анализом изотерм сорбции катионов никеля ионитом КУ-2×8 в Na-форме и расчетом эффективных коэффициентов диффузии показано, что ионообменное извлечение ионов металла из низкоконцентрированных никельсодержащих растворов после химической металлизации протекает в условиях смешанно-диффузионной кинетики. При низких степенях насыщения ионита лимитирующей стадией является внешняя диффузия, а при высоких степенях насыщения процесс контролируется диффузией ионов металла в объеме катионита. В результате совместного применения статического и динамического методов исследования установлено, что оптимальными условиями ионообменного извлечения Ni(II) из растворов после химической металлизации являются: скорость пропускания промывных вод 1,0 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) при концентрации в них ионов металла 0,75 г/л; регенерация раствором 100 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> со скоростью пропускания 0,25 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) до степени регенерации 90% с получением элюатов, содержащих 6,0 г/л Ni(II) и 85,0 г/л сульфата натрия при однократном использовании раствора элюента [58]. В работе [59] дан краткий обзор выполненных авторами экспериментальных работ по использованию новых каталитических систем на основе волокнистых ионитов в реакциях кислотно-основного и окислительно-восстановительного типов. Показано, что волокнистый сульфокатионит

ФИБАН К-1 в Н-форме является эффективным катализатором синтеза метил-трет-алкиловых эфиров. Палладиевые катализаторы на основе щелочноземельных катионных форм сульфокатионита обладают высокой активностью в окислении водорода и позволяют реализовать процесс в автотермическом режиме (без подведения тепла в зону реакции). Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования волокнистых сульфокатионитов в качестве катализаторов.

Авторами [60] были исследованы пористость и набухание полученных полистирольных сульфокатионитов на основе сополимера стирола-дивинилбензола, модифицированных с органическими растворителями. Катиониты были охарактеризованы, изменением пористости. Пористость изменилась от нуля до 0.45 и определенной поверхностной области от нуля до 350 м<sup>2</sup>/г; эти изменения были вызваны сушкой катионитов от плохо сольватирующих растворителей. Степени сорбции окрашивающегося из раствора ацетона была ниже и пропорциональна набуханию геля в ацетоне. Представленные результаты указывают, что, подобно как в сополимерах, на основе которых катионообменники были получены, структурные изменения происходят при высыхании. Предложен способ [61] регенерации сульфокатионита КУ-2×8 раствором серной кислоты концентрацией 0,8-1,0% в количестве (в пересчете на 100%-ную) 16-18 г на г-экв поглощенных катионов. Способ позволяет получить регенерат с низким значением кислотности и сбрасывать промывные воды в канализацию без предварительной их нейтрализации. Другими авторами [62] предложен способ регенерации сульфокатионита КУ-2×8 из Са- или смешанный Са, Mg, Na-формы в водородную путем его обработки 6 н. соляной кислотой при соотношении эквивалентов кислоты и ионита 1:(1.05-1.1) в противоточной ионообменной колонне. Предложенный способ позволяет повысить степень регенерации Са, Mg, Na-формы сульфокатионита до 90-93% при 100%-ном использовании соляной кислоты и получать в качестве продукта регенерации концентрированный

раствор  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ , не содержащий  $\text{HCl}$ . Авторами [63] предложено способ получения композиционного катионита путем совмещения сульфированием фенольно-формальдегидной смолы и продукта сульфирования обогащенного танином угля из коры мангрового дерева. Изучены основные физико-химические параметры полученных ионитов и показано, что их стоимость по катионам щелочных и щелочно-земельных металлов и цинку в зависимости от степени сульфирования угля и соотношения компонентов в ионообменнике составляет 0,38-7,8 ммоль/г-экв. Представлены данные ИК-спектроскопии ионитов и параметры их термической стабильности в интервале 323-393 К. В обзоре [64] рассмотрены свойства и применение ионитов Дифоникс, полученных на основе сульфированного сополимера стирола, акриловой и винилфосфоновой кислот. Представлены изотермы сорбции трансурановых элементов, ионов тяжелых и переходных элементов из 0,01-10 М раствора  $\text{HNO}_3$ . Обсуждено влияние концентрации ионов, pH и ионной силы среды, а также состояния полимерных матриц на эффект комплексообразования. Рассмотрены некоторые технологические особенности выделения и очистки изотопов металлов на хелатных сорбентах Дифоникс. В работе [65] показаны измерения изотермы адсорбции кофеина на смоле Д72 (макропористая сильнокислотная катионообменная смола) на основе сшитого сульфированного полистирола. Теплота адсорбции, вычисленная из изотерм с использованием уравнения Клаузиуса-Клапейрона, составила 19-24 кДж/моль, что заставляет предположить механизм адсорбции за счет водородных связей. Механизм адсорбции исследован также с помощью ИК-спектроскопии и модельных экспериментов на малых молекулах. Результаты подтвердили предполагаемый механизм адсорбции.

В работе [66] показана, что для получения механически прочных, долговечных, высокоемких катионообменных материалов (размером зерен  $\geq 0,1$  мм) сополимера стирола (I) и (%) дивинилбензола. (II), полученных в

присутствии (или без)  $\leq 45$  инертной добавки, подвергают сульфированию 80-96 (86-94)%-ной  $H_2SO_4$  при т-ре 125-180 (130-140) $^{\circ}C$  в течение 8-12 ч. Пример: к 60% гелеобразного сополимера (размер зерен 0,1-0,8 мм) на основе I и  $\leq 65\%$  II добавляют 240 мл 88,3%-ной  $H_2SO_4$ , нагревают за 90 мин до 165 $^{\circ}C$ , перемешивают 10 ч при этой температуре и охлаждают за 120-180 мин до 25 $^{\circ}C$ . Избыток кислоты удаляют промыванием. Получают материал, содержащий 1.8% гель-фракции, с частицами однородной формы, имеющий водопоглощение 81.7% и емкость 4.74 ммоль/г.

Немецкими учеными установлено [67], что для получения удобных в использовании катионообменных материалов на основе сополимера стирола и дивинилбензола в полимеризационную смесь необходимо добавлять поверхностно-активные вещества, эмульгаторы и др. подобные вещества в кол-ве 0,1-5 г/л раствора с последующим отделением полимера из водной фазы и сушкой при нагревании. Пример: к раствору 7.3  $MgSO_4$  и 20  $NaCl$  в 900 воды добавляют 25 мл раствора Wotamoll (концентрация 1 г/л) и 11 мл раствора Sapal (концентрация 1 г/л), нагревают до 40 $^{\circ}C$ , добавляют раствор 5.8  $NaOH$  в 100 воды и нагревают до 71 $^{\circ}C$ . В реакционную массу пропускают ток азота (5-10 л/ч) и вводят 500 смеси 442,5 стирола, 57,7 дивинилбензола и 0,45 Perkadox. Полимеризацию ведут 3 ч при 69 $^{\circ}C$ , добавляя 0,25  $Na$ -соли алкилсульфоновой кислоты  $C_{12-18}$ . Температуру поднимают до 95 $^{\circ}C$ , выдерживают 4 ч и охлаждают до 25 $^{\circ}C$ . Смесь пропускают через сито (0,25 мм), водную фазу отделяют, промывают водой и сушат 2 ч при 105 $^{\circ}C$ . Получают 50 материала, имеющего размер частиц 0.25-0.8 мм, который обрабатывают дихлорэтаном и сульфатируют 200 мл концентрированной  $H_2SO_4$  при 105 $^{\circ}C$  в течение 6 ч, после чего промывают 60%- , 40%- , 20%-ной  $H_2SO_4$ , 20%- и 10%-ным раствором  $NaCl$  и раствором  $NaOH$ .

В работе [68] проведен сравнительный анализ эффективности очистки сточных вод от синтетических поверхностно-активных веществ различными волокнистыми хемосорбентами (ионообменными

волокнистыми материалами (ИВМ)). При исследовании хемостойкости разработанных хемосорбционных материалов: Поликона А - анионообменного ИВМ на основе ПАН-волокна, Поликона К - катионообменного ИВМ на основе ПАН-волокна, Виона АН-1 - анионообменного ИВМ на основе ПАН-волокна, ВиОН КН-1, Фибан К-1 катионообменные ИВМ на основе ПАН-волокна, - к агрессивным средам определена их хорошая устойчивость к слабощелочным и кислым средам. Макс. степень очистки достигнута на системах Поликон А (99%) и Поликон К (98%). На ВиОН АН-1 достигается степень очистки до 66%, а на ВиОН КН-1 и Фибан К-1 - 72, 77%, соответственно. В работе [69] показано, что при получении сильноокислого катионообменного материала сульфированием сшитых полимеризатов стирола сульфирование предложено проводить при температурах 125-150°C с/без присутствия O<sub>2</sub>, возможно, с послед. продувкой инертным газом, что существенно снижает выделение низкомолекулярных компонентов из материала при дальнейшей его эксплуатации. Предложен способ приготовления ионитного формованного катализатора на основе сульфированного эмульсионного сополимера стирола и дивинилбензола и термопластичного материала, включающий прогрев сополимера стирола и дивинилбензола, сульфирование и формование сополимера с термопластичным материалом в экструдере, отличается тем, что, с целью упрощения способа, сульфированию подвергают сополимер с размером частиц 25-150 мк, и сульфирование осуществляют газообразным серным ангидридом в среде инертного газа в фонтанирующем или кипящем слое с послед. прогревом сульфированного сополимера при 95-105°C в течение 2-3 ч [70]. Китайскими учеными [71] приведено сообщение о синтезе макропористой катионообменной смолы С 102 из сополимера стирола и дивинилбензола (степень сшивки 10%) через хлорирование и сульфирование с слабополярными растворителем NB-1 в качестве порообразователя (50% от массы мономеров). Смолу использовали в качестве катализатора для

реакции алкилирования нонилена и фенола в адиабатических реакциях. При условиях: пространственная скорость  $9 \text{ ч}^{-1}$ , температура реакции  $88-130^\circ\text{C}$  и продолжительности реакции 600 ч конверсия нонилена составляет  $\geq 94\%$ , а селективность по нонилфенолу  $\geq 95\%$ . Смолу использовали и в качестве катализатора для реакции циклизации после внутримолекулярной дегидратации диэтиленгликоля в изотермических реакциях. При условиях: пространственная скорость  $0,4 \text{ ч}^{-1}$ , средняя температура слоя катализатора  $155^\circ\text{C}$  и продолжительность реакции 380 ч конверсия на проход составила  $\geq 62,9\%$ . В работе [72] описано состояние 13 систем катионит-вода, включающих катиониты КУ-1, КБ-4п-2, СГ-1 в  $\text{H}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ -формах в зависимости от температуры, активности воды и высокоэластичного состояния полимерных матриц. Проведенная оценка позволяет устанавливать влияние связанной воды на температурные переходы полиэлектролитов и оценивать содержание в них биологически активных катионов. Авторами [73] разработаны физико-химические основы и технология получения из олигомеров лигносульфоновых кислот сшитого гранулированного катионообменника (КС-1). Авторами [74] патентован непрерывный способ получения сульфокатионита путем набухания сшитого сополимера на основе стирола в дихлорэтаноле и последующего сульфирования набухшего сополимера в реакторе смешения непрерывного действия  $94-98\%$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $95-105^\circ\text{C}$ , отличается тем, что в качестве сшитого сополимера используют сополимер стирола с дивинилбензолом и метилметакрилатом при массовом соотношении компонентов, равном  $88:2-89,1:6,9-8,2:3,6-4,0$ , соответственно и его набухания осуществляют при массовом соотношении сополимер: дихлорэтан, равном  $0,1-0,2$ . Катионообменная смола на основе сшитого сополимера стирола с активными группами сульфоновой кислоты отличается тем, что указанный сополимер содержит в пара-положении относительно алкильных групп заместители в виде бензолсульфонильных групп, включающих активные группы сульфоновой кислоты в мета-

положении. Связанные со сшитым сополимером фенильные остатки замещены на  $\geq 20\%$ , предпочтительно на 80-100%, названными бензолсульфонильными группами. Получают предложенную смолу, обрабатывая сшитый сополимер стирола бензолсульфонилхлоридом в присутствии хлорида алюминия и сульфуруя продукт реакции известными способами. Используют полученный катионообменник в качестве катализатора, например, при гидратировании олефинов при промышленном получении из них спиртов на твердый катализатор или ионообменника при температурах 130-150°C [75]. В работе [76] рассмотрен вопрос использования системы для термодиагностики состояния ионитов, применяемых в фармацевтике, водоподготовке, в пищевой и парфюмерной отраслях промышленности с точки зрения применения сорбентов в условиях, исключающих выделение в получаемую продукцию опасных для здоровья человека веществ, возникающих в результате деструкции ионитов. Изучено поведение сильно- и слабоосновных промышленных ионитов с сульфо-, amino- и карбоксильными группами на основе сополимера стирола и акрилатов нагреванием при t-ре 130-350°C в течение 10 мин с послед. криогенной конденсацией выделившихся органических компонентов при -60°C и анализом состава методом газо-жидкой хроматографии. Показано, что в продуктах разложения ионитов присутствуют CO<sub>2</sub>, HCl и SO<sub>2</sub> при нагревании до 300°C, а также бензол, толуол, фенол и замещенные стиролы, преобладающие в продуктах разложения ионитов при температурах >300°C. Авторами [77] изучено влияние следующих факторов на процесс сульфирования отработанного моторного масла и свойства образующегося сульфокатионита: концентрации сульфорирующего агента (SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.), олеум 20%, в соотношении от 1:1 до 4:1 по массе на отработанное масло); продолжительности (от 10 мин. до 18 час.) и температурного режима ведения процесса (от 55° до 180°); порядка введения компонентов реакционной смеси в реактор-сульфуратор;

действие добавок инициирующую полимеризацию. Для оценки физ.-хим. свойств сульфокатионита применяли известные методики и получили следующие основные результаты: насыпной вес 330-660 кг/м<sup>3</sup>; набухаемость 45-120%; водорастворимость 0,5-4,2%; крупность зерен 0,315-1,25·10<sup>-3</sup> м; мех. прочность зерен - низкая; полная динамическая обменная емкость (по Са<sup>2+</sup>) 0,8-2,5 мг-экв/г. Предложена принципиальная технологическая схема переработки отработанного моторного масла в сульфопродукт.

Серии сильноокислых катионообменных смол на основе полистирола (гель-типа, объем, обменная емкость 2.02 ммоль/мл, дисперсность 40-60 меш) синтезированы через обратимое сульфирование промышленный полистирол или сульфирование сополимера промышленного стирола и 51.2% дивинилбензола. Проведено хроматографическое разделение аланина и валина или валина и лейцина на колонках с насадкой из этих смол. Результаты показали, что хроматографические свойства 2 видов сильноокислых катионообменных смол по разделению аланина и валина почти одни и те же. Удерживаемый объем аланина был меньше, чем удерживаемый объем валина на той же колонке с различными ионообменными емкостями, а удерживаемый объем валина был меньше, чем удерживаемый объем лейцина на колонке с ионообменной емкостью 1.67 ммоль/мл. удерживаемый объем аланина понижался, когда ионообменные емкости понижались от 2.02 до 1 ммоль/мл. Удерживаемый объем валина слегка понижался, когда ионообменные емкости понижались от 2.02 до 1.67 ммоль/мл и оставались почти неизменными, когда ионообменные емкости понижались от 1.67 до 1 ммоль/мл. Эти результаты показали, что взаимодействие между нейтральными аминокислотами и катионообменной смолой включает ионное и гидрофобное взаимодействия. Между двумя взаимодействиями может иметь место синергизм. Улучшенная эффективность выделения нейтральными аминокислоты может быть получена при использовании

катионообменной смолы с пониженной ионообменной емкостью [78]. Полимеры, используемые в качестве катионообменных смол, получают при суспензионной полимеризации (%) 67-99.45 стирола, 0.05-20 ди- или триалкенилбензол. (сшивающий агент) и 0.5-8 винилпиридина в присутствии 0.1-1.1 инициатора и др. мономеров (акриловая кислота, винилхлорид и др.) с послед. сульфированием полимера. Использование названного полимера уменьшает разложение под действием воды и коррозию ионообменных смол на его основе [79]. Посредством проведения серии экспериментов авторами [80] исследованы механизм загрязнения сильнокислой катионообменной смолы на основе полистирола, модифицированного октадециламином (I), и способ регенерации катионообменной смолы. Показано, что в определенном интервале концентраций, чем больше была концентрация I, тем меньше была обменная рабочая емкость катионообменной смолы. Несколько обычно применяемых регенерации растворов не оказывали никакого заметного влияния на катионообменную смолу, загрязненную I. Сделан вывод, что при строительстве ТЭЦ необходимо сооружать специальные установки для регенерации катионообменной смолы, загрязненной I.

Японскими учеными [81] проведено несколько опытов по разделению аминокислот ионообменной хроматографией. В качестве аминокислот использовали аланин, цистин и альгинин. Разделение проводили на колонке с насадкой из ионообменной смолы (Амберлит CG 120-1, диаметр 15 мм, длина 100 мм). Ионообменная группа  $\text{SO}_3\text{H}$ . Разделение 3 аминокислот на 20 фракций занимает 15 мин. Авторами [82] получены экспериментальные результаты исследования кинетики сорбции молекул воды ионными формами ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) катионита КУ-2, полученного сополимеризацией стирола и дивинилбензола с последующим сульфированием сополимера, в условиях влияния внешних электрических полей. Установлено, что электрические поля значительно изменяют количество адсорбированной влаги и скорость ее перемещения в

ионообменных материалах. Величина и характер этих изменений определяются градиентами полей, видом обменных ионов и температурой. Авторами [83] изучен процесс сорбции связывания ионов железа и кобальта из кислых растворов, содержащих ионы меди. В качестве сорбента использовали смолу Duolite C-467 с сульфоновыми и фосфоновыми ионогенными группировками. Представлены изотермы сорбции указанных ионов в различных условиях и показано, что емк. сорбента по ионам  $Fe^{3+}$ , содержащимся в растворе 3 N  $H_2SO_4$  и 40 г/л сульфата меди в количестве  $>500$  мг/л реализуется в зависимости от условий сорбции на 20-85% и достигает величины 27 г/л. Обсуждены условия применения сорбента в гидрометаллургии. Предложена [84] физико-химическая модель электропроводности водных растворов аминокислот, включающая параллельные пути переноса электричества по гидродинамическому и прототропному механизмам проводимости. Проведена количественная оценка вклада ионов аминокислот, ионов водорода и гидроксил ионов в электропроводность растворов аминокислот. Показано, что в смешанных водных растворах лизин-глицин, лизин-уксусная кислота, глицин-уксусная кислота происходит увеличение степени ионизации исходных компонентов. На основании кондуктометрических данных проведен анализ механизмов электропроводности ионообменных смол КУ-2×8 и АВ-17-8 в аминокислотных формах. Авторами [85] получены высокоэффективные полимерные ионообменные волокна с емкостью  $\geq 4,7$  м-экв/г. Первоначально на стеклянные волокна наносят поверхностный слой из олигомерного сополимера стирола и дивинилбензола. Затем проводят отверждение и сульфонирование поверхностного слоя. Степень сульфонирования и сшивки характеризуют методами диффузионного отражения в ИК-спектрах и кислотно-основного титрования. Получаемые волокна и изменения в процессе хим. модификации проанализированы методом сканирующей электронной микроскопии. Для получения

монодисперсного гелеобразного катионообменника с высокой стабильностью и чистотой водно-суспензионный сополимер виниловых мономеров (в виде монодисперсных сферических частиц размером 5-500 мкм, возможно, капсулируют, предпочтительно желатином, и получаемых известными способами) выдерживают для набухания в смеси активированных мономеров (СМ), полимеризуют их, образованный сополимер сульфонируют и используют для катионообменника. Например, для получения суспензионного сополимера используют смесь (%) 97.9 стирола, 1 дивинилбензола, 0.6 этилстирола и 0.5 трет. бутил-перокси-2-этилгексаноата, в качестве СМ - смесь (%) 71-95,95 винилароматические соединения, 3-20 дибикилбензола, 1-6 метилакрилата и 0,05-1 инициатора радикальной полимеризации [86]. Авторами [87] предложено использовать гетерогенный катализатор типа Indion-130, Amberlyst-36, Amberlyst-15, Amberlite-120, Dowex 50W, Filtrol-44, 20%-ную додекавольфрамфосфорную кислоту на глине К-10 (в качестве подложки или на подложке типа глины Filtrol-44). Наблюдали, что среди этих ионообменников наиболее эффективными оказались Amberlyst-36, Amberlyst-15 и Indion-130. Для оценки этой суспензионной реакции разработана теоретическая кинетическая модель. Оценено влияние различных параметров на скорость реакции. Найдено, что реакция регулируется собственной кинетикой и нет никаких ограничений скорости реакции, связанных с внутри-, а также межчастичным массопереносом. Рассмотрена [88] проблема идентификации неорганических катионов (щелочные металлы и аммоний, а также анионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) на так называемых сильноосшитых полистирольных-сорбентах. Обсуждено влияние концентрации неорганических кислот, образующих цвиттер-ионы, на факторы разделения ионов в условиях реализации режима ионной хроматографии с использованием кондуктометрического детектирования и колонки с сорбентом, содержащей 0,07 ммол/г  $\text{SO}_3\text{H}$ -групп. Таджиходжаевым З.А. исследована термическая устойчивость

разработанных сульфокатионитов и амфотерных ионитов на основе продуктов линии окисления толуола производства капролактама, в воде и водных растворах кислот и щелочей, в сравнении широко применяемыми в промышленности ионитами - сульфоуголь, КУ-2, АВ-17 и ЭДЭ-10 П. Термическую устойчивость ионитов оценивали по изменению обменной емкости и потере массы. Полученные сульфокатиониты и амфотерные иониты отличаются высокой термической устойчивостью, что объясняется не только упорядоченностью структуры полимера, но и наличием ароматических ядер в макромолекуле разработанных ионитов. Исследования термогравиметрического анализа сульфокатионитов и амфотерных ионитов показали, что при температуре 373-473 К потеря веса объясняется обезвоживанием ионообменных материалов, при этом структура ионитов сохраняется. Отщепление функциональных групп в разработанных ионообменных материалах начинается при высоких температурах порядка 573-623 К. С дальнейшим повышением температуры разрушается полимерный каркас ионитов [89].

Из вышеизложенного литературного обзора по получению сульфокатионитов следует, что еще не исчерпаны возможности получения указанных катионитов с использованием в качестве исходных веществ доступных, не дорогостоящих соединений с применением простой технологии их использования. Проведенная литература не претендует на полное освещение получения сульфокатионитов. Исходя из поставленной задачи рассмотрены основные исследования и работы по технологической трактовке получения и исследования сульфокатионитов широкого профиля использования. Результаты рассмотренных исследований показывают, то внедрение ионообменной технологии во многих областях химической, гидрометаллургической и других промышленности, а также в теплоэнергетике и водоподготовке с использованием промышленных катионитов мало эффективно из-за не высокой обменной емкости, низких показателей механической прочности, термо-химостойкости и др.

## ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Исходные вещества и методика синтеза сульфокатионита на основе натриевой соли п-стиролсульфокислоты и фурфурола

**Ф у р ф у р о л** применяли марки «чда», дважды перегнанный перед употреблением. Температура кипения  $160-161^{\circ}\text{C}$ ,  $d_n^{22} - 1.1592$  ;

**Натриевая соль п-стиролсульфокислоты** марки «хч»

**Хлористый цинк** марки «чда» ГОСТ 529-48

**Серная кислота** конц., марки «чда» ГОСТ 2184-77

**Соляная кислота** марки «осч», ГОСТ 4677-67

**Уксусная кислота** марки «чда» ГОСТ 19814-74

**Едкий натр** марки «хч», ГОСТ 4328-66

**Медь сернокислая** марки «чда» ГОСТ 3779-60

**Аммоний хлористый** марки «чда» ГОСТ 3773-60

**Натрий хлористый** марки «чда», ГОСТ 4233-77

**Кальций хлористый** марки «чда» ГОСТ 450-77

**Магний хлористый** марки «чда» ГОСТ 4209-77

**Никель сульфат** марки «хч» ГОСТ 2665-86

**Кобальт сульфат** марки «чда» ГОСТ 4462-78

**Трилон Б** Марки «чда» ГОСТ 10652-73

**Ртуть** марки «чда» ГОСТ 4658-73

**Натрий тиосульфат ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )** марки «хч» ГОСТ 244-76

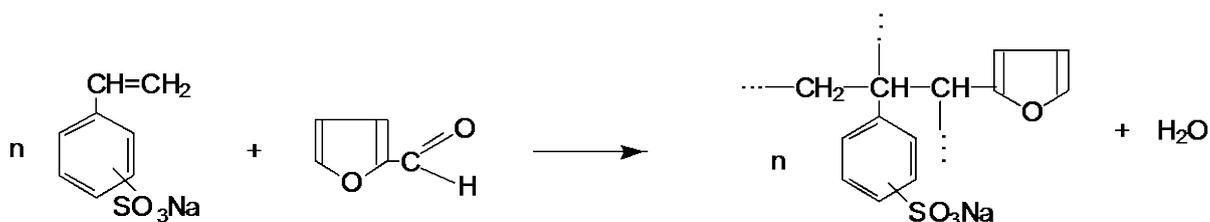
**Крахмал** марки «чда» ГОСТ 7699-78

**Диметилглиоксим** марки «чда» ГОСТ 9.302-88

**Калий йодистый** марки «чда» ГОСТ 4232-74

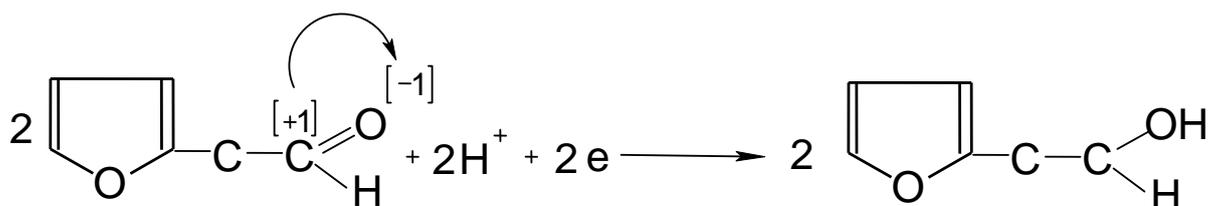
## 2.2. Методика получения сульфокатионита на основе натриевой соли п-стиролсульфокислоты и фурфурола

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой помещали 0.1 моля (21.2 г) натриевой соли п-стиролсульфокислоты, затем 0.1 моля (9.6 г) фурфурола и повышали температуру реакции до 60-70<sup>0</sup>С. После растворения соли в реакционную массу вносили катализатор ZnCl<sub>2</sub> и затем повышали температуру до 80-85<sup>0</sup>С. при этой температуре через 2.5 часа образуется гелеобразная масса, которую переносили в фарфоровую чашку, помещали в термошкаф и сушили при 90<sup>0</sup>С в течение 24-30 часов. Высушенный полимер измельчали, отмывали от низкомолекулярных веществ, переводили в Н-форму и определяли свойства.

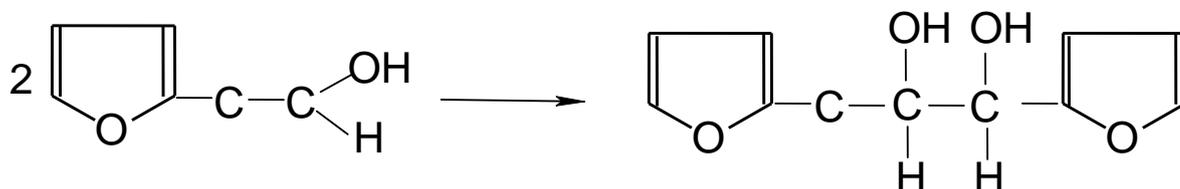


## 2.3. Методы исследования свойств полученного сульфокатионита

Полярграфическое определение фурфурола. Быстро и с удовлетворительной точностью фурфурол может быть определён полярграфическим методом. Полярграфии фурфурола посвящена работа [90]. Известно, что в реакции электровосстановления молекулы фурфурола участвует один электрон и протекает по следующему механизму [90].



Образующийся радикал, подобно многим ароматическим радикалам, довольно устойчив, и для него наиболее вероятна реакция димеризации с образованием дигидрофурина:



Полярграфические измерения проводили на полярографе LP-7. Съёмка полярограмм производилась при чувствительности 200 мкА/мВ и скорости наложения напряжения 400 мВ/мин.

Ртутный капельный электрод имел следующие характеристики:  $m=2.1$  мг/сек, время  $\tau=2.31$  сек. Характеристики капилляра снимали в дистиллированной воде в отсутствие напряжения поляризации. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный каломельный электрод. Полярграфические исследования проводили в термостатированных условиях при  $15 \pm 0.2^\circ\text{C}$ . На основе стандартного раствора готовили растворы различной концентрации. Приготовленные растворы подвергали полярографированию. На полярграфических кривых «сила тока - напряжение» измеряли высоту волны для всех концентраций исследуемого фурфурола и по этим данным строили калибровочную кривую.

Ход анализа. Поликонденсацию фурфурола и натриевой соли п-стиролсульфокислоты проводили в трёхгорлой колбе, снабжённой механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. Течение реакции поликонденсации контролировали по изменению концентрации фурфурола.

Пробы реакционной смеси отбирали пипеткой, переносили в предварительно взвешенную колбу объёмом 25 мл, растворяли в этиловом, после чего вносили определенное количество этого раствора в мерную колбу ёмкостью 25 мл, доводили до метки смесью равных частей 0.1 N

растворов NaOH и CH<sub>3</sub>COOH. Приготовленные растворы с различной степенью завершённости реакции подвергали полярографированию. О глубине поликонденсации судили по количеству фурфурола, не вступившего в реакцию. По калибровочному графику находили концентрацию фурфурола и рассчитывали содержание остаточного фурфурола в пробе.

**Определение влажности – ГОСТ 10898.1 – 84.** 3 – 4 г катионита взвешенного в бюксе с точностью до 0.0002 г, высушивали в термошкафу при температуре  $70 \pm 5^\circ\text{C}$  до постоянного веса. Перед взвешиванием бюкс с навеской катионита охлаждали в эксикаторе над хлористым кальцием. Содержание влаги (W, %) вычисляли по формуле:

$$W = \frac{P - P_1}{P} \cdot 100, \%$$

где : P – вес катионита до сушки, г ;

P<sub>1</sub> – вес катионита после сушки, г.

**Определение насыпного веса – ГОСТ 10898.2 – 84.** В мерный цилиндр объёмом 50 мл вносили 10 г воздушно – сухого катионита и пробу встряхивали до прекращения усадки слоя ионита. Насыпной вес определяли по формуле :

$$B_n = \frac{P}{V}, \text{ г/мл}$$

Где : P – вес катионита, г ;

V – объём, мл.

**Определение удельного объема набухшего сульфокатионита - ГОСТ 10898.4-84.** Удельный объем определяли по формуле:

$$V_{уд} = \frac{V \cdot 100}{m \cdot (100 - W)}, \text{ мл/г};$$

где: V – объем набухшего сульфокатионита, мл;

m – масса испытуемого сульфокатионита, г;

W – массовая доля влаги, %

**Определение полной статической обменной емкости –**

**ГОСТ 20255.1-89.** Полную обменную емкость сульфокатионита определяли по 0.1 N раствору NaOH. Навеску сульфокатионита (в пересчете на 1 г сухого вещества) заливали 100 мл 0.1 N раствора едкого натра и выдерживали в контакте в течение 24 часов. Затем 25 мл фильтрата титровали 0.1 N раствора соляной кислоты в присутствии 2-3 капель смешанного индикатора. Обменную емкость рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{(V \cdot K_1 - K \cdot V_1 \cdot K_2) \cdot 100}{m \cdot (100 - W)} \cdot c, \text{ мг-экв/г;}$$

где: V – объем рабочего раствора, мл;

K – коэффициент, равный отношению объема рабочего раствора к объему раствора, взятому на титрование;

V<sub>1</sub> – объем раствора, израсходованный на титрование пробы раствора после взаимодействия с ионитом, мл;

m – масса ионита, г;

W – массовая доля влаги, %

c – заданная концентрация рабочего раствора и раствора для титрования, N; c=0.1 для всех ионитов;

K<sub>1</sub> и K<sub>2</sub> – коэффициенты поправки соответственно рабочего раствора и раствора для титрования.

**Определение динамической обменной емкости сульфокатионита -**  
**ГОСТ 20255.2-89 [91].**

Подготовку сульфокатионита к испытанию проводили по ГОСТ 10896 и после подготовки сульфокатионит хранили в закрытой колбе под слоем дистиллированной воды. Пробу сульфокатионита из колбы переносили в цилиндр вместимостью 100 см<sup>3</sup> и уплотняли слой сульфокатионита постукиванием твердую поверхность дна цилиндра до прекращения осадки. Объем катионита доводили до 100 см<sup>3</sup> и с помощью дистиллированной воды переносили сульфокатионит в колонну, следя за тем, чтобы из колонки сливали, оставляя над уровнем катионита слой высотой 1-2 см.

Сульфокатионит в колонке промывали дистиллированной водой, пропуская ее сверху вниз со скоростью 1.0 дм<sup>3</sup>/ч. При этом сульфокатионит отмывали от кислоты (по метиловому оранжевому). При пропускании через колонку с сульфокатионитом рабочий раствор концентрации 0.1 N, фильтрат собирали в цилиндры вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Во втором и последующих циклах насыщения перед появлением ионов рабочего раствора в фильтрате (определяли после первого цикла) фильтрат собирали по 100 и 250 см<sup>3</sup> соответственно концентрациям рабочего раствора. После появления в пропорции фильтрата ионов рабочего раствора вычисляли общий объем фильтрата. Для определения полной динамической обменной емкости продолжали пропускать раствор до выравнивания концентрации фильтрата с концентрацией рабочего раствора. Контроль насыщения в этом случае проводят титрованием пробы раствором кислоты со смешанным индикатором до изменения окраски. Динамическую обменную емкость (D) в молях на кубический метр (г-экв/м<sup>3</sup>) до появления ионов рабочего раствора в фильтрате вычисляли по формуле:

$$D = \frac{V_{\phi} \cdot c \cdot 1000}{V_c}$$

где,  $V_{\phi}$  – общий объем фильтрата, пропущенный через сульфокатионит до появления ионов рабочего раствора, см<sup>3</sup>;

$c$  – концентрация рабочего раствора, см<sup>3</sup>;

$V_c$  – объем сульфокатионита, см<sup>3</sup>.

**Скорость сорбции** некоторых ионов в статических условиях на сульфокатионите определяли следующим образом: 10 образцов сульфокатионита в Na-форме по 0.25 г в пересчете на сухой продукт, каждый образец помещали в конические колбочки на 150 мл с притертыми пробками. В эти колбочки наливали по 50 мл 0.1N раствора CaCl<sub>2</sub> и выдерживали пробу в контакте с раствором определенное время при взбалтывании. Через разные промежутки времени последовательно брали из колб по 10 мл раствора и определяли в них содержание иона Ca<sup>2+</sup> др.

Также для сравнения определяли скорость сорбции промышленного сульфокатионита КУ-2×8. По полученным данным строили кинетические кривые сорбции.

**Потенциометрическое титрование сульфокатионита.** Одинаковые навески сульфокатионита (0.25 г) заливались 0.1 N раствором NaCl уменьшающими порциями и 0.1 N раствором NaOH увеличивающими порциями, так, что суммарный объем в каждой колбе оставался равным 100 мл. Растворы с навесками оставляли на 2 суток. По полученным данным pH равновесного раствора строили кривые потенциометрического титрования, зависимость pH от количеством добавленной кислоты в мг-экв/г. [13].

**Дифференциально-термический анализ сульфокатионита** проводили на дериватографе системы Ф.Паулик – И.Паулик – Л.Эрдей до 1000°C при скорости подъема температуры 10 град/мин.

**Термическая устойчивость в воде.** Образцы воздушно-сухих сульфокатионитов в Н-форме (5 г) кипятили в 100 мл дистиллированной воды в круглодонных колба с обратным холодильником в течение определенного времени. После термообработки ионит отделяли от фильтрата, сушили до воздушно-сухого состояния, определяли потерю веса и обменную емкость. Параллельно анализировали фильтрат.

**ИК-спектры** снимались на двулучевом спектрографе IR-20. Образцы исходных веществ и сульфокатионита применялись в виде прессованных таблеток с KBr.

**Сорбционную способность полученного сульфокатионита** по ионам  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  определяли трилометрическим методом [92],  $Cu^{2+}$  – йодометрическим методом [135],  $Ni^{2+}$  на спектрофотометре СФ-14 [92].

**Механическую прочность** сульфокатионита определяли методом встряхивания на вибрационном аппарате. 50 мл набухшего в воде сульфокатионит помещали в мерный цилиндр (объем 150 мл) с притертой пробкой и заливали 100 мл дистиллированной воды. Цилиндр в горизонтальном положении встряхивали в течение 6 часов на

вибрационном аппарате со скоростью 100 ходов в минуту. После мокрого рассева фракцию сульфокатионита, прошедшую через сито 0.25 мм, отбрасывали и измеряли объем оставшегося сульфокатионита. Механическую прочность сульфокатионита находили, как выраженное в процентах отношение объема сульфокатионита, оставшегося после отсева разрушенных частиц, к объему сульфокатионита до встряхивания.

**Определение химической устойчивости сульфокатионита по отношению к растворам кислот и щелочей.** Две навески сульфокатионита по 1.0 г каждая в пересчете на сухой продукт в Н-форме помещали в круглодонные колбы по 250 мл и заливали одну 100 мл 5 N раствора серной кислоты, а другую – 100 мл 5 N раствора едкого натра. Содержимое колб с обратным холодильником выдерживали в течение 5 часов на кипящей водяной бане. Затем смесь охлаждали на воздухе до комнатной температуры, отделяли фильтрат от ионита. Сульфокатионит переводили в водородную форму и определяли полную обменную емкость в статических условиях, а также удельный объем и окисляемость фильтрата.

Химическую устойчивость сульфокатионита (X, %) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{E_1}{E_0} \cdot 100,$$

где:  $E_0$ -полная обменная емкость ионита до контакта с кислотой или щелочью;

$E_1$ -полная обменная емкость ионита после контакта с кислотой или щелочью.

## ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 3.1. Исследование структуры сульфокатионита

Среди известных ионитов большое применение в науке и технике получили сульфокатиониты [92]. Иониты этого типа получают в основном:

- а) полимеризацией сульфосодержащих мономеров;
- б) поликонденсацией сульфосодержащих мономеров;
- в) введением сульфогрупп в полимерный каркас по методу полимераналогических превращений.

Основная доля исследований посвящена получению катионитов методом полимераналогичных превращений. В качестве полимерной матрицы чаще всего применяют сетчатые сополимеры стирола или других винилароматических углеводородов и дивинилбензола [93]. Основная доля полимеризационных сульфокатионитов получена сульфированием сополимера стирола и дивинилбензола [93]. Однако, получение сульфокатионитов на поликонденсационных матрицах весьма ограничено.

Это объясняется недостаточной активностью в полимераналогичных превращениях и низкой химо-термостойкостью известных поликонденсационных матриц, что сильно связывается в относительно жестких условиях, характерных для введения сульфогрупп. Полимерные материалы на основе продуктов конденсации фурфурола с различными соединениями, как известно, высоко термостабильны [94,95]. При получении сульфокатионита в качестве полимерной матрицы для введения сульфогрупп нами был использован полимер полученный путем поликонденсации фурфурола со стиролом. Использование вместо дивинилбензола фурфурола обусловлено с одной стороны доступностью последнего в условиях нашей Республики, и повышенной химо-термостойкостью некоторых катионитов, вследствие наличия в структуре полимерной матрицы ароматических ядер и фурановых циклов [96,97].

Трехмерная структура полученного катионита определила необходимость использования при исследовании структуры и основных

свойств наряду с химическими методами анализа (элементный анализ, алкалометрическое титрование и др.) также физико-химических (потенциометрическое титрование, масс- и ИК-спектроскопия, термогравиметрия, фотокалориметрия, газо-жидкостная хроматография и др.). С целью установления структуры стирольно-фурфурольного полимера нами были использованы ИК-спектроскопические методы анализа [98].

Пики ионов малой интенсивности очевидно указывают на присутствие незначительных количеств непрореагировавших исходных компонентов реакции стирола и фурфурола. ИК-спектры исходного фурфурола и полученного отвержденного полимера показали характерные полосы в области  $1030-1050\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям сопряженных двойных связей гетероцикла фурфурола. Полосы поглощения в области  $1690-1670\text{ см}^{-1}$  соответствующие альдегидной группе фурфурола, в спектре отвержденного полимера отсутствуют.

На ИК-спектре сульфокатионита (рис.3.1.) полосы поглощения в области  $1260 - 1150\text{ см}^{-1}$ ,  $1060-1010\text{ см}^{-1}$ , согласно литературным данным, соответствуют  $\text{SO}_3\text{H}$ -группам. Полученный сульфокатионит монофункциональный. В ИК-спектре сульфокатионита отсутствуют полосы поглощения в области  $2600-3200\text{ см}^{-1}$ ,  $3400\text{ см}^{-1}$  соответствующие колебаниями гидроксильных и карбоксильных групп. Полосы деформационных колебаний в  $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H}$  области  $900-860\text{ см}^{-1}$  соответствуют 1,3 замещенному бензольному кольцу стирола и в  $800-860\text{ см}^{-1}$  – 1,3,4 замещенному бензольному кольцу стирола.

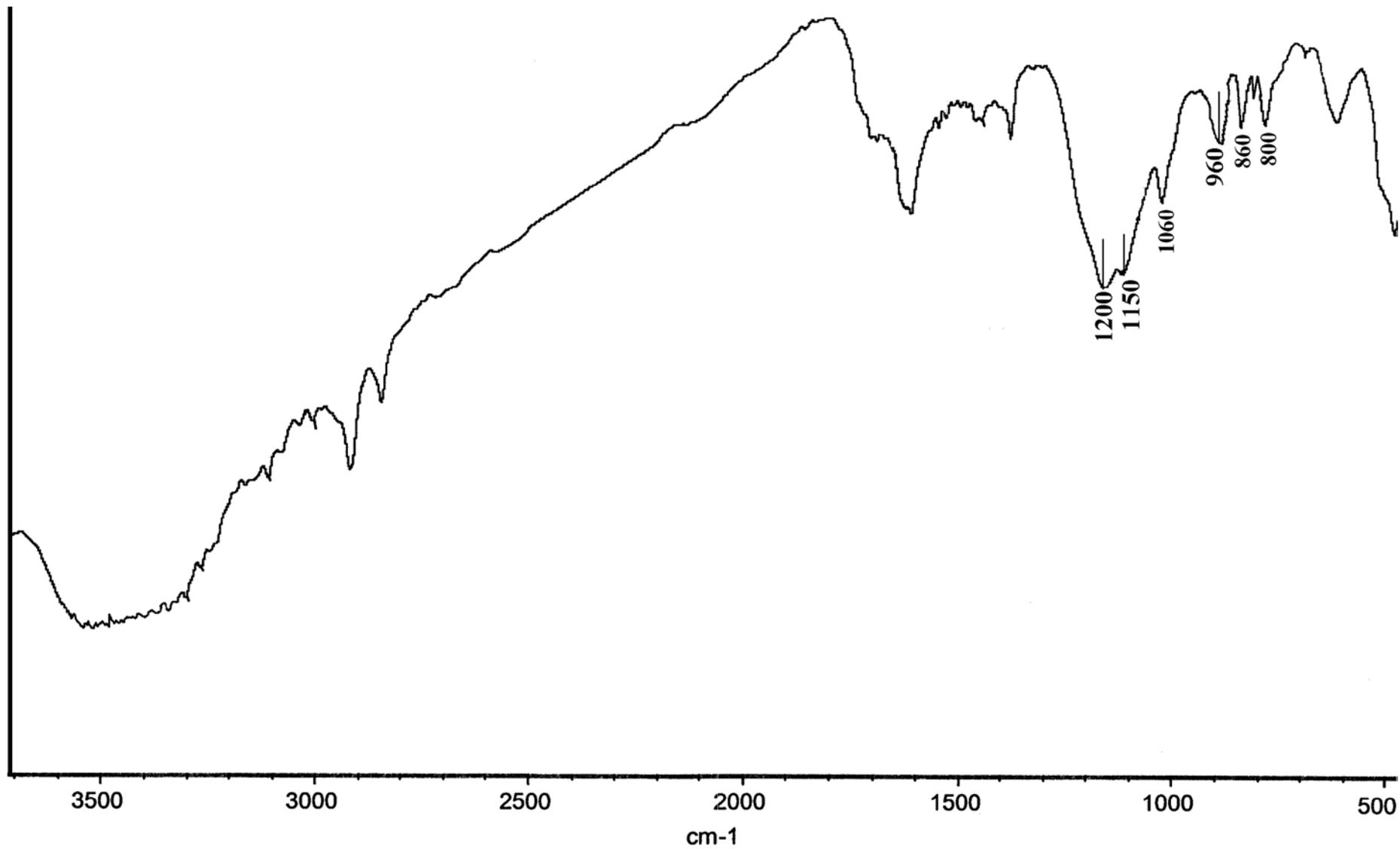
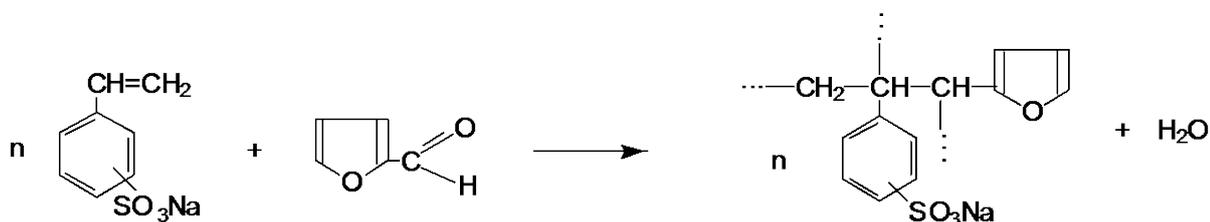


Рис.3.1. ИК-спектр сульфокатионита

Исходя из этого структуру сульфокатионита и схему поликонденсации натриевой соли п-стиролсульфокислоты и фурфурола можно представить следующим образом:



Важное значение имеет исследование сорбционных, физико-химических и механических свойств ионообменных полимеров, позволяющих определить области применения, преимущества и недостатки полученных ионитов. Кроме этого физико-химические исследования ионитов позволяют определить пути модификации свойств ионитов. С этой целью нами подробно проведены исследования основных эксплуатационных свойств полученного катионита.

### 3.2. Обменная емкость

Из основных химических свойств ионитов важное значение имеет ионообменная способность, которая характеризует иониты с целью оценки их эксплуатационных свойств. Величина ее, в основном, зависит от количества ионогенных групп ионита, степени их диссоциации, а также природы и концентрации обменивающихся ионов. Теоретическую обменную емкость полученного катионита рассчитывали по формуле [12]:

$$E_{теор} = \frac{1000}{a}$$

где: E – теоретическая обменная емкость, мг-экв/г;

a – молекулярная масса элементарного звена полученного катионита.

Кроме этого нами рассчитано теоретическое содержание процента серы в ионите:

$$E = \frac{32}{a}, \%$$

где: 32 – масса серы

a – молекулярная масса элементарного звена полученного катионита.

Практическую обменную емкость по содержанию серы рассчитывали по формуле:

$$E_{\text{прак.}} = \frac{S_{\text{прак.}} \cdot E_{\text{теор}}}{S_{\text{теор}}}$$

где:  $E_{\text{теор}}$  – расчетная теоретическая обменная емкость, мг-экв/г;

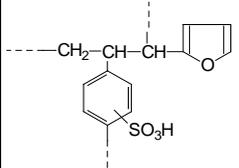
$S_{\text{теор}}$  – теоретическое содержание серы в ионите, %;

$S_{\text{прак.}}$  – практическое содержание серы в ионите, %.

Как известно, у сильнокислотных катионитов значение pH среды практически не влияют на величину обменной емкости. Статическую обменную емкость полученного сульфокатионита определяли по поглощению ионов натрия как в нейтральной, так и щелочной среде. Кроме этого определяли обменную емкость катионита в Na-форме по ионами кальция и магния. В таблице 3.1 приведены значения величины обменной емкости и величина кажущейся константы диссоциации активных групп катионита (pK).

Таблица 3.1

Обменные емкости полученного сульфокатионита

Ионогенная группа катионита	Обменная ёмкость, мг-экв/г:					pK
	Теоретическая	По содерж. % серы	По кривым титрования	Статическая обменная емкость		
				по 0.1N раствору NaOH	по 0.1N раствору NaCl	
	3.8	3.53	3.4-3.5	3.4 – 3.6	3.2 – 3.4	1.8-2.2

Для установления функциональности и степени их диссоциации была снята кривая потенциометрического титрования (рис.3.2.), которую снимали методом отдельных навесок катионита в Н-форме, путем контактирования раствора хлористого натрия и едкого натрия ( $C_{исх}=0.1N$  раствор) по методике [99].

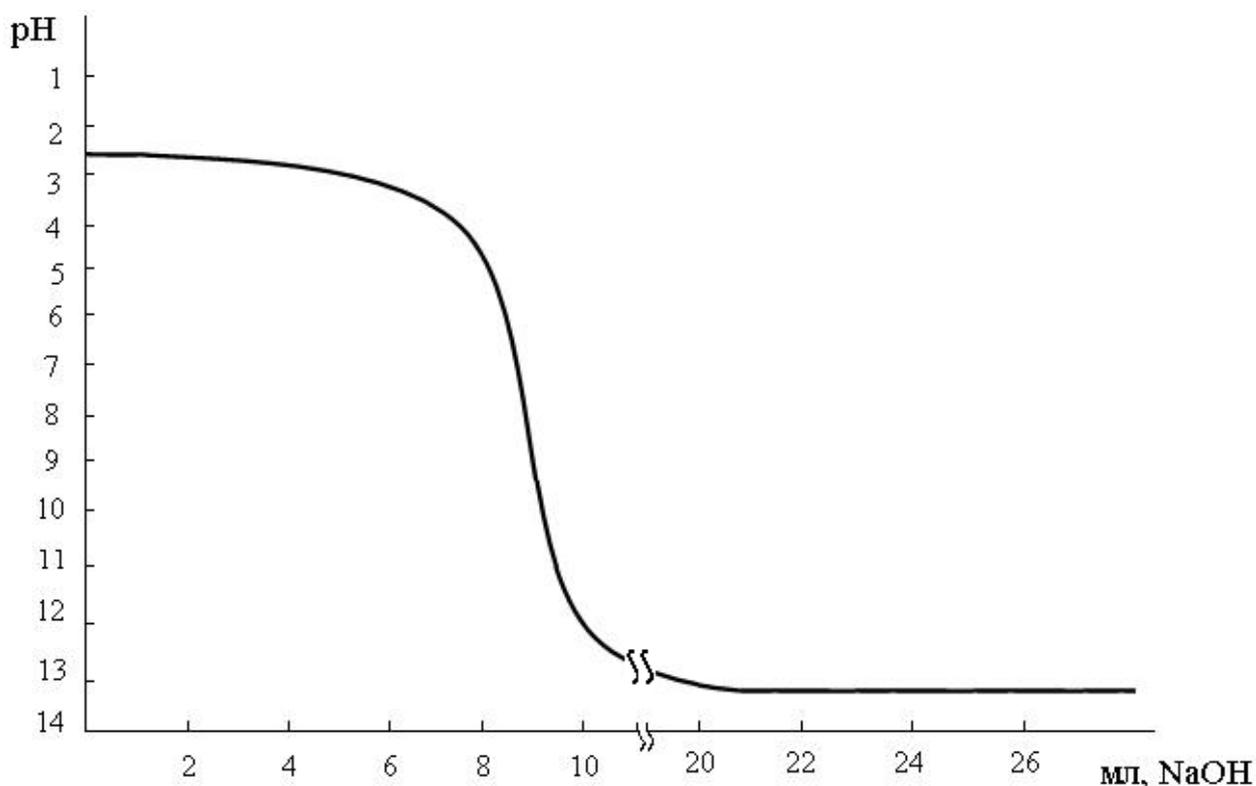


Рис.3.2. Кривая потенциометрического титрования.

По достижении равновесия через 48 часов определяли pH раствора на pH-метре «pH-340». Из рис.3.2 видно, что кривая потенциометрического титрования характеризует катионит как монофункциональный диссоциирующий в нейтральной, слабо- и сильнощелочной средах.

Кажущаяся константа диссоциации (pK) ионогенных групп катионита, найденная из кривой титрования по Гриссбаху [99] равна  $pK=1.8\div 2.2$ . Значение pK кажущейся константы диссоциации также свидетельствует, что полученный катионит относится к группе сильнокислотных ионитов.

Присутствие  $SO_3H$ -групп в структуре полученного катионита подтверждают ИК-спектры поглощения сульфированного полимера (рис.3.1.). Так  $SO_3H$ -группы в спектре сульфированного полимера характеризуются полосой поглощения в области  $1200\text{ см}^{-1}$ , что согласуется

с литературными данными [100]. Из данных табл. 3.1 видно, что величина обменной емкости катионита полученная из кривой потенциометрического титрования, расчета по содержанию серы и теоретическая практически мало отличаются от значений статической обменной емкости. Основные свойства полученного сульфокатионита приведены в таблице 3.2.

Также исследовали сорбционную способность сульфокатионита к ионам кальция, магния, меди, никеля проводили из 0.1N растворов  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{NiSO}_4$ . Поглощение кальция и магния определяли трилонометрически, меди йодометрически, никеля фотоколориметрически [101,102]. Из данных приведенных в таблице 3.2 видно, что полученный сульфокатионит имеет достаточно хорошие показатели сорбции по исследуемым ионам [103].

### **3.3. Динамическая обменная емкость**

Учитывая, что ионообменные процессы в промышленности проводятся в динамических условиях, нами была определена динамическая обменная емкость полученного сульфокатионита, пропусканием 0.1N раствора NaOH через слой ионита по методике указанной на странице 36. Величины рабочей и полной динамической обменной емкости сульфокатионита представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.2.

## Основные свойства полученного сульфокатионита

№	Показатели	Мольное соотношение натриевой соли п-ситролсульфокислоты к фурфуролу		
		1:2	1:1,5	1:1
1.	Влажность, %	28	26	26
2.	Насыпной вес, г/мл	0.68	0.6	0.56
3.	Удельный объем набухшего катионита в Н-форме, мл/г	2.4 – 2.8	2.6 – 2.8	2.8 – 3.0
4.	Статическая обменная емкость по раствору, в мг-экв/г:			
	0.1 н. раствору NaOH	2.9 – 3.0	3.6 – 3.8	4.2 – 4.5
	0.1 н. раствору NaCl	2.4 – 2.6	2.8 – 3.0	3.0 – 3.2
	0.1 н. раствору CaCl <sub>2</sub>	3.6 – 3.8	3.6 – 3.8	4.0 – 4.2
	0.1 н. раствору CuSO <sub>4</sub>	2.2 – 2.3	2.4 – 2.6	2.8 – 3.0
5.	Статическая обменная емкость после кипения в течение 10 часов по 0.1н. раствору NaOH, мг-экв/г:			
	в воде	2.8	3.6	4.2
	в 5н. растворе HCl	2.8	3.4	4.0
	в 5н. растворе NaOH	2.6	3.4	4.0
6.	Механическая прочность	98	98	99

Таблица 3.3.

## Ионообменная способность полученного сульфокатионита

Ионит	СОЕ по 0.1N раствору, мг-экв/г:		Удельный объем набухшего катионита, мг/г		Динамическая обменная емкость, мг-экв/л	
	NaOH	NaCl	Н-форма	Na-форма	полная	рабочая
Сульфокатионит	3.6	3.0	2.8	3.0	1420	1150

Из данных таблицы 3.3. видно, что сульфокатионит обладает достаточно высокие показатели рабочей и полной динамической обменной емкости.

**Десорбция поглощенных ионов сульфокатионитом**

Десорбцию поглощенных ионов определяли используя в качестве десорбирующего агента раствор 2 N серной кислоты и воды. Насыщенный в отдельности ионами натрия, кальция и магния сульфокатионит заливали на 48 часов 2 N раствором серной кислоты. Результаты исследований приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4.

Десорбирующий катион	Сорбировано, мг-экв/г	Десорбирующий агент, мг-экв/г		Десорбировано, мг-экв/г
		H <sub>2</sub> O	2N раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
натрий	3.6	0.3	3.0	3.3
кальций	3.3	0.06	2.8	2.86
магний	2.5	0.1	2.2	2.3

Данные таблицы 3.4 показывает, что процент десорбции десорбированных ионов доходит до 90-95%.

### 3.4. Изучение кинетических свойств полученного сульфокатионита

Наряду с ионообменной емкостью ионитов, практически важное значение имеет скорость протекания ионного обмена – кинетика процесса, изучению которой посвящены многочисленные исследования ученых [104,105]. Многие иониты, обладая высокой обменной емкостью, не имеют достаточно хороших кинетических свойств. Существуют несколько методов изучения скорости ионного обмена на ионитах: статический, динамический и др. Самым простым и удобным является статический метод. Скорость протекания ионного обмена на полученном сульфокатионите [106] характеризовали поглощенным количеством ионов кальция из 0.1N растворов  $\text{CaCl}_2$  (мг-экв/г) в единицу времени (минуты) в статических условиях. Для сравнения исследовали кинетические свойства промышленного полимеризационного катионита КУ-2×8. Были определены полные обменные емкости указанных катионитов в Na-форме по 0.1N раствору  $\text{CaCl}_2$ : КУ-2×8 – 5.4 мг-экв/г, полученный сульфокатионит – 3.6 мг-экв/г.

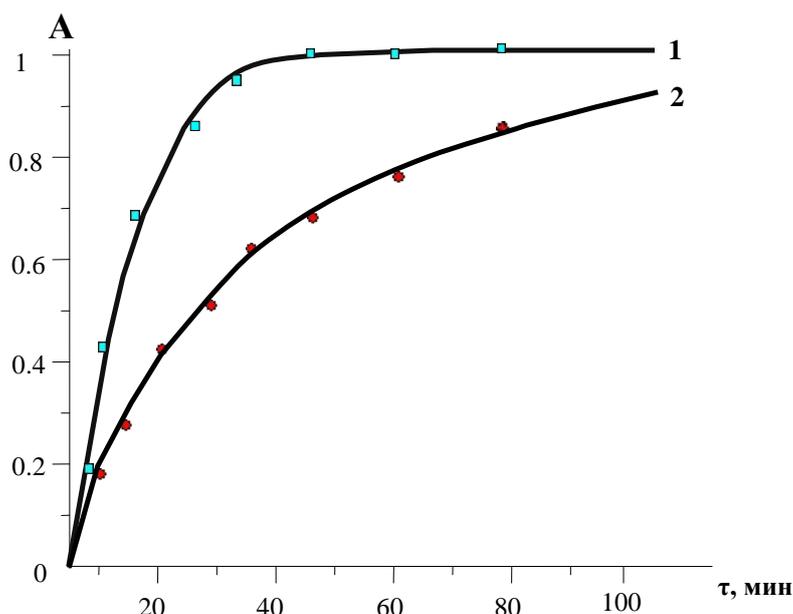


Рис.3.3. Скорость сорбции ионов кальция катионитами:  
1 – полученный сульфокатионит; 2 – КУ-2×8.

Из кинетических кривых (рис.3.3) видно, что степень насыщения катионита КУ-2×8 за 30 мин протекания процесса сорбции составляла 2.8 мг-экв/г, а на катионите КУ-ФС 3.4 мг-экв/г, т.е. полученный катионит по своим кинетическим свойствам не уступает известному универсальному катиониту КУ-2×8. С целью уточнения механизма обмена ионов натрия на кальций использовали известные зависимости скорости ионного обмена от времени:

$\lg(1-A)=k_1\tau$  – для пленочной;

и  $A=k(\tau)^{1/2}$  – для гелевой кинетики;

где,  $A$  – относительное содержание сорбируемого иона в катионите – степень достижения равновесия для системы с проточными растворами (динамический метод), но их можно использовать в статических условиях с растворами ограниченного объема при большом соотношении жидкой фазы к катиониту (в наших условиях  $J_{\text{фаза}}:T_{\text{фаза}}=1000 \text{ мл}:1 \text{ гр.}$ ).

$\tau$  – время, мин.

Значение  $A$  определяли по уравнению:

$$A = \frac{m_{\tau}}{m_{\infty}}$$

где,  $m_{\tau}$  – количество сорбированного иона кальция за время  $\tau$ ;

$m_{\infty}$  – количество сорбированного иона кальция при равновесии.

На основании экспериментальных и расчетных данных были построены кинетические кривые, представленные на рис.3.4 и 3.5.

При построении графика зависимости  $\lg(1-A)$  от  $\tau$ –экспериментальные точки для испытуемых катионитов не укладываются на прямую линию. Очевидно, что на скорость сорбции доминирующее влияние оказывает внутридиффузионный механизм кинетики. О лимитирующем влиянии гелевой кинетики можно судить также, по линейной зависимости в координатах  $A$  от  $\sqrt{\tau}$  для начальной стадии процесса, когда  $A<0.4$  (рис. 3.4) и по кривым зависимости  $Vt$  от  $\tau$

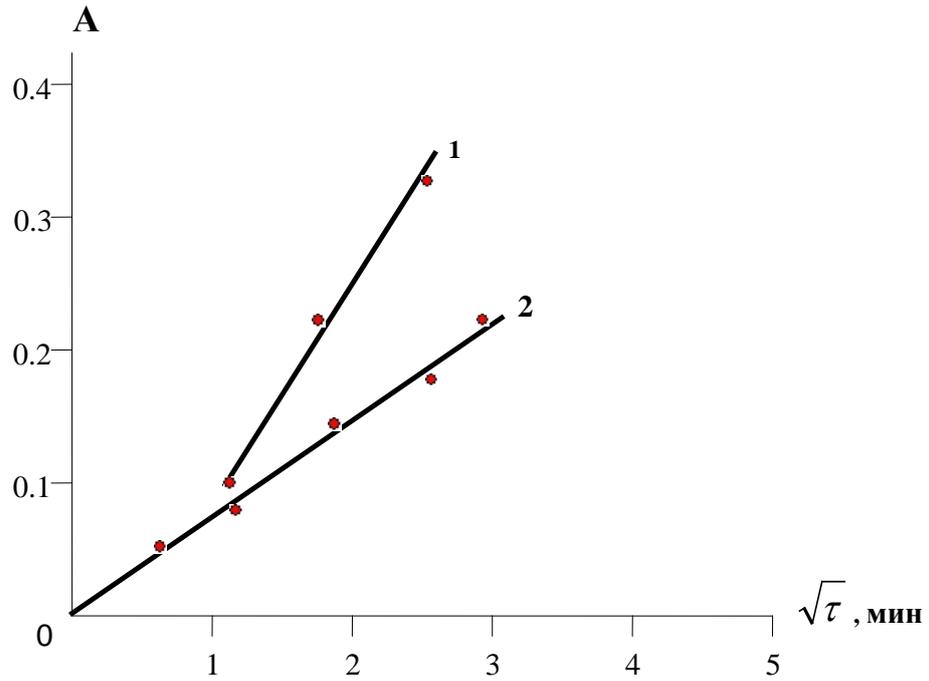


Рис.3.4. Приложимость уравнения диффузии к поглощению ионов кальция. 1 – – полученный сульфокатионит, 2 – КУ-2×8.

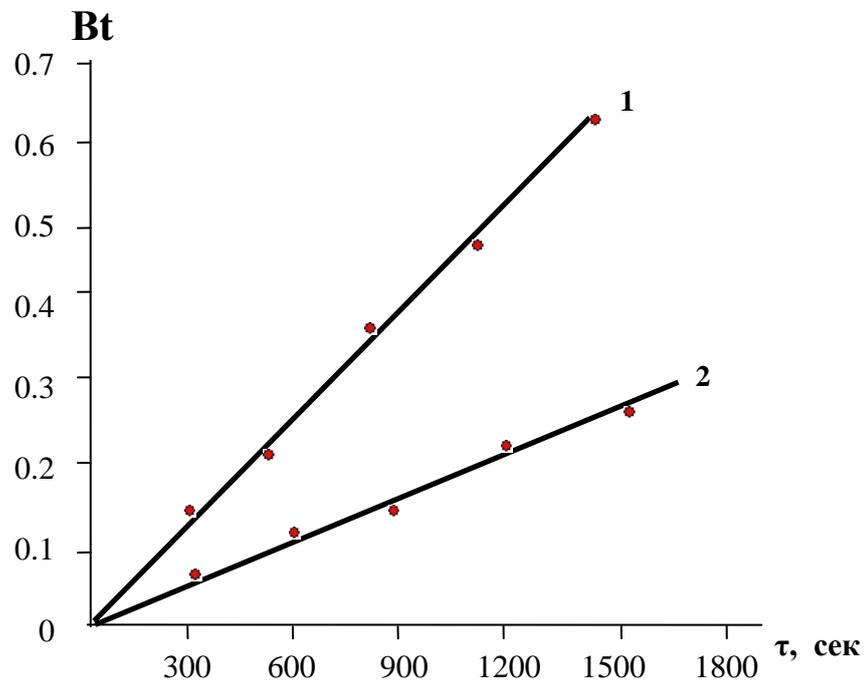


Рис. 3.5. Приложимость уравнения диффузии к обмену ионов  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  на катионитах: 1 – – полученный сульфокатионит, 2 – КУ-2×8.

для всего хода процесса, где в первом приближении экспериментальные точки укладываются на прямые линии (рис.3.5),  $Bt$  – безразмерная величина, является функцией от  $A$  и определяется по таблице [97].

Важной кинетической характеристикой процесса сорбции является коэффициент диффузии в ионите. Значение его определяли по формуле:

$$\bar{D} = \frac{Bt \cdot r^2}{\tau \cdot \pi^2}$$

где:  $\tau$  – время контакта раствора с катионитом, сек;

$r$  – радиус зерна катионита в набухшем состоянии, см.

Расчетная величина коэффициента диффузии кальция после 7 часового контакта фаз составляет для катионита КУ-ФС –  $6.8 \cdot 10^{-8}$ , а для катионита КУ-2×8 –  $5.6 \cdot 10^{-8}$ . Результаты исследований показывают, что полученные катиониты по сорбционным и кинетическим свойствам не уступают промышленному катиониту КУ-2×8.

### **3.5. Изучение термостойкости полученного сульфокатионита**

Ионообменные полимеры находят широкое применение во многих областях науки и техники. В производственных условиях иониты часто приходится использовать в водных растворах кислот, щелочей при повышенных температурах [107]. Использование ионитов в высокотемпературных производственных процессах лимитируется недостаточной термостойкостью известных марок ионитовых полимеров выпускаемых промышленностью [108]. Большинство ионитов, особенно, поликонденсационного типа, согласно литературным данным, отличаются пониженной термостойкостью, вследствие чего их применение ограничено. С этой точки зрения, изучение термостойкости ионитов имеет практическое значение, т.к. показывает допустимые пределы температур и рекомендовать исследуемые иониты для работы при повышенных температурах.

Термическую устойчивость полученного катионита КУ-ФС исследовали в воде, в водных растворах кислот и щелочи, а также методом дифференциально-термического анализа. Термическую устойчивость характеризовали по изменению обменной емкости, набухаемости, потери веса ионита. Для сравнения исследовали термостойкость в аналогичных условиях известных марок катионитов КУ-1 (на основе фенолсульфокислоты и формальдегида) и КУ-2 (на основе сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола).

### Термостойкость сульфокатионита в воде.

Образцы катионита подвергались нагреванию в воде при температуре кипения воды в течение определенного времени. Мерой термической устойчивости катионита служила величина относительной потери емкости рассчитанная по данным алкалометрического титрования:

$$R = \frac{E_0 - E}{E_0} \cdot 100\%$$

где, E и E<sub>0</sub> – обменная емкость катионита до и после нагревания.

Катиониты использовали в водородной форме. В таблице 3.5 приведены величины обменной емкости катионитов.

Таблица 3.5.

Термическая устойчивость катионитов в воде  
(при температуре кипения воды, время прогрева – 72 часа)

Катиониты	СОЕ по 0.1N раствору, мг-экв/г:				Потеря в весе, %	Удельный объем набухшего в воде катионита, мг/г	
	NaOH		NaCl			до термообработки	после термообработки
	до	после	до	после			
	термообработки						
Полученный сульфокатионит	3.6	3.55	3.4	3.35	2.0	3.5	3.0
КУ-1	3.1	2.65	1.8	1.55	14.4	3.5	2.8
КУ-2	4.6	4.54	2.8	2.76	5.0	4.8	4.3

Из данных таблица 3.5 видно, что величина обменной емкости катионита КУ-ФС в результате термообработки в течение 24 часов не изменяет своего значения, дальнейшее нагревание в воде в течение 72 часов незначительно снижает величину обменной емкости для КУ-ФС – 1-2%, тогда как у катионита КУ-1 потеря емкости соответствует 14%, а сульфокатионита КУ-2 – 1.3%. При нагревании испытуемых катионитов в воде уменьшение величины обменной емкости связано с процессом термического десульфирования, которые представляют собой реакцию гидролиза, в результате чего в водную фазу переходят ионы  $SO_4^{2-}$ .

Поэтому о термостойкости катионитов можно косвенно судить также по изменению pH водной вытяжки. Водные вытяжки после термообработки катионитов в течение 72 часов имели слабокислую реакцию (pH=4.8-5.6).

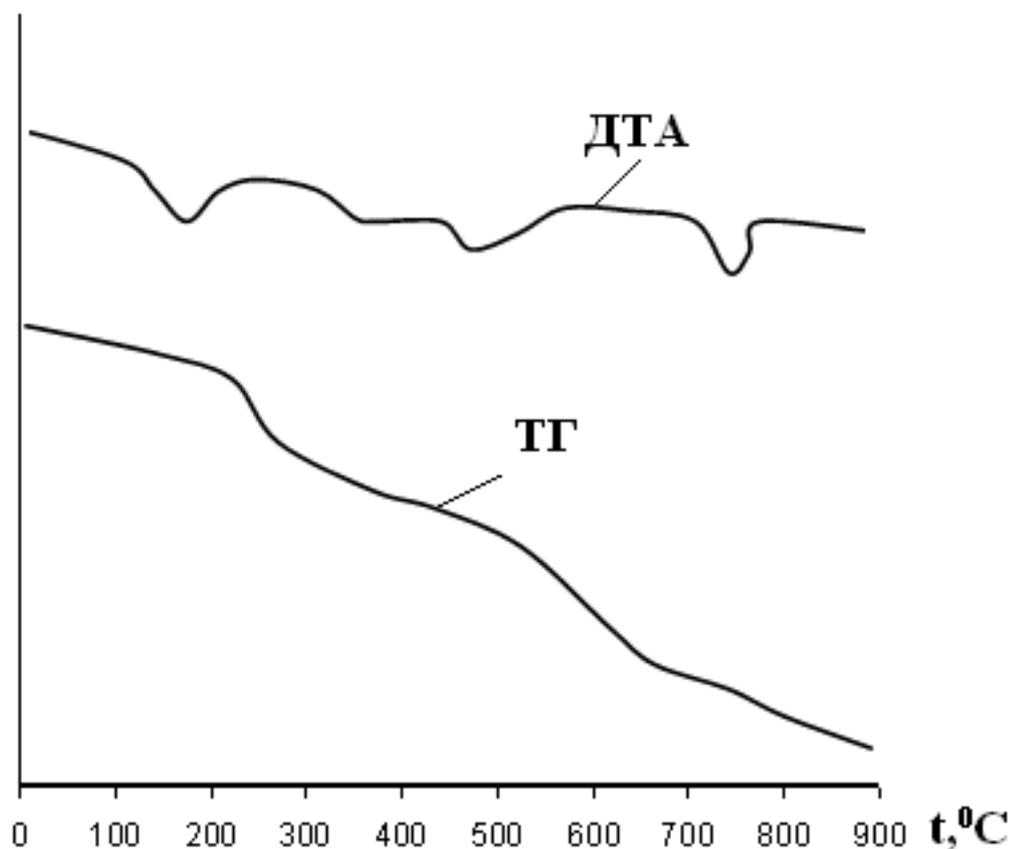


Рис. 3.6. Термограмма катионита КУ-ФС

Удельный объем испытуемых образцов катионитов почти не меняется, следовательно, существенных изменений в каркасе катионитов не происходит. Термическую устойчивость катионита КУ-ФС на воздухе исследовали методом термогравиметрического анализа. Воздушно-сухие образцы испытуемых катионитов подвергались дифференциально-термическому анализу на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. На рис.3.6 представлены дифференциально-термические кривые полученного сульфокатионита

Кривые нагревания характеризуются одним эндотермическим эффектом при  $t=118-140^{\circ}\text{C}$ , который можно отнести к обезвоживанию ионита. Отщепление функциональных групп т.е. разложение каркаса полученного сульфокатионита начинается под воздействием эндотермического эффекта при  $t=270-350^{\circ}\text{C}$ . Каркас катионита, т.е. стирольно-фурфурольный полимер достаточно устойчив к действию высоких температур. При нагревании катионита до  $850^{\circ}\text{C}$  потеря в весе составляет около 48%.

### **3.6. Химическая устойчивость полученного сульфокатионита**

Химическая устойчивость ионитов является одним из важнейших показателей при оценке их эксплуатационных свойств и имеет практическое значение, так как дает возможность заранее определить области применения ионитов, условия их эксплуатации и хранения.

Химическая устойчивость исследуемых катионитов определялась по изменению обменной емкости после воздействия 5 N растворов азотной кислоты и едкого натрия в течение 5 часов кипячения.

Таблица 3.6.

Термо-химостойкость катионитов после кипения в течение 5 часов

Катиониты	Статическая обменная емкость, мг-экв/г:		
	до термообработки	после кипячения в 5N растворе HNO <sub>3</sub>	после кипячения в 5N растворе NaOH
Полученный сульфокатионит	3.8	3.7	3.6
КУ-1	3.1	2.1	2.8
КУ-2	4.6	4.2	4.5

Изучение термостойкости катионитов в растворах кислот и щелочи показало (табл. 3.6), что кипячение испытуемых катионитов в 5N растворе HNO<sub>3</sub> и 5N растворе NaOH уменьшило обменную емкость сульфокатионита на 3.2 и 2.7%, т.е. испытуемый сульфокатионит по термостойкости превосходит катионит КУ-1 и не уступает катиониту КУ-2 – полимеризационного типа.

### 3.7. Механическая прочность полученного сульфокатионита

Низкая механическая прочность ионитов ограничивает применение их в некоторых областях промышленности. Получение ионитов на основе фурфурола дает возможность получать ионообменные полимеры отличающиеся повышенной механической прочностью [109,110].

Испытания механической прочности катионита проводили двумя способами. Первый способ заключался в том, что ионит с определенным размером диаметра зерен ( $d_3=0.5$  мм) подвергался взаимному истиранию в сухом состоянии и в воде на вибрационной установке при определенной частоте качания в течение 6 часов.

Второй способ заключался в чередовании в динамических условиях процесса сорбции и десорбции, используя при этом 100 мл набухшего в воде катионита с одинаковым размером диаметра зерен ( $d_3=0.5$  мм). В обоих случаях сравнительную оценку механической прочности производили сопоставлением гранулометрического состава до и после испытания. Гранулометрическую стойкость оценивали в процентах после отсеивания измельченной фракции. В таблице 3.7 представлены результаты исследований механической прочности полученного сульфокатионита.

Приведенные в таблице 3.7 данные свидетельствуют о достаточного высоких показателях механической прочности исследуемого сульфокатионита, это по-видимому связано с содержанием в структуре ионита ароматических ядер и гетероциклических группировок.

Таблица 3.7

Испытание	Механическая прочность полученного сульфокатионита, %
Встряхивание в течение 6 часов:	
- в сухом состоянии	98
- в воде	96
Чередование 20 циклов сорбции и десорбции	95

### **3.8. Исследование возможностей применения сульфокатионита в процессах деминерализации различных вод**

Одним из многочисленных объектов применения ионитов являются предприятия водоснабжения. Это, в основном, предприятия энергетической, химической, радиохимической и др. производств. С этой точки зрения, повышение требования к качеству выпускаемых продуктов расширяет области использования обессоленной воды. Одним из распространенных методов получения обессоленной воды является метод ионообменной хроматографии. В условиях нашей Республики промышленные иониты, используемые в вышеуказанных объектах

являются такие как КУ-2×8, КБ-4, имеющие высокие показатели эксплуатационных свойств. Однако, следует отметить, что их применение ограничивается достаточно высокой стоимостью указанных ионообменников. Одной из актуальной задачей в водоподготовке является использование новых ионообменников, получение и применение которых давало бы положительный экономический эффект народному хозяйству нашей страны. Как известно, во многих регионах нашей Республики используемая в быту и на производстве вода имеет высокую жесткость, которая иногда доходит до 12 мг-экв/л вместо в соответствии с УзДСТ 950:2000 «Вода питьевая, гигиенические требования и контроль за качеством»- 2.5÷7 мг-экв/л. С целью возможности использования катионита КУ-ФС в процессах водоподготовки, исследовали его сорбционную способность к ионам кальция, магния, натрия, как из приготовленных нами модельных растворов, близких по составу вод некоторых регионов нашей республики, так из вод, привезенных нами для исследования из некоторых районов Сурхандарьинской области и Каракалпакстана. Катионит испытывали в Н- и Na-формах. 1 г катионита заливали 200 мл исследуемой воды. Через 24 часа воду отделяли от катионита и определяли ее жесткость трилометрическим методом в присутствии индикатора хромоген черный. Результаты исследований приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8.

Полученный сульфока- тионит	Шурчинский район Сурхандарьинской области		Муйнакский район Каракалпакстана		Тахиаташский район Каракалпакстана	
	Жесткость воды, мг-экв/л:					
	до	после	до	после	до	после
в Н-форме	13,0	3,5	11,0	3.0	12.0	3.2
в Na-форме		2.5		2.2		2.0

Из данных таблицы 3.8 видно, что при использовании испытуемого сульфокатионита в процессах умягчения воды, жесткость воды после контакта с катионитом соответствует требованиям предъявляемым УзДСТ. Кроме этого нами были проведены исследования по глубокому умягчению водопроводной воды, имеющий жесткость 3.5 мг-экв/л. После контакта в течение 6 часов водопроводной воды с сульфокатионитом жесткость ее соответствовала: полученный сульфокатионит в Н-форме – 0.8 мг-экв/л;

в Na-форме – 0.4 мг-экв/л.

Результаты полученных исследований свидетельствует о перспективности использования полученного сульфокатионита в процессах умягчения бытовых вод различных регионов нашей Республики.

## ВЫВОДЫ

1. Совместной поликонденсацией натриевой соли п-стиролсульфокислоты с фурфуролом получен новый монофункциональный сульфокатионит. Методами химического анализа и ИК-спектроскопии подтверждена структура полученного полимера. Изучено влияние температуры и продолжительности реакции поликонденсации на свойства сульфокатионита и на основании проведенных исследований определены оптимальные условия получения катионита.
2. Структура и свойства полученного сульфокатионита исследована с применением химических методов анализа в сочетании ИК-спектроскопией, потенциометрией, фотокалориметрией и др. Установлено, что полученный катионит монофункциональный, содержит только сульфогруппы, что позволяет использовать его в процессах ионного обмена в нейтральной и щелочных средах.
3. Исследованы кинетические характеристики полученного катионита с использованием уравнений диффузии при обмене ионов  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{+2}$ . Результаты экспериментальных данных обчисланные в анаморфозах пленочной и гелевой кинетики показали, что по скорости обмена ионов натрия на кальций полученный сульфокатионит не уступает полимеризационную катиониту КУ-2×8. Установлено, что полученный сульфокатионит характеризуется повышенной стойкостью к химическим и термическим воздействиям в воде, в водных растворах кислот и щелочей по сравнению с промышленными катионитами КУ-2×8 и КУ-1.
4. Показано возможность практического использования полученного сульфокатионита в процессах умягчения вод некоторых регионов нашей Республики с целью дальнейшего использования очищенных вод для бытовых нужд.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР

1. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященном основным итогам 2011 года и приоритетам социально-экономического развития на 2012 год // Народное слово, 20.01.2012.
2. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Е. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. - С.148-160.
3. Синявский В.Г. Селективные иониты. К.: Техника, 1967.
4. Сб. «Химические активные полимеры и их применение». Л.: Химия., 1969. - С.244-270.
5. Зеликман А.Н. Молибден. М.: Metallургия, 1970.
6. Шостак Ф.Т., Любман Н.Я. и др. «О применении солевых вод». М. 1966.
7. Тулупов П.Е., Быков М.М., Касперович А.И. и др. Сб. «Синтез и свойства ионообменных материалов». М.: Наука, 1971.
8. Андронов Е.А., Лукачева Т.М., И.А.Кузин. ЖПХ, 1973. - Т.46. - №8.
9. Суворовская Н.А., Караваяева С.Д. Сб. Ионообменные и экстракционные методы в химико-обогажительных процессах. М.: Наука, 1965. - С.39.
10. Ласкорин Б.Н., Токарев Н.Н., Водолазов Л.И. Сб. Ионообменная технология. М.:Наука, 1965. - С.55.
11. Асамбадзе Г.Д. Авторореферат канд. дисс. М., 1970.
12. Гельферих Ф. Иониты. М.: ИЛ, 1962.
13. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат, 1960. - С.52-83.
14. Черных Г.П., Черных Е.А., Емельянов И.С.. Синтез и изучение хроматографических свойств сульфокатионитов. //ЖПХ, **1997**. - Т. 70. - № 12. – С.1970-1974.

15. Солдатов В.С., Шункевич А.А, Марцинкевич В.В.. Сравнительные исследования процесса умягчения воды гранульными и волокнистыми ионитами. //ЖПХ, **2001**. - Т.74. - № 9. – С.1477-1480.
16. Печенюк С.И., Кондакова А.А., Кашулина Т.Г. К вопросу о динамике ионного обмена катионов меди(II), никеля(II), и железа(III) // ЖПХ, **2002**. Т.75. - № 11. – С.1820-1822.
17. Синякова М.А.и др. Особенности сорбции меди(II) и алюминия (III) различными катионитами // ЖПХ, **2000**. - Т.73. - № 3. – С.388-390.
18. Егиазаров Ю.Г., Кравчук Л.С. и др. Влияние природы обменного катиона на дегидратацию и термостабильность волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1.// ЖПХ, **2002**. - Т.75. №1. – С. 34-38.
19. Богатырев В.Л., Юрьев Г.С., Яхин В.С. Рентгенография ионитов. Новосибирск: Наука, 1982. - 62 с.
20. Гантман А.И.// ЖФХ. 1986. - Т.60. - №2. - С.454-460.
21. Тулупов П.Е., Гантман А.И. // ЖФХ. 1986. - Т.60. - №6. – С.1404-1408.
22. Емельянов И.С., Черных Г.П., Е.А.Черных. Синтез сульфокатионитов с взаимопроникающими полимерными сетками.// ЖПХ. **1998**. - №11.
23. Рассказова А.А., Тарасова Т.И. и др. Исследование процессов сорбции кадмия из промывных вод гальванического производства.// ЖПХ, **1991** - №12. – С.2609-1213.
24. Чернова М.В., Шашнина Г.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Ионохроматографическое определение констант ионного обмена некоторых неорганических катионов и аминов на сульфоацелированном катионообменнике.// Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия, **2004**. - Т.45. - № 1. – С.27-30.
25. Пирогов А.В., Чернова М.В., Немцева Д.С., Шпигун О.А. Влияние сульфлирующего реагента на методику синтеза и ионохроматографические свойства сульфированных стирол-

- дивинилбензольных сорбентов высокой степени сшивки.// Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия, **2002**. - Т.43. - №3. – С.172-177.
26. Soldatov V.S., Sosinovich Z.I., Korshunova T.A. Fast potentiometric titration of ionits// Doclady of of Academy of sciences of Belarus, **2001**. - Т.45. - №2. – С.71-75.
  27. Мазур С.Г., Злобина А.С. и др. Авторское свидетельство СССР №1810354. Сополимер стирола, Nвинил-3/5-метилпиразола, дивилбензола и этилстирола в качестве продукта для получения сульфокатионита. 23.04.1993. Бюл. - №15.
  28. Burkhard Köhler, Olaf Halle. Патент США № 6472479. Сульфированные гранулированные полимеры на основе стирола, винилпиридина и сшивающих агентов. **2002**.
  29. Schmid C.L. и др. Заявка на патент США №2002/0195392. Способ получения монодисперсного катионообменника гелевого типа. **2002**.
  30. Dimotsis G.L., Podszun W.K, Klipper R. Заявка на патент США № 2004/0006145. Процесс получения катионообменников гелевого типа. **2004**.
  31. Bachman R., Lotlar F., Seidel R. Патент США № 6384092. Способ получения сыпучих сильнокислотных катионообменников. **2002**.
  32. Степанов В.Н., Злобина А.С., Петрова Н.А., Имагулова О.С. Патент РФ №2050367. Способ получения сульфокатионита. **1995**.
  33. Рубене М.Х., Кузнецова Н.Н., Папукова К.П. и др. А.с. СССР №480729 Способ получения сульфокатионитов. 1976.
  34. Deufel P., Schöl A. Патент Великобритании № GB1595169. Способ получения ионообменных гранулированных полимеров и их подготовка. **2005**.
  35. Paliuras M., Feord D, Frey J. Патент США № 6740684. Способ получения сильнокислотных катионитов. **2004**.

36. Цирупа М.П. Структура и свойства полимерных сорбентов на основе сверхсшитого полистирола. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Москва, 1988.
37. Sakura Katsuhiko, Ueda Hingo, Takeuchi Haruki и др. Патент Японии №JP2000279825. Катионообменные смолы. **2000**.
38. Поконова Ю.В. Радиационнстойкие сульфокатиониты из нефтяных остатков. // Перспективные материалы **1997**. - №4.
39. Fernanda M. B. Coutinho Rosane R. Souza and Ailton S. Gomes. Синтез, характеристика и использование сульфокатионитов как катализаторы // European Polymer Journal, 2004. - Vol. 40. - Iss. 7. – С. 1525-1532.
40. Замбровская Е.В., Дитикова Т.В., Салдадзе Г.К. и др. Патент РФ. №2059660. Способ получения сульфокатионита особой чистоты. **1996**.
41. Паршина И.Н., Стряпков А.В. Сорбция ионов металлов органическими катионитами из карьерных растворов// Вестник ОГУ, **2003**. - №5. – С. 107-109.
42. Паршина И.Н., Стряпков А.В. Исследование процесса десорбции меди и цинка из катионита КУ-2×8// Вестник ОГУ, **2004**. - №1. – С. 97-100.
43. Кравчук Л.С., Лысенко Г.Н., Богушевич С.Е. и др. Влияние ионов хрома на деструкцию волокнистого сульфокатионита Фибан К-1 //Научно-технический журнал "Химические волокна", **2003**. - №3. - С.52-55.
44. Vachman R.E., Feistel L.D. и др. Патент США №6228896. Способ получения сильнокислотных катионитов. 2001.
45. Данилина А.Н., Рязанов Н.И., Журавлев П.И. Патент РФ №2089510. Способ обработки воды. **1997**.
46. Мамченко А.В., Ставицкий В.В. Патент Украины №2163569. Способ подготовки воды. **2001**.

47. Кольчевский А.К., Егорушкина Н.Н., Соколянский Д.А. Патент РФ №2133708. Способ очистки промывных вод от солей металлов. **1999**.
48. Бектенов Н.А., Ергожин Е.Е., Мекебаева А.К., Аловитдинов А.Б., Кариева Г.А. Сульфокатионит на основе глицидилметакрилата и альфа-фенилвинилфосфорной кислоты // Известия вузов. Химия и химическая технология. - **2003**. - Т. 46. - № 8. - С. 79-82.
49. Бектенов Н.А., Ергожин Е.Е., Бостанова Ж.Л., Акимбаева А.М. Сшитый сульфокатионит на основе сополимера глицидилметакрилата и феноксиэтилакрилата.// Пластические массы, **2001**. - №9.
50. Вислогузов А.Н., Гейвандов И.А. и др. Исследование ионообменного равновесия при натрий-катионитовом умягчении минерализованных вод.// Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. Серия «Физико-химическая». №1 (7), Ставрополь: СевКавГТУ, **2003**. – С.35-40.
51. Гейвандов И.А., Вислогузов А.Н. и др. Основные технологические показатели и характеристики процесса натрий-катионитного умягчения минерализованных вод // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. Серия «Физико-химическая». №1 (8), Ставрополь: СевКавГТУ, **2004**. – С. 58-62.
52. Гейвандов И.А., Вислогузов А.Н. и др. Расчет концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Na}^{+}$  в катионите и равновесном с ним растворе по данным экспериментальных исследований. // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. Серия «Физико-химическая». №1 (8), Ставрополь: СевКавГТУ, **2004**. – С. 84-90.
53. Стоянов Н.И., Гейвандов И.А. и др. повышение эффективности натрий-катионитового умягчения минерализованных вод для нефтепромысловых парогенераторов // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Проблемы повышения

- газонефтеотдачи месторождений на завершающей стадии их разработки и эксплуатации ПХГ», Ставрополь: СевКавГТУ, **2005**. – С. 52-58.
54. Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т. Влияние отходов целлюлозосодержащего сырья на физико-химические и механические свойства ионообменных композиционных материалов // Химия и химическая технология. - **2003**. - №3-4. - С. 30-33.
55. Чохонелидзе А.Н., Луцик В.Н. и др. Оптимизация режима регенерации катионита при обессоливании воды// Сб. трудов XV Международной конференции «Математические методы в технике и технологиях» ММТТ-15. Том 5., Тамбов **2002**. - С.7-8.
56. Галикеев А.Р. Использование твердых продуктов термokatалитического пиролиза в химической подготовке котловой воды // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Проблемы повышения газонефтеотдачи месторождений на завершающей стадии их разработки и эксплуатации ПХГ», Ставрополь: СевКавГТУ, **2005**. - С. 86-90.
57. Кочетов Г. М. Математическое моделирование и расчет параметров ионообменной очистки никельсодержащих сточных вод гальванических производств / Кочетов Г. М., Терновцев В. Е., Потапенко Л. И. // Экотехнологии и ресурсосбережение. - **2004**. - № 4. - С. 43-46.
58. Плохов Е.С., Михаленко М.Г. Редуцирование никеля (II) из отработанных растворов и промывных вод после кислого химического никелирования в гипофосфитных растворах // Тезисы докладов IV Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки» Нижегород, **2005**. - С.214.

59. Егиазаров Ю.Г., Потапова Л.Л., Радкевич В.З. и др. Новые каталитические системы на основе волокнистых ионитов // Химия в интересах устойчивого развития, **2001**. - №3. - Т. 9. - С.55-58.
60. Woźena N. Kolarz, Piotr P. Wiczorek. Porosity variation and swelling of cation exchangers// Angewandte Makromolekulare Chemie, 2003. - V. 96. - Issue 1. - P. 201-214.
61. Шаталов В.В., Никонов В.И., Никитин И.В. и др. Способ регенерации сульфокатионита. / Патент РФ №2166364. 10.05.**2001**.
62. Ферапонтов Н.В., Горшков В.И. и др. Способ регенерации сульфокатионита. / Патент РФ №2031853. 27.03.**1995**.
63. Mariamichel A., Krishnamoorthy S. Синтез и свойства композиционных ионитов// J. Sci. and Ind. Res., **1997**. - №11. - Т.56. - С.680-685.
64. Иониты Дифоникс: свойства и применение// Separ. Sci. and Technol. 1-4, **1997**. – Т. 32. С.1-35.
65. Xie Xianglin, Xu Mancai, Zhang Chimei, Zhang Shang Адсорбция кофеина за счет водородных связей макропористым сшитым сульфированным полистиролом // Hunan shifan daxue ziran kexue xuebao, **1998**. - №2. - Т.21. - С.45-48.
66. Bachmann Reinhard, Feistel Lothar, Seidel Rudiger, Siekiera Karl-Heinz. Метод изготовления катионообменных смол. Патент Германии, 1998.
67. Bachmann Reinhard, Feistel Lothor, Seidel Rudiger, Siekiera Karl-Heinz, Wegewitz Kurt. Способ получения текучих катионообменных материалов. Патент Германии, **1999**.
68. Кардаш М. М., Артеменко С. Е., Федорченко А. А., Тараскина О. Е. Эффективность применения ионообменных волокнистых материалов для очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ// Хим. волокна, **1998**. - №4. – С.48-50.

69. Klipper R., Wagner R., Halle O., Rall K., Lutjens H. Способ получения катионообменного материала с пониженным выделением в окружающее пространство. Патент Германии, **2000**.
70. Чаилиц Д. Н., Титова Л. Ф., Бажанов Ю. В., Бубнова И. А., Смирнов В. А., Космодемьянский Л. В., Казаков В. П., Кочнев В. В., Столярчук В. И. Способ приготовления ионитного формованного катализатора. Патент РФ, **2000**.
71. Chen Qun, Wang Ping, Yin Fang-hua, Chen Hai-gun. Получение и применение катализатора на основе макропористой сильноокислой катионообменной смолы C 102// Shiyou huagong, **1999**. - №12ю - Т.28. – С.815-819.
72. Krylov E. A., Rabinovich I. B. Диаграммы физического состояния систем катионит-вода в зависимости от типа солевых форм// Int. Conf. "The Probl. Solvat. and Complex Format. Solut.", Ivanovo, June 29 - July 2, **1998**. - С.394.
73. Крылов Е. А., Рабинович И. Б., Цветков В. Г. Ионообменные свойства // 6 Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров, Казань, 8-12 сент., **1997**. - С.179.
74. Климов В. И., Крючков В. В., Злобина А. С., Петрова Н. А., Бояркина Н. М. Непрерывный способ получения сульфокатионита. Патент РФ, **2000**.
75. Widdecke H., Dettmer M., Reith W. Сильнокислая катионообменная смола, ее получение и применение. Патент Германии, **2000**.
76. Petruzzelli D., Mascolo G., Barile G., Tiravanti G., Marton A. Изучение с целью идентификации высвобождающихся компонентов из ионообменников // React. and Funct. Polym., **1997**. №1-2. - Т.35. - С.89-98.
77. Бочарников В. А., Сидоренкова Н. В., Андреев В. О., Сверщ И. Г., Лаптева В. А. Получение сульфокатионита из отработанного моторного масла // Реактив-2002, **2002**. - С.164-165.

78. Сепарация нейтральных аминокислот на колонках с насадкой из сильноокислых катионообменных смол на основе полистирола с низкой катионообменной емкостью // Gaodeng xue xiao huaxun xue bao, **2001**. - №12. - Т.22. - С.2100-2103.
79. Kohler Burkhard, Seidel Rudiger, Halle Olaf, Wenz Eckhard. Сульфированные полимеры, полученные суспензионной полимеризацией стирола, винилпиридина и сшивающего мономера. Патент Германии, **2003**.
80. Zhi-Ping Zhu, Bei-lei Zhu. Исследования загрязнения катионообменной смолы октадециламином и регенерации смолы // Changsha dianli xue yuan xue bao. Ziran kexue ban, **2000**. - №3. - Т.15. - С.74-76.
81. Nomoto Shinya, Chiba Hiroshi. Разделение аминокислот ионообменной хроматографией // Kagaku to kyōiku, **2000**. - №3. – Т.48. – С.196-197.
82. Панченко И. М., Панченко М. С., Мосиевич А. С., Панасюк А. Л., Полищук Н. В. Сорбционные и влагопереносные свойства ионитов в электрических // Электрон. обраб. матер., **2001**. - №4. – С.36-43.
83. Xue S. S., Gula M. J., Harvey J. T., Horwitz E. P. Контроль за содержанием железа в электролите, содержащем медь, в присутствии монофосфоно-сульфонсодержащего сорбента // Miner. and Met. Process., **2001**. №3. – Т.18. – С.133-137.
84. Стрельникова О. Ю., Бобрешова О. В., Аристов И. В. Механизмы электропроводности водных растворов аминокислот и ионообменных смол в аминокислотных формах // Сорбц. и хроматограф. Процессы., **2002**. – №5-6. – Т.2. – С.497-513.
85. Dominguez Lourdes, Benak Kelly R., Economy James. Высокоэффективные полимерные катионообменные волокна // Polym. Adv. Technol., **2001**. - №3-4. - Т.12. - С.197-205.

86. Podszun Wolfgang, Schnegg Ulrich, Klipper Reinhold, Schmid Claudia  
Получение гелеобразного катионообменника. Патент Германии, 2002.
87. Yadav G. D., Kulkarni H. V. Катализ ионообменной смолой при синтезе // *React. and Funct. Polym.*, **2000**. - №2. – Т.44. - С.153-165.
88. Kebets Pavel A., Nesterenko Pavel N. Обменные свойства цвиттер-ионов с участием сшитого полистирола, содержащего сульфогруппы // *Mendeleev Commun.*, **2002**. - №4. - С.155-156.
89. Таджиходжаев З. А. К вопросу о термостабильности ионообменных материалов на основе вторичного сырья/ Деструкция и стабилизация полимеров, **2001**. - С.196-197.
90. Безуглый В.Д. Полярография в химии и технологии полимеров. М: Химия 1968. – С.107.
91. ГОСТ 20255.2-89. Метод определения динамической обменной емкости.
92. Богатырев В.Л. Иониты в смешанном слое.- Л.: Химия, 1968. – С.74-76.
93. Полянский Н.Г. Сб. Синтез и свойства ионообменных материалов», М.: «Наука», 1968. – С.85-88.
94. Жураев А.Б., Адылов Р.И., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А. «Исследование химической деструкции полиэтилентерефталата»// Доклады АН РУз., Ташкент, **2004**. – С.68-72
95. Таджиходжаев З.А. Разработка ионообменных и композиционных материалов многофункционального назначения на основе вторичных продуктов производств и технологии их получения».: Автореф. дисс. ... докт. техн. наук., Ташкент, **2002**. – 32 с.
96. Муталов Ш.А., Турсунов Т., Назирова Р.А. Исследование сорбции ионов цветных металлов слабоосновными анионитами поликонденсационного типа // *Композиционные материалы*, **2003**. - №2. – С.7-8.

97. Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т. Синтез и исследование свойств катионообменных смол на основе вторичных продуктов химических предприятий // Журнал прикл. Химии, **1998**. – Т.72. – № 9. – С.1578-1580.
98. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. – Изд. Московского университета, 1979. – С.125-130.
99. Гриссбах Р. «Теория и практика ионного обмена», М.: Изд. ИЛ. 1963. – С.303-310.
100. Беллами Л. «Инфракрасные спектры сложных молекул», М.: ИЛ, 1963. – С.45-48.
101. Алексеев В.Н. «Количественный анализ», М.: Химия, 1972. – С.74-78.
102. Пешкова В.М., Громова М.И. Практическое руководство по спектрофотометрии и калориметрии. М.: изд-во Московского Университета, 1965. – С.45-47.
103. Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Исмаилов К. Сульфокатиониты на основе стирольно-фурфурольного полимера // *Kimyo va kimyo texnologiyasi*, **2005**. - Спец. выпуск. – С.87-90.
104. Никольский Е.П., Парашелова В.И. Законы обмена ионов между твердой фазой и раствором // *Успехи химии*, 1939. - №10. – С.1535-1539.
105. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. - М.: Химия, 1960. – 320 с.
106. Pulatov H.L., Tursunov T.T., Nazirova R.A., Sharipova U.I., Mutalov Sh.A. Obtaining and kinetic properties of sulfonic acid cation exchange resin based on furfural // III-Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах»: Тез. докл. - Санкт-Петербург, 2007. – С.183.

107. Полянский Н.Г. Термическая устойчивость некоторых солевых форм сульфобензол-формальдегидного катионита КУ-1 в воде.// Сб. «Синтез и свойства ионообменных материалов». М.:Наука, 1968. – С.109-112.
108. Тулупов П.Е. Термическая устойчивость различных сульфокатионитов.// Журнал физич. химии, 1965. - Т.39. - №11. – С.2708-2713.
109. Хакимов Р.С., Фатхуллаев Э., Джалилов А.Т. Синтез и исследование катионообменных смол на основе фурфурола // Журнал прикл. химии., 1983. - №9. – С.2082-2085.
110. Шарипова У.И., Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Муталов Ш.А. Синтез и свойства фосфорсодержащего катионита поликонденсационного типа // III-Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах»: Тез. докл. - Санкт-Петербург, 2007. – С.106.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Юлдашев А.А. Оқова сувларни оғир металл ионларидан тозалаш учун янги поликонденсацион сульфокатионит синтез қилиш // Умидли кимёгарлар-2012» Ёш олимлар, магстрантлар ва бакалаврият талабаларининг XXI – Илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. Тошкент, 2012. –Б.185-186.
2. Юлдашев А.А. Махаллий хом-ашёлар асосида ион-алмашинувчи полимерлар олиш// “Экология ва бизнес: табиат билан уйғунлик сари” илмий-амалий анжумани. Тошкент, 2012. – Б.30-32.