

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 547.362.3.678.052

КАДЫРОВ ОЙБЕК БАТЫРОВИЧ

Специальность: 5A522402 – Химическая технология продуктов
основного органического синтеза

СИНТЕЗ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ НА БАЗЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

Диссертация
на соискание академической степени магистра

Научный руководитель
к.т.н., доцент

Х.Э. Кадилов

Рекомендована к защите
решением заседания кафедры
органическая химия и ТООС
№ _____ от « _____ » _____ 2010 г

Зав. кафедрой «Органическая химия и
ТООС», д.х.н., профессор

О.С. Максумова

Заведующий отделом магистратуры
ТКТИ, к.т.н., доцент

А.К. Абдурахмонов

Ташкент – 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Введение	4
ГЛАВА 1	Синтез, свойства, технология производства и применение ионообменных смол	7
ГЛАВА 2	Методика проведения экспериментов	
2.1	Исходные реагенты	25
2.2	Определение обменной ёмкости синтезированных ионитов	26
2.3	Подготовка смолы к испытанию	28
2.4	Определение насыпной массы	29
2.5	Определение содержания влаги	29
2.6	Определение стойкости к действию химических сред	29
2.7	Дегидратация (дегидроциклизация) метилольмочевины	30
2.8	Методика приготовления ионитов из битума и серной кислоты	31
2.9	Методика приготовления ионитов из угля и серной кислоты	31
2.10	Конденсация фурфурола с мочевиной в присутствии формальдегида	32
2.11	Конденсация фурфурола с тиомочевинной в присутствии формальдегида и ортофосфорной кислоты	33
2.12	Методика приготовления ионитов из фурфурола и моноэтаноламина	36
ГЛАВА 3	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	
3.1	Синтез полидентантных соединений и ионообменных смол на их основе	37
3.1.1	Совместная конденсация фурфурола с мочевиной и	37

	формальдегидом	
3.1.2	Конденсация мочевины и тиомочевины с формальдегидом	43
3.1.3	Получение ионитов на базе отходов производства тиомочевины	47
3.2.	Технология производства ионообменной смолы на базе отходов производства тиомочевины	50
	Заключение	57
	Список литературы	58
	ПРИЛОЖЕНИЕ	

Программы целевых проектов по модернизации и техническому обновлению базовых отраслей нашей экономики, дают возможность внедрению современных инновационных технологий, призванных дать мощный толчок по выходу Узбекистана на новые рубежи, обеспечивающие конкурентоспособность нашей страны на мировом рынке.

Ислам Каримов

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Одной из весьма важных и перспективных областей применения полидентатных соединений – комплексонов, является использование их в качестве ионообменных смол.

Ионообменные смолы – иониты, нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Важнейшей областью применения ионитов была и остается водоподготовка. С помощью ионитовых фильтров получают деминерализованную (обессоленную) воду для паросиловых установок, многих современных технологических процессов и бытовых нужд. Ионитовые фильтры и электродиализные установки с ионитовыми мембранами применяют для опреснения морской или грунтовой воды с высоким содержанием. В гидрометаллургии иониты используют в процессах обогащения сырья, разделения и очистки редких элементов. иониты позволяют извлекать и др. металлы из растворов. Переработка радиоактивных отходов, удаление многих вредоносных примесей из сточных вод также успешно осуществляются с использованием иониты [1,2].

В промышленности иониты применяют для очистки или выделения продуктов органического и неорганического синтеза, в качестве катализаторов, как средство аналитического контроля технологических процессов. В пищевой промышленности иониты используют при рафинировании для улучшения качества вин и соков, в производстве витаминов и лекарственных препаратов. С их помощью из растительного и животного сырья извлекают ценные продукты биологического синтеза,

консервируют плазму крови, лечат некоторые заболевания. иониты все шире применяют в производственной практике, науке и быту.

В мире ежегодно разрабатываются ионообменные смолы сотни наименования: амберлиты (США, Япония), дуолиты (США, дауэкссы (США), зеролиты (Великобритания), леватиты (ФРГ), вофатиты (ГДР), катиониты КУ-1, КУ-2, СГ-1, КБ-2, КБ-4, аниониты АВ-16, АВ-17, АН-1, АН-2Ф, АН-18, АН-31, ЭДЭ-10П. Особое место среди ионитов имеет сульфуголь. Достоинствами сульфуголя является его доступность и дешевизна. Сульфуголь широко применяется для умягчения и химического обессоливания вод, а также в ряде других производств, где химическая и механическая стойкость ионита не имеет существенного значения.

В тоже время в республике имеются все необходимое сырьё, материалов и оборудования для производства ионообменных смол. В Республике ежегодно отпускается более 600 тыс. т. мочевины, 1000 т. тиомочевина, 7 тыс. т формальдегида, добываются тысяче тонн угля, выпускаются нефтяной битум. которые могут быть использованы как основное сырьё производства ионообменных смол.

Исходя из вышеизложенной, основной задачей диссертации было выбрано разработка технологии и синтез ионитов на базе местного сырья.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.

Настоящее исследование проведено согласно Гранта по фундаментальным исследованиям Комитета по координации и развития техники и технологии при КМ РУз по прикладным исследованиям шифр 6-062, на тему: «Синтез и изучение свойств новых ионообменных смол на основе местного сырья и отходов промышленности».

Цели и задачи исследования:

- изучение процесса сульфирования нефтяного битума и угля Шоргинского месторождений Сурхандаринского вилоята;
- получения ионообменных смол на основе меламинасодержащи отходов производства ОАО «Навоиазот»;

- изучение реакции совместной конденсации фурфурола с формальдегидом, мочевиной в присутствии ортофосфорной кислоты;
- получение, исследование свойств и разработка технологий новых ионообменных смол на основе фурфурола, нефтяного битума и угля.

Практическая ценность работы

- изучен процесс совместной конденсации фурфурола с мочевиной и формальдегидом в присутствии каталитических количеств ортофосфорной кислоты;
- изучена сульфирование нефтяного битума и угля месторождения Шоргин Сурхандаринского вилоята, полученные продукты были испытаны в качестве ионообменных смол.

Научная новизна и результаты работ.

- установлены оптимальные параметры взаимодействия фурфурола с мочевиной и формальдегидом в присутствии ортофосфорной кислоты;
- на основе продуктов сульфирование нефтяного битума и угля в присутствии госсиполовой смолы получены новые ионообменные смолы.
- предложена технология производства получения ионообменных смол на основе меламинасодержащих отходов производства ОАО «Навоиазот»;

Апробация работы. Основные результаты исследования доложены и обсуждены на конференциях: «Технологии переработки местного сырья и продуктов», сборник трудов республиканской научно-технической «Умидли кимёгарлар-2010», труды научно-технической конференции (Ташкент-2010).

Опубликованность результатов. По теме магистерской диссертации опубликованы 1 тезисов докладов. «Синтез новых полидентатных соединений и их применение» ТКТИ “Умидли кимёгарлар – 2010” илмий техник анжумани мақолалар тўплами. Тошкент-2010. 1 том, с.146

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 64 страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, указателя литературы из 54 наименований и приложения.

ГЛАВА I

1.1 Синтез, свойства, технология производства и применение ионообменных смол

Один из весьма важных и перспективных областей применения соединений – комплексонов является использование их в качестве полидентатных ионообменных смол.

Ионообменные смолы – иониты нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства – гидрометаллургии, энергетике, медицине, водоподготовке и водоснабжении, хроматографии, очистке. Сахарных соков и различных гидролизатов производство антибиотиков, чистых реактивов и др. [1] и др. Ионообменная технология нашла особо важное значение в гидрометаллургии при извлечении ионов редких, рассеянных и благородных элементов из сильноразбавленных растворов, при деминерализации воды и др.

В настоящее время в мировой литературе описаны ионообменные смолы несколько тысячи наименований. Однако в промышленности нашли применение ионообменные смолы около ста наименований. По принципу действия ионообменные смолы делятся на катиониты, аниониты и амфолиты.

Среды катионитов нашли широкое промышленное применение катиониты серии КУ-КУ-1; КУ-2; КУ-2-8а и др., которые получают конденсацией производных фенолов с формальдегидом. Конденсация парафенолсульфокислоты с формальдегидом – один из широко распространенных методов получения катионитов.

В литературе приводится большое количество работ по синтезу ионитов. В настоящей работе даются краткие химические основы синтеза лишь наиболее распространенных типичных ионитов.

Сильнокислотные катиониты, получаемые на основе реакции поликонденсации.

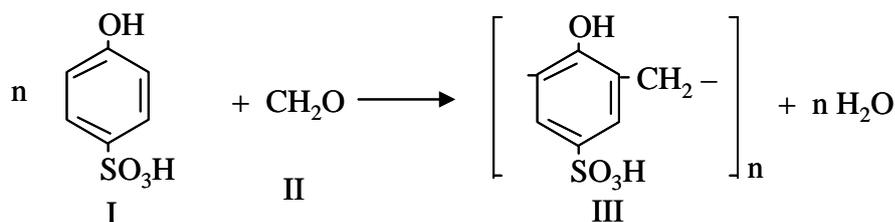
Конденсация парафенолсульфокислоты с формальдегидом – один из широко распространенных методов получения катионитов.

Парафенолсульфокислоту, получаемую сульфированием фенола олеумом или серной кислотой вместе с избытка кислоты, которая служит катализатором процесса, подвергают конденсации с формальдегидом (30%-ным водным раствором).

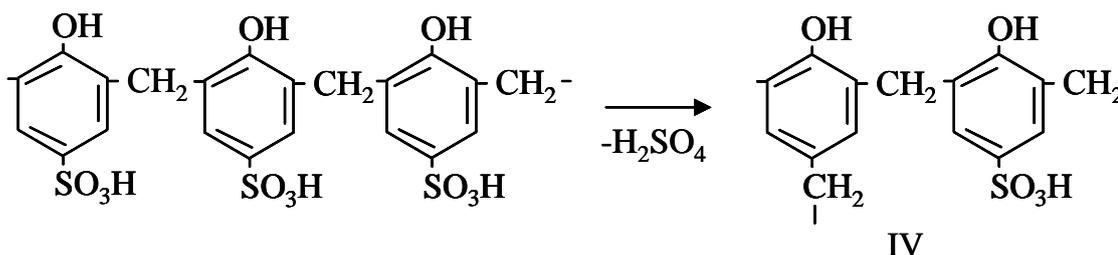
Вначале образуется жидкая смола, которая при дальнейшем нагревании переходит в нерастворимое состояние.

Химизм процесса можно переставить такой схемой:

I – стадия – образования линейного продукта конденсации.



II – стадия – образование трехмерного продукта конденсации



Продукт IV называют катионит – КУ-1.

По внешнему виду катионит представляет собою черный зернистый материал, состоящий из гранул неправильной формы. В настоящее время разработан промышленный метод получения катионита в форме правильных парообразных гранул (КУ-1Г). Динамическая обменная емкость катионита до проскока составляет:

540 мг-экв/л по 3,5 Н раствору хлористого кальция в цикле Na – катионирования при полной регенерации серной кислотой или соответственно поваренной солью.

Химическая стойкость катионита в условиях водоподготовки вполне удовлетворительна. Катионит неустойчив только к концентрированными щелочам и сильным окислителям при температуре выше 50⁰С. Катионит КУ-

1 отличается высокой механической прочностью: механические потери его в водоумягчительных условиях составляют 3-4% в год.

Катионит КУ-1 в настоящее время нашёл широкое применение в различных областях: для разделения редкоземельных металлов, для очистки и стабилизации крови с целью ее консервации, для деминерализации воды, для очистки сахарных сиропов, в фармацевтике и др. Катионит КУ-2 представляет собой многофункциональный катионит сильнокислотного типа. Единственная активная группа – SO_3H . Образуется КУ-1 обработкой хлорсульфоновой кислотой предварительно набухшего сополимер стирола с дивилбензолом и последующим омылением сульфохлоридного производного. Катионит КУ-2 отличается достаточной механической прочностью и химической стойкостью по отношению к щелочам, кислотам, органическим растворителям и некоторым окислителем. Катионит применим при работе в условиях повышенных температур (100-130⁰С).

Также к числу сильнокислотных катионитов относятся такие ионообменники как СБС-1, СБС-2, СБС-3, которые отличаются между собой количественным содержанием серы. По внешнему виду эти катиониты представляют собой черные гранулы неправильной формы. Они также механически прочны и устойчивы к действию кислот и щелочей. Катионит СБС нашел применение при изготовлении антибиотиков и в ряде других производств.

Основные свойства промышленных катионитов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Основные характеристики промышленных сильнокислотных катионитов

Свойства	КУ-1	КУ-2	СБС
Содержание влаги в товарном продукте, % (не более)	50	50	20
Размер гранул, мл	0,3 – 2,0	0,3 – 2,0	0,3 – 1,5
Насыпной вес товарного продукта, г/мл	0,7	0,7	0,5
Удельный объем в набухшем состоянии,	3,0 – 3,5	2,5 – 3,5	2,0 – 2,5

мл/г безводной смолы			
Статическая обменная емкость, мг-экв/г безводной смолы: по 0,1 н раствору			
CaCl ₂	1,6 – 2,3	4,2 – 4,5	2,3
По 0,1 н раствору NaOH	4,0 – 5,0	4,5 – 4,8	3,0
Динамическая обменная емкость по 3,5 мн раствору CaCl ₂ (мг-экв/л) при напольной регенерации в водородном цикле	430	730	500
Полная динамическая емкость по раствору CaCl ₂ при полной регенерации, мг-экв/г.	2,6	5,2	2,8

Наряду с сильнокислотными катионитами в промышленности выпускается и слабокислотные катиониты типа КБ-4, КФУ, СГ-1, КБ-4П2 и др.

КБ-4, КБ-4П2 представляет собой монофункциональные карбоксилные катиониты слабокислотного типа. Единственная активная группа – COOH. Они получают гранульной сополимеризацией метилметакрилата с дивинил бензолом в 1 – 4 % ном растворе поливинилового спирта с последующим щелочным омылением эфирных групп под давлением. Эти катиониты обладают высокой механической прочностью и химической устойчивостью и сохраняют работоспособность ранее при температуре 180-200⁰С. среди анионитов нашли широкое промышленное применения такие аниониты: АН-1, АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АВ-16, АН-17, АН-31, ПЭК и др. Основные свойства некоторых анионитов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Основные свойства промышленных анионитов

Показатели	АН-1	ЭДЭ-10П	АВ-16
Содержание влаги в товарном продукте, %(не более)	60	15	60

Размер гранул, мм	0,3 – 2,0	0,3 – 2,0	0,3 – 2,0
Удельный объем в набухшем состоянии, мл/г безводной смолы	2,2 – 2,8	2,8 – 3,3	4,0 – 5,0
Насыпной вес товарного продукта, г/мл	0,8	0,7	0,6
Статическая обменная емкость по 0,1 н HCl, мг-экв/г	4,0	7,0 – 8,0	7,0 – 9,0
по 0,1 н NaCl, мг-экв/г	0	0,8 – 1,0	1,5 – 2,5
Динамическая обменная емкость до проскока по 3,5 мн HCl при напольной регенерации, мг-экв/г	150	1000	1000

Синтез свойства технология производства ионообменных смол описаны в книгах [2 – 5,8].

Среди амфолитов в промышленности нашли применения иониты серии ВП, которые получают сополимеризацией винилпиридинов с дивинилбензолом [8 - 13].

Некоторые физико-химические свойства анионита ВП-1n (10% ДВБ) в сульфатной форме приведены в таблице 3.

Таблица 3

Физико-химические свойства анионита ВП-1n в сульфатной форме

Показатели	Класс «А»	Класс «Б»
Внешний вид	Гранулы сферической формы от белого до желтого цвета	
Массовая доля влаги, %	30 – 70	40 – 60
Гранулометрический состав массовая доля рабочей фракции, %	90 – 95	90 – 95
Зернение рабочей фракции в воздушно-сухом состоянии, мм	0,63 – 1,6	0,25 – 0,8
Удельный объем набухшего в	3,5 – 4,0	3,5 – 4,0

дистиллированной воде анионита, см ³ /г		
Удельная поверхность м ² /г	12 – 20	14 – 20
Полная удельная емкость по Cl-иону, мг-экв/г	4,8	4,8
Механическая прочность, %	96 – 100	96 – 100

Для выделения и концентрирования ионов некоторых платиновых металлов предложена новая хелатообразующая смола, содержащая тиосемикорбазидных группы. Эта смола образуется на основе макро сетчатого сополимера стирола и дивенилбензола, содержащий в качестве функциональной группы тиосемикарбозид, способный образовывать комплекс с ионами металлов. Хелатообразующая смола проявляет устойчивость в щелочной среде и в среде неокисляющих кислот. Изучены сорбционные свойства смол относительно к ионам. Вышеуказанные ионы могут быть выделены при помощи хелатообразующей смолы и селективного вымывания [14].

Назыровой Р.А. и сотрудниками изучена реакция поликонденсации фурфурола с полиэтиленполиамином, ароматическими кислотами, бромистым бензилом, и другими [15-18]. Полученные продукты были использованы в качестве ионообменных смол.

Предложено в качестве ионообменных смол хелатообразные волокнистые продукты с имидоацетатным и иминопропионатными группами на основе полистирол - полипропиленовых волокон [19]. Эти иониты обладают высокой механической прочностью и большой удельной поверхностью. Изучена сорбция ионов Cu²⁺ на этих ионитах. При этом установлено, что скорость ионного обмена не зависит структуры хелатных групп, растёт с увеличением содержания воды.

Золото из производственных отходов извлекали с использованием пористых ионообменных смол. Применение смолы Н-О обеспечило

практически полное извлечение как комплексных анионов золота из водных растворов, так и металлических частиц золота из водных дисперсий.

Изучено реакция совместной конденсации мочевины (тиомочевины) с формальдегидом и фурфуролом [20-24]. Полученный продукт был использован в качестве ионообменных смол для извлечения ионов Cu, Ag, Au, Pt, Pd и др. элементов из кислых растворов. При этом установлено. Что степень сорбции в основном зависит от концентрации HNO_3 , и достигается 89-90% при концентрации последних 2-4 моль.

Извлечение ионов металлов в малых количествах, а также очистка растворов от микро примесей в технологии зачастую сопряжены с необходимостью обрабатывать большие объемы концентрированных по макрокомпонентам растворов без изменения их состава и pH среды без внесения дополнительных загрязнений, что неизбежно при использовании реагентных методов. Этим всем требованиям соответствует только сорбционный способ концентрирования [25, 26]. Изучена сорбция хлоридных комплексов Pt (II), Pd, Rh (IV), Ir (III, IV) из модельных солянокислых растворов в статических условиях на волокнистых сорбентах на основе привитого сополимера поливинильного спирта с полиакрилонитрилом и полиамидных волокон с полиакрилонитрилом, обработанных сульфидом натрия [27], на сополимерах глицидилметакрилатэтилендиметакрилата с этилендиамином и диэтиламином [28], тиоловых полимерах стирального типа и сополимерах глицидилметакрилатэтилендиметакрилата с этилендиамином, сорбенте ПВБ-НП-8Т на основе сополимера стирола и 3 (5)-метилпиразола, ионитов с этилендиаминовыми и диэтиленаминовыми функциональными группами [29, 30], серосодержащем поливинилспиртовом волокне [31], цепных полимерных азот и серосодержащих, а также гетероцепных азотсодержащих полимерах.

Синтез и исследование свойств новых ионообменных смол и изыскание их областей практического применения интенсивно развивается.

В свете вышеизложенного можно сделать выбор о том что области применения ионообменных смол очень разнообразны, получение универсальных селективных ионитов на базе доступного промышленного сырья является весьма актуальной проблемой.

2.3. Другие области применения полидентатных соединений (комплексонов).

Полидентатные соединения (комплексоны) нашли широкое применение в качестве ионообменных смол, ингибиторов отложений минеральных солей, ингибиторов коррозии, при очистке и осушке газов от примесей, в химическом анализе, разделения редкоземельных элементов, теплоэнергетике, сельхозе, и др. [1-3].

В процессе очистке природного газа нашли широкое применение комплексоны такие как малоэтанолламин, диэтанолламин, N-метилдиэтанолламин.

Химической переработки фурфурола и получения из него различных смол имеется много работ. Фурфурол как полифункциональное органическое соединение, способное к самоокислению и осмолению, постепенно превращается сначала в черную вязкую, а затем в твердую хрупкую, нерастворимую и неплавкую смолу. Осмоление фурфурола может быть ускорено посредством катализаторов кислого и основного характера. Под действием ряда минеральных кислот при 25°C реакция протекает быстро и остановить ее на стадии образования плавкого и растворимого продукта не удается [32].

Уплотнение молекул фурфурола можно ускорить также путем добавления металлического железа, никеля, магния, цинка, олова в присутствии и в отсутствии кислот. В присутствии хлорного железа, хлористого аммония, уксуснокислого свинца и железной соли пироксалиновой кислоты фурфурол при нагревании образует вязкую смолу, постепенно превращающуюся в плавкую полутвердую массу, растворимую в ацетоне. Дальнейшее нагревание приводит к образованию неплавкого твердого хрупкого продукта.

Щелочи также способствуют процессу осмоления фурфурола. Так, Менье подвергал осмолению одну весовую часть фурфурола в семи весовых частях 17%-ного кипящего раствора щелочи. Другой метод поликонденсации фурфурола в щелочной среде описан Менсоном и Филипсом. Осмоление фурфурола возможно и в присутствии органических оснований. Некоторые сведения по фурфурольным смолам имеются в работах Таата и др. В литературе нет данных по фурфурольным смолам, обладающим механической прочностью и ионообменными свойствами, обусловленными отсутствием функциональных групп.

П. П. Шорыгик и В. В. Челинцев получили поливинил-фурановую смолу путем дегидратации вторичных спиртов, синтезированных из фурфурола по реакции Зайцева-Гриньяра [33-35].

Ионообменные группы вводятся до получения смолы или в процессе смолообразования. Второй метод введения ионообменных групп в смолу заключается в обработке ее сульфидирующими или аминирующими средствами. В 1945 г. американцы получили смолу с низким молекулярным весом из натриевой соли фурфурилиденсульфоновой кислоты с последующим отверждением фурфуролом. Полученный катионит имел емкость, доходившую до 2 мг- экв/г.

В 1948 г. в Японии полимеризовали фурфурол с 25 % раствором олеума в молярном соотношении 1 : 3,5. Получили черную хрупкую смолу с обменной емкостью 3,1 ммоль/г по 0,5 н раствору NaOH. Натрий из раствора хлористого натрия полученной смолой не поглощался. При обработке фурфурола 50% олеумом при 100°C получена смола, которая обладает емкостью 2,2 ммоль/г по 0,5 н раствору NaCl. При сульфировании продуктов конденсации фенола и фурфурола получена смола с обменной емкостью до 2,5 ммоль/г по 0,5 н раствору NaCl. Другие показатели и выход смолы не приводятся [36].

В 1949 г. японские исследователи В. А. Ивез и др обрабатывали 2-фуранкарбоновую кислоту ($C_4H_3O-COOH$) соляной кислотой; при этом

наблюдалось образование смолы с большим разложением. Обработка смеси 2-фуранкарбоновой кислоты 98% серной кислотой в соотношении 4:1 дала смолу черного цвета не растворимую в NaOH. Емкость смолы была 4,92 ммоль/г по 0,5 н раствору NaOH и 1,5 ммоль/г по 0,5 н раствору NaCl. В работе этих исследователей также не приводятся другие данные, характеризующие качество смолы [37].

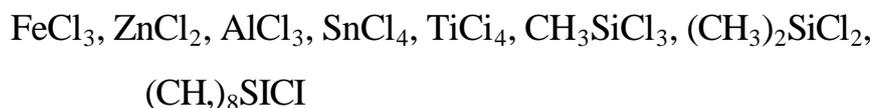
Американские исследователи Джеймс и Дадлей (американская Цианамидкомпания) в 1950 г. синтезировали ани-онообменную смолу, конденсируя фурфурол при нагревании с соединениями типа гуанидина в молярных соотношениях: 1 моль типа гуанадина с 1 – 2 молями альдегида или кетона, содержащими до 13 атомов углерода в присутствии 1 – 6 молей минеральной кислоты [38].

М. М. Котон и другие в 1941 г. изучали полимеризацию ρ -(2-фурил-акриловой кислоты при действии температуры и катализаторов кислого характера. Получена черная вязкая смола, растворяющаяся в органических растворителях при определенных условиях. Авторы изучали процессдекарбоксилирования, который всегда сопровождается смолообразованием [39].

Катионит КФУР-1 на основе β -(2-фурил)-акриловой кислоты и фурфурола, β -(2-фурил)-акриловая кислота, по-лимеризуясь по этиленовой связи, должна давать полимеры линейной структуры с карбоксильной группой на каждом элементарном звене. Однако, по литературным данным, эта кислота должна быть отнесена к категории плохо или вовсе не полимеризующихся органических соединений подобно коричной и кротоновой кислотам, так как здесь фурановое ядро замещено в β -положении по отношению к карбоксильной группе. Котон пытался полимеризовать β -(2-фурил)-акриловую кислоту, но данных о результатах его опытов в литературе нет.

Полимеризация β -(2-фурил)-акриловой кислоты изучена в среде растворителей: бензола, метилового и этилового спиртов, эфира, уксусной кислоты, уксусно-этилового эфира, дихлорэтана и толуола в интервалах

температур 0-120°C в присутствии инициаторов: перекись водорода, перекись бензоила, персульфата калия, аммония и ионных катализаторов, примененных впервые А. С. Султановым и А. А. Абдувалиевым для полимеризации силвана, а именно [41]:



за исключением CuCl_2 и TiCl_3 ,

а также $\text{TiCl}_4+(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$; $\text{TiCl}_3+\text{CH}_3\text{SiCl}_3$; $\text{ZnCl}_2+\text{CH}_3\text{SiCl}_3$;

$\text{ZnCl}_2+(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$; $\text{ZnCl}_2+\text{TiCl}_4$; $\text{ZnCl}_2+\text{TiCl}_3$, $\text{TiCl}_4+\text{CH}_3\text{SiCl}_3$;

$\text{TiCl}_3+(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$.

β -Фуриллакриловая кислота в присутствии инициаторов в вышеуказанных интервалах температур совершенно не полимеризуется. В присутствии ионных катализаторов FeCl_3 , SiCl_2 полимеризация также не идет, заметная скорость полимеризации наблюдается в присутствии ZnCl_2 и других комплексных ионных катализаторов.

В целях предупреждения процесса декарбоксилирования полимеризацию проводили при более низких температурах (97 – 98°C). Полученный в этих условиях полимер представляет собой твердую, механически непрочную массу, растворимую в ацетоне. Для придания смоле соответствующей механической прочности и нерастворимости, полимеризацию осуществляли в присутствии сшивающего агента – фурфурола – по принципу получения некоторых карбоксильных катионитов типа КБ-1, Ambarlife I Rc-50, Zeocarb-226 и др. (2), где ионообменивающие функции выполняет полимета-криловая кислота, а сшивающим агентом служит дивинил-бензол. Фурфурол многофункциональное соединение пятичленного гетероцикла, в котором атомы углерода связаны между собой двумя конъюгированными двойными связями, содержащими альдегидную группу в α -положении и имеющими активный водород, в α' -положении, вполне может быть использован для создания межцепных звеньев [41].

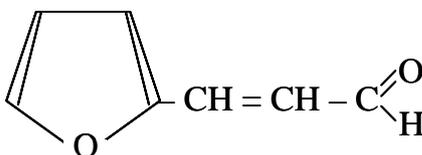
Для установления роли альдегидной группы фурфуурола рекомендуется применять вместо фурфуурола его бисульфитное соединение, а также гидрофурамид. Сшивание при этом показало необходимость участия фурфуурола с открытой альдегидной группой.

Эти реакции свидетельствуют о сшивании полуфуриллакриловой кислоты с фурфууролом за счет подвижных атомов водорода фурановых колец в пятом положении и кислорода карбонильной группы фурфуурола. При этом образуются смолы с разными степенями набухания, механической прочности, растворимости и катионообменными свойствами в зависимости от вводимого количества фурфуурола.

Все эти реакции и физико-химические испытания полученных продуктов указывают на механизм сшивания полимерной массы полифуриллакриловой кислоты. Проводя аналогию полимеризации метакриловой кислоты с полимеризацией β -(2-фурил)-акриловой кислоты, мы считаем, что реакционная способность карбоксильной группы поликислоты показывает экранирующее расположение фуранового ядра в β -положении относительно карбоксильной группы, что соответствует порядку расположения молекул кислоты друг за другом, как „голова к хвосту“, обеспечивающему функционирование максимального количества карбоксильных групп, содержание которых близко к теоретическому. Подвижность, соответствующая указанному расположению молекулы, особенно хорошо проявляется, если поликислота переводится в солевую, т. е. в натриевую форму [42].

Степень гидратации функциональных групп в натриевой форме дает основание полагать, что 3-(2-фурил)-акриловая кислота в момент полимеризации примет вид цис- или транс- ным путем. Оптимальные количества бензосульфокислоты и парафенолсульфокислоты подбирались с учетом пределов допустимой механической прочности для ионообменных смол.

Структурная формула β -(2-фурил)-акриловой кислоты такова:



до воздушно-сухого состояния. Физико-химические испытания сульфифурфурольного катионита. Фракционный состав катионита определялся обычным способом, а его механическая прочность по методике, описанной выше [45].

После 10-часового встряхивания катионит не потерял своего первоначального объема. Насыпной вес его составил 0,61 г/мл, набухаемость в водородной форме (12,1: 10,100)— -120%, в натриевой форме (13,5: 10,100) — 135%.

Влажность катионита достигала 18—20%. При нагревании в дистиллированной воде (в кипящей воде в течение 4—5 час.) смола не теряет своей первоначальной емкости. Обменная емкость катионита зависит от соотношения вступающих в реакцию исходных компонентов.

Статическая обменная емкость катионита по 0,1 н раствору NaOH составляет при соотношении компонентов 1 : 3 $COE_{noNaOH} = 3,7$ мг-экв/г, при соотношении компонентов 1:4 $COE_{noNaOH} = 3,5$ мг-экв/г, при соотношении 1 :5 $COE_{noNaOH} = 3,3$ мг-экв/г.

Статическая обменная емкость сульфокатионита по 0,1 н раствору CaCl₂ составила при соотношении компонентов 1:3 $COE_{noCaCl_2} = 2,85$ мг-экв/г, при соотношении 1:4 $COE_{noCaCl_2} = 2,75$ мг-экв/г, при соотношении 1:5 $COE_{noCaCl_2} = 2,75$ мг-экв/г.

Емкость полученного катионита достигает 3,8—3,9 мг-экв/г, что мало отличается от емкости катионита КУ-1 (4,0 мг-экв/г). По подсчетам, на один моль фурфуrolа приходится 0,3 – 0,25 моля сульфированного фенола. Это свидетельствует о достаточной сшитости катионообменной смолы.

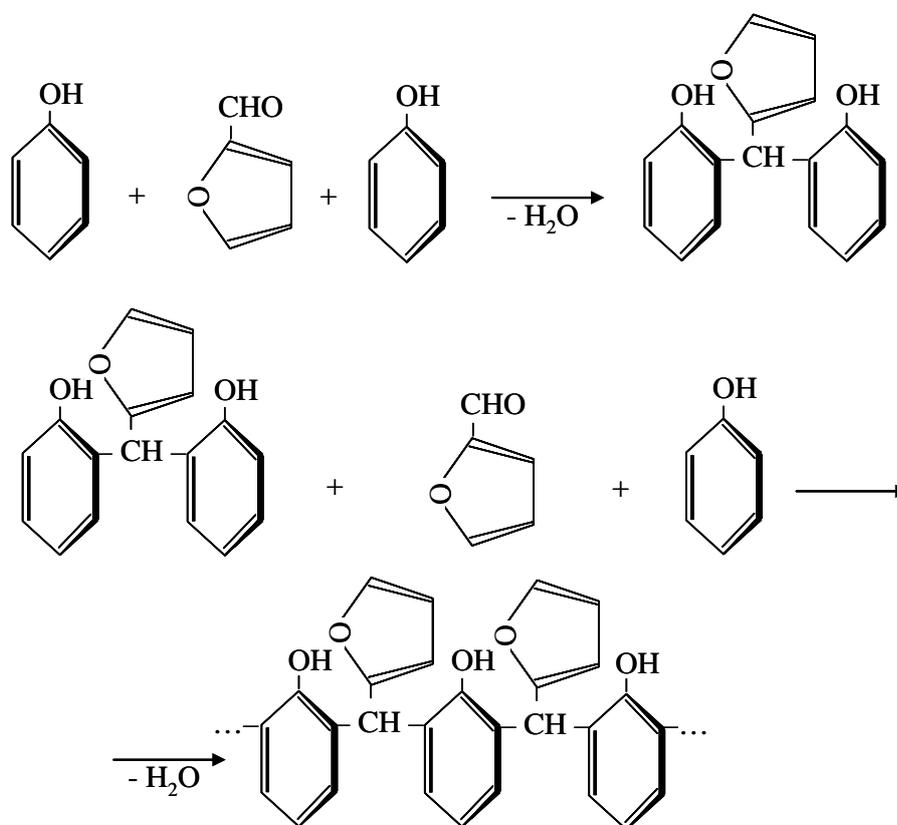
Набухаемость катионита в воде повышена по сравнению с карбоксильным катионитом, в Н-форме она даже немного выше, чем у катионита КУ-1. (Набухаемость катионита КФ5Ф-1 в Н-форме 0,01, а катионита КУ-1 — 1,30; набухаемость КФФУРС составляет 1,35—1,40).

Синтез фенолфурфурольного катионита. Из катионообменных смол наиболее распространены смолы, являющиеся продуктами поликонденсации

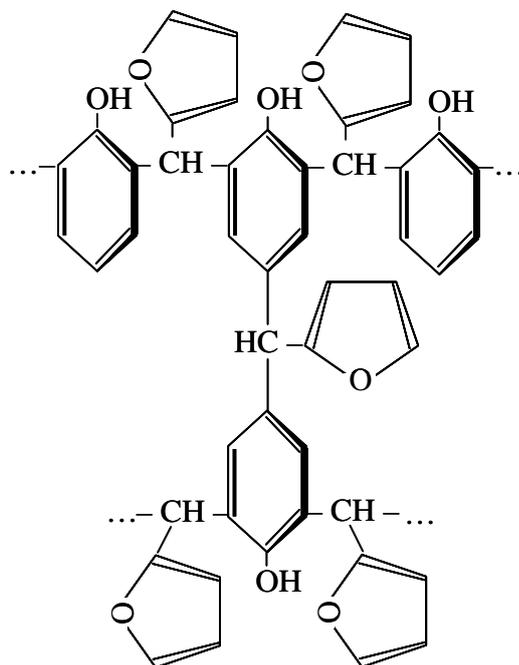
фенолов и формальдегида (феноло-формальдегидные катиониты), катиониты сульфифенольные и полимеры, полученные в результате сополимеризации стирола с диенами [46].

Открытие фурфурольно - парафенолсульфоокислотного катионита КФФУРС-1 вызвало интерес к изучению катионитовых свойств фенолфурфурольной смолы.

В синтезе феноло-формальдегидных смол формалин может быть заменен фурфуриолом частично или полностью, реакция фурфуриола с фенолами аналогична реакции других альдегидов. Характер химического процесса зависит от природы катализатора и его количества, от соотношения реагентов и от природы фенола с альдегидом. При избытке фенола в присутствии кислых катализаторов за счет кислорода альдегидной группы и двух атомов водорода, двух молекул фенола выделяется вода с образованием линейной структуры



При избытке фурфуrolа линейные молекулы связываются между собой за счет фурфуrolа с образованием сетчатой структуры



Приведены данные об синтезированных фенол – фурфуrolьных смолах, обладающие катионообменными свойствами. Смесь исходных компонентов в эквимоллярных отношениях подвергают полимеризации в присутствии кислого катализатора - солянокислого гидроксиламина. Полученная таким образом смола неплавкая, нерастворимая и обладает достаточной механической прочностью. Набухаемость ее 1,15-1,20 [47].

Выявлением и исследованием ионообменных свойств фенолфурфуrolьных смол впервые занимался Н.У. Ризаев. Для синтеза использовано кристаллический фенол марки „чистый" с температурой плавления 43° и фурфуrol. Синтезы проводили в трехгорлой колбе емкостью 250 мл с обратным холодильником, механической мешалкой (400 - 500 об/мин) и капельной воронкой. Колбу, снабженную глицериновым затвором, нагревают в водяной бане. 28,23 г фенола растворяют в 28,8 г фурфуrolе (соотношение компонентов 0,3 моля к 0,3 моля). Эту массу нагревают и выдерживают при 80—90° до растворения, затем в нее вносили 2% (от ее веса) солянокислого гидроксиламина. Через час реакция заканчивают и масса принимает твердую форму. Дальнейшее отверждение

продолжают в сушильном шкафу при 130-140°C в течение 25—30 час [48].

Полученную темную смолу с выходом около 100% гранулируют в пределах 0,25-2 мм зернения. Затем смолу промывали в 1 н и 2 н растворе щелочи до прекращения окраски смолы и промывали в дистиллированной воде до нейтральной реакции. Промытую таким образом смолу оставляли на двое суток в 2 н растворе соляной кислоты, после чего снова промывали от кислоты и хлор – ионов [49].

Насыпной вес катионита составил 0,61 г/моль, набухаемость 1,15-1,20, влажность 17-18%, статическая обменная емкость по 0,1 н растворе NaOH - 2,2-2,5 мг-экв/г.

Синтез фуранового анионита. После синтеза и испытания пяти видов катионитов мы убедились в возможности получения других ионообменных смол с применением фурфурола и синтезировали с его помощью аниониты.

Был положен принцип получения анионитов АН - 2Ф и „Амберлайта 1R-4В", которые образуются в результате конденсации полиэтиленполиамина, фенола и формальдегида в кислой среде. Полиэтиленполиа-мин представляет собой вязкую маслянистую жидкость от темно-желтого до темно-бурого цвета, в линейных молекулах его чередуются вторичные аминные группы. Отверждение этого полимера может быть осуществлено путем частичной конденсации типа реакции Манниха с применением фурфурола в качестве альдегида [50].

Подвижные водородные атомы аминогрупп полиэтилен-полиамина взаимодействуют с кислородом карбонильной группы фурфурола как в эквивалентных отношениях, так и в отношениях 2-3 молей полиамина на один моль фурфурола, образуя аминосмолы с различными степенями основности и набухаемости.

Реакция сшивания сопровождается выделением тепла. Благодаря этой реакции в среде растворителя снизилась экзотермичность и неравномерность процесса поликонденсации.

По условиям образования нерастворимого полимера сетчатая структура смолы, видимо, такова:

Сшивание идет с двумя, тремя, четырьмя молями полиэтиленполиамина и более, тем самым создается различная плотность сшивания, которая благоприятствует набухаемости, увеличению обменной емкости ионита и т. д. В среде метанола и этанола конденсация не происходит. Она хорошо протекает (с выделением водяных паров) в изопропиловом, бутиловом и амиловом спиртах. Скорость реакции и выход смолы в большей степени зависят от количества применяемого растворителя и размера его углеводородных цепочек. Оптимальное весовое отношение растворителя к компонентам реакции 1 : 1.

При сшивании фурфуролом первичные концевые аминные группы, очевидно, переходят в третичные. При повышенных молярных отношениях полиэтиленполиамина к фурфуролу сохраняются и вторичные аминные группы, обладающие большей основностью, чем остальные.

ГЛАВА II

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Исходные реагенты

Формальдегид – марки «технический», с массовой долей 35,0-37,5.

Моноэтаноламин – марки «технический». С массовой долей 98%.

Мочевина – марки «не стерильная» и марки «технический» производства ПО «Электрохимпром» и ПО «Азот» (г. Фергана).

Тиомочевина – марки «технический», производства ПО «Навоиазот».

Ортофосфорная кислота – марки «технический».

Унифлок – производства ПО «Навоиазот», ТУ6-00-0203843-29-90.

Кубовые остатки моноэтаноламина – с массовой долей 50% марки «технический».

Уротропин – марки «технический» ГОСТ 1381-73 Тsh 6-1-00203849-82:2003.

Уголь – месторождения Шоргинского района Сурхандаринского вилоята республики Узбекистан.

Битум – нефтяной

Меламин содержащие отходы производства тиомочевины. Агрегатное состояние – пастообразный шлам. Состав:

- роданистый аммоний NH_4SCN	- 2,85%
- тиомочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	- 0,98%
- сульфат бария $\text{Ba}(\text{SO}_3)_2$	- 0,4%
- уголь осветляющий	- 33,98%
- меламин и	- 23,2%
- дициандиаמיד	- 2,58%
- перлит SiO_2	- 12,4%
- вода H_2O	- 18,5%

2.2 Определение обменной ёмкости синтезированных ионитов

Обменную ёмкость синтезированных ионитов определяли как в динамических, так и в статических условиях.

Сущность метода определения динамической обменной ёмкости (ДОЕ) или так называемой «рабочей» обменной ёмкости состоит в определении обменной ёмкости ионита до появления проскока поглощаемого иона в фильтрате. Для этого 1 г ионита помещают в мензурку или стакан с дистиллированной водой и оставляют на 2 часа для набухания, следя за тем, чтобы все зерна ионита были смочены и над слоем его оставался избыток воды. Затем набухающий ионит количественно переносят в предварительно заполненную дистиллированной водой колонку. Избыток воды сливают через нижний штуцер, оставляя над уровнем ионита слой толщиной 1-2 см и следя затем, чтобы при заполнении колонки водой под нижним фильтрующим дном не оставалось пузырьков воздуха.

Колонку соединяют со склянкой, содержащий 0,1 н раствор едкого натра (или смола в СI форме) или 0,1 н раствор соляной кислоты (если смола в ОН форме). Растворы непрерывно пропускают через слой ионита с удельной нагрузкой 5 час⁻¹. Для анализа непрерывно отбирают в мерные колбы или цилиндры определенное количество фильтрата и добавляют к нему несколько капель фенолфталеина (при NaOH), при этом раствор должен оставаться бесцветным.

В случае же пропускания раствора соляной кислоты фильтрат после сорбции проверяют на содержание СI- ионов с помощью азотнокислого серебра. Момент выпадения осадка в фильтрате при добавлении азотнокислого серебра означает, что произошел проскок иона хлора. Обменную ёмкость ионита вычисляют по формуле:

$$ДОЕ = C (V_1 - V_2) \cdot 10$$

где С – концентрация исходного раствора едкого натра (соляной кислоты) в мг-экв/л.

V_1 – объем раствора едкого натра (соляной кислоты), пропущенный через ионит до проскока, л.

V_2 – объем воды, вытесняемой из колонки раствором едкого натра (соляной кислоты), л.

Сущность метода определения статической (равновесной обменной емкости) заключается в определении количества ионов электролита, находящегося в контакте с постоянным объемом раствора электролита. Для этого в ряд конических колб емкостью 50 мл помещают по 1 г образцов ионита, заливают 10 мл 0,1 н растворов NaOH и HCl. Перемешивают и оставляют на сутки. По истечении срока раствор отделяют от смолы и из фильтрата определяют концентрацию обмениваемого иона.

Статическую обменную емкость рассчитывают по формуле:

$$\tilde{N}IA = \frac{(V_k - V_{OH})NV_1}{V_r g} \tilde{a} - \hat{y} \hat{a} / \tilde{a}$$

Где V раствора (NaOH и HCl), пошедшего на титрование контрольной пробы, мл;

V_{OH} – объем раствора (NaOH и HCl), пошедшего на титрование раствора после сорбции, мл;

N – нормальность раствора (NaOH и HCl);

V_1 – общее количество раствора, мл;

V_r – объем аликвоты, мл;

g – навеска ионита, г.

В таблице 4 приведены величины обменных емкостей некоторых ионитов.

Таблица 4

№	Наименование ионита	P_{COE} , мг-экв/г
1.	ГД-9 OH форме	7,5
2.	ГД-9 Cl форме	9,6
3.	ГД-10 OH форме	8,0
4.	ГД-19 Cl форме	10,0

5.	ФТФО	9,2
6.	ММФ	8,2
7.	АВ-17 СІ (промышленный)	2,6
8.	АВ-2 СІ (промышленный)	3,2

2.3 Подготовка смолы к испытанию

Ионит должен быть нерастворим и чист от примесей низкомолекулярных соединений, растворимых в щелочах, кислотах, в воде и органических растворителях а также от неорганических соединений.

Для освобождения от таких примесей ионообменную смолу помещают в кристаллизатор, добавляют пятикратный объем 5%-ного раствора едкого натра и оставляют на сутки. После отстаивания щелочь из кристаллизатора сливают и доливают свежую дозу щелочи. Эту процедуру повторяю до 4-х раз, после чего ионит промывают 10 объемами дистиллированной воды до отсутствие щелочной реакции по фенолфталеину в фильтре.

Далее смола заливается 5 объемами 5%-ного раствора НСІ и также оставляют на сутки. После этого кислоту сливают из кристаллизатора, и к иониту добавляется свежая порция 5 объемной 10%-ного раствора соляной кислоты. Эта процесс повторяется 2 раза.

После кислотной обработки ионообменник также промывается дисцилированной водой до исчезновения в фильтре хлор – ионов (проба азотнокислым серебром,

Затем для перевода смолы в Na – форму и СІ – форму её делает на две части, каждую из которых размещают в кристаллизаторе и заливают одну часть 55-ным раствором щелочи, а вторую 5%-ным раствором соляной кислоты и оставляют на сутки. После истечения времени растворы сливают и заливают новыми растворами и оставляют также на сутки. Потом ионит тщательно промывается дисцилированной водой до отсутствия щелочной реакции в фильтре. Обработанный ионит сушится в воздушно сухом состоянии и хранится в герметичных стеклянных банках.

2.4 Определение насыпной массы

100 г иониты взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, помещают в цилиндр вместимостью 200 мл и уплотняют постукиванием дна цилиндра до прекращения усадки слоя ионита. Насыпную массу (X -) вычисляют по формуле:

$$\tilde{O} = \frac{m}{V_1}$$

где m – масса ионита, г; V_1 – объем ионита, см³.

2.5 Определение содержания влаги

9-10 г ионита взвешивают в бюксе с погрешностью не более 0,002 г, помещают в сушильный шкаф и сушат при 100-105⁰С до постоянной массы.

Далее бюкс с навеской охлаждают в эксикаторе над хлористым кальцием и затем опять взвешивают с той же погрешностью. Содержание влаги (X) в процентах определяют по формуле:

$$X = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100$$

где m – масса ионита до высушивания, г.

m_1 – масса ионита после высушивания, г.

За показание определения принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных испытаний.

2.6 Определение стойкости к действию химических сред

В колбу помещают по 80 мл 5 н раствора H₂SO₄ или 5 н раствора NaOH, или 105-ным раствора пероксида водорода. Потом в каждую колбу количественно переносят пробу ионита. К колбе с щелочью или кислотой присоединяют обратный холодильник и помещают на 30 мин в кипящую водяную баню. Затем колбу вынимают, ионит количественно отделяют от растворов на фильтре. Остаток на фильтре регенерируют для перевода в исходную форму соответственно 5%-ным раствором кислоты или щелочи и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Колбу с пероксидом водорода выдерживают при комнатной температуре массой 48 г, после чего ионит также количественно отделяют от раствора на фильтре и промывают до отрицательно качественной пробы на перекись водорода, которую проверяют следующим образом: к 10 мл фильтрата добавляют 3 мл 5 н раствора серной кислоты. 2 мл 1 н раствора йодистого калия, 2 капли 1 н раствора молибденовокислого аммония водорода в фильтрате характеризуется наличием слабо-синей окраски или исчезновением её.

После промывки ионита на фильтре, его подсушивают при периодическом перемешивании стеклянной лопаткой до состояния, когда зерна будут отделяться друг от друга.

Подсушенный ионит с фильтра переносят в коническую колбу и проводят определение полной и равновесной статической обменной емкости. Одновременно проводят определение полной равновесной статической обменной емкости ионита, не подвергшийся обработке. Изменение окраски растворов или ионитов, или появление мути в процессе испытания, характеризуется недостаточной химической стойкостью ионитов.

Стойкость ионитов к действию кислоты (X_K), щелочи ($X_{щ}$) или окислителя ($X_{ок}$) в процентах вычисляют по формуле:

$$x_K(x_m, x_{ок}) = \frac{P_{COE}}{P_{COE} \cdot P_{исх}} \cdot 100 \quad \text{или} \quad x_K(x_m, x_{ок}) = \frac{P_{COE}}{P_{COE} \cdot P_{исх}} \cdot 100$$

Где, P_{COE} $исх$, P_{COE} $исх$ - полная, равновесная статическая обменная ёмкость ионита до контакта с кислотой (щелочью, окислителем), мг-экв/мл.

2.7 Дегидратация (дегидроциклизация) метилольмочевины

В круглодонную колбу, снабженный с обратным водяным холодильником и ловушкой помешают 22,5 (0,25 моль) метилольмочевины. Добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты. Смесь медленно нагревают на песчаной бане при температуре 120-130⁰С в течение 1 часа.

Окончание реакции контролируют количество выделяющийся в ловушке воды. Когда в ловушке выделяется 4,5 мл воды реакцию считают законченной. Реакционную смесь в горячей воде помешают в термостойкий стакан и перекристаллизуют из смеси вода : этанол = 1:1. Осадок отфильтровывают, сушат при температуре $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Данные элементного анализа:

Найдено, %	Вычислено, %
C = 33,40	C = 33,34
H = 5,50	H = 5,56
N = 38,80	N = 38,88.

2.8 Методика приготовления ионитов из битума и серной кислоты

В фарфоровую чашку помешают 50 г нефтяного битума и при интенсивном перемешивании в течение 25-30 мин порциями добавляют 10 гр серной кислоты. Реакционную массу перемешивают при $80-85^{\circ}\text{C}$ в течение одного часа. После охлаждения добавляют 10%-ный едкий натр до выпадения осадки. Осадки отфильтровывают, промывают холодной водой. сушат при $100 \pm 3^{\circ}\text{C}$. Полученную массу различной формы таблетуют. Выход 78-80 %.

2.9 Методика приготовления ионитов из угля и серной кислоты

Опыт 1. В фарфоровую стакан помешали 50 гр предварительно измельченного каменного угля. При интенсивном перемешивании добавляли порциями серную кислоту в количестве 10 гр. Продолжая перемешивание реакционную массу нагревали до 70°C . Затем добавили гранулированные окись алюминия и продолжали перемешивание. Полученный продукт пропускали через сита. Получены гранулы черного света. Выход готового продукта 60%.

Опыт 2. В фарфоровую стакан помешали 50 гр предварительно измельченного каменного угля и 1% от всей массы предварительных продуктов госсиполовую смолу. При интенсивном перемешивании добавляли порциями серную кислоту в количестве 20 гр. Продолжая перемешивание реакционную массу нагревали до 80⁰С. Затем добавили гранулированные окись алюминия и продолжали перемешивание. Сушили при 100 ± 5⁰С. Полученный продукт пропускали через сита. Получены гранулы черного цвета. Выход готового продукта 60%.

2.10 Конденсация фурфурола с мочевиной в присутствии формальдегида

60 г (1 моль) мочевины растворяли в 50 мл воде и при интенсивном перемешивании порциями добавляли 100 мл (1 моль) фурфурола и смесь нагревали при температуре 60 – 70⁰С в течении 1,5 – 1,0 часа.

В образовавшуюся массу добавляли 100 мл 30%-ный раствор формальдегида и продолжали нагревать ещё течении 1,0 часа. К лноразовавшийся массе добавляли 90 г параформа, 50 мл воды и 70 мл концентрированной ортофосфорной кислоты. Смесь нагревали при 80 – 90⁰С. Образовавшуюся маслоподобную массу сушили при температуре 100±5⁰С в течении 1,0 часа. Очищали перекристаллизацией сначала с водой, затем с этиловым спиртом и сушили при температуре 100 ±5⁰С в течении 1,5 часа.

Выход продукта 85 % от теории.

Снятие ИК - спектры данного продукта показывают, полосы поглощения в области 3300 – 3250 см⁻¹ валентное колебание N – H – связей; 3400 см⁻¹ валентное колебание ОН – связи; 1650 – 1600 см⁻¹ деформационное колебание - NH – связи; 900 см⁻¹ валентное колебание C – C – связи.

Сняты дериватограммы продукта до 700⁰С.

В деривотограммах продукта имеются экзо- и эндоэффекты соответствующие к термолузу, разложению, а также удаление кристаллизационной воды.

Рентгенограмма снята на приборе Дрон-2.0 (измерение CuK_α – медная, скорость 2 град. (мин). Сравнение в рентгенограммах межплоскостных расстояний и относительной интенсивности синтезированных соединений и исходных соединений показывают индивидуальности синтезированных веществ.

Данные элементного анализа:

Найдено %	C – 44,02;	N – 14,58	H – 5,35
Вычислено %	C – 43,10;	N – 15,56	H – 5,03

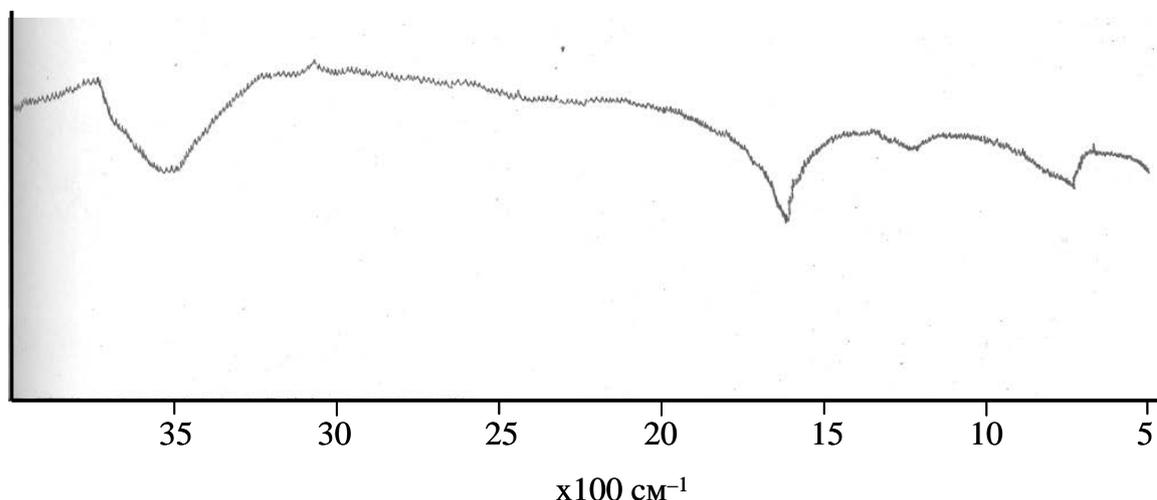


Рис.1. ИК – спектры продукта конденсации фурфурола с мочевиной в присутствии формальдегида

2.11 Конденсация фурфурола с тиомочевинной в присутствии формальдегида и ортофосфорной кислоты

76 г (1 моль) тиомочевины растворяют в 50 мл воды и при интенсивном перемешивании порциями добавляют 100 мл (1 моль) фурфурола, Далее смесь нагревали при температуре 60 – 70⁰С в течении 1,5 – 2,0 часа. В образовавшуюся массу добавляли 100 мл 30 %-ного раствора формальдегида и продолжали нагревание ещё 1,0 час. В реакционную массу

добавляли 90 г параформа, 100 мл воды и 70 мл концентрированной ортофосфорной кислоты и нагревали в течении 1 часа при 80 – 90⁰С. Образовавшуюся маслоподобную массу сушили при 100 ± 5⁰С в течении 1 часа, очишали перекристаллизацией сначала с водой, затем с этиловым спиртом. Сушили при 100 ± 5⁰С.

Выход 87 % от теории.

ИК – спектре продукта наблюдаются следующие полосы поглощения (рис): 3300 – 3250 см⁻¹ NH₂ – связи; 3400 см⁻¹ OH - связи; 1500-1450 см⁻¹ C – C – связи; 1400 см⁻¹ C – S связи; 600 см⁻¹ N – C – N связи.

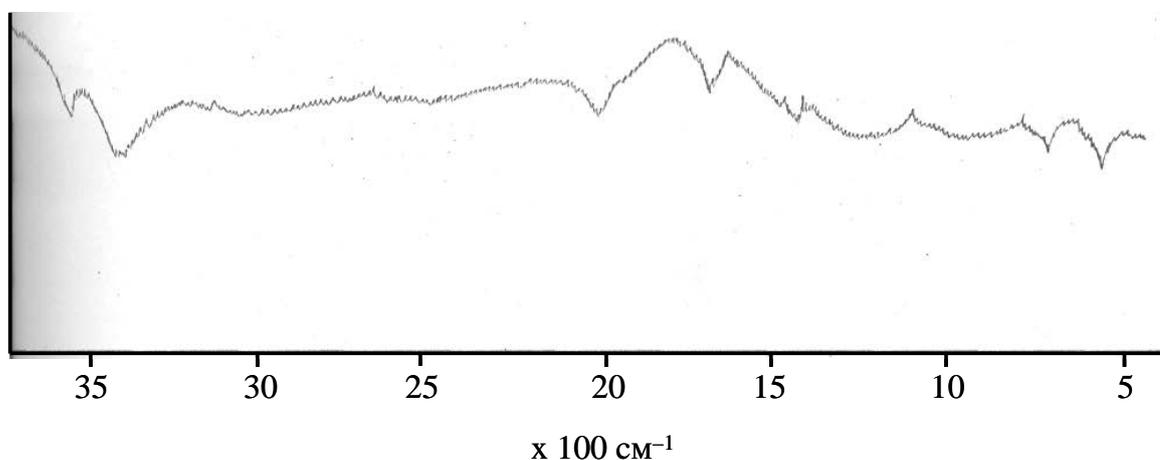


Рис. 2. ИК – спектры продукта конденсации фурфурола с тиомочевинной в присутствии формальдегида и фосфорной кислоты

Рентгенограммы сравнения межплоскостных расстояний и относительной интенсивности синтезированных соединений и исходных соединений показывают индивидуальности выделенных веществ (рис.).

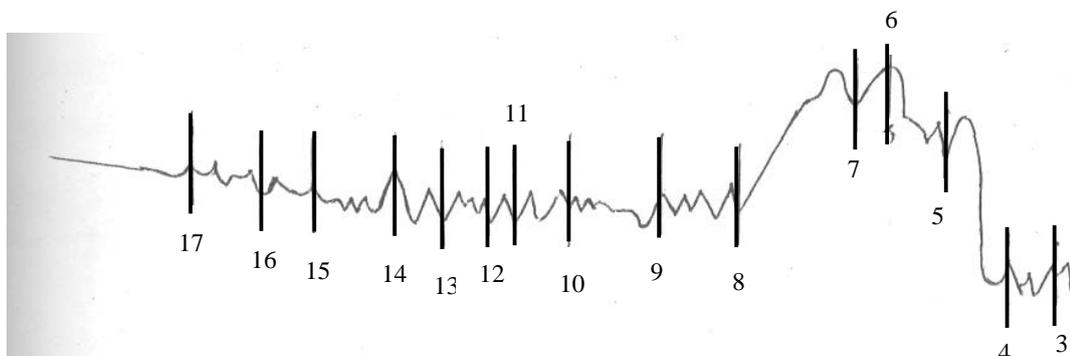


Рис. 3. Рентгенограмма продукта конденсации фурфурола с тиомочевинной в присутствии формальдегида и фосфорной кислоты.

В деривотограмме образы имеются 3 эндоэффекта и 8 экзоэффекта. Данные деривотограммы приведены в табл. 5.

Таблица 5

Дериватографические данные термоллиза продукта конденсации фурфурола с тиомочевинной в присутствии формальдегида и ортофосфорной кислоты

Температурный интервал эффект	Пик эффекта	Потеря массы, %	Общая потеря массы	Природа эффектов
65 – 125	102	1,70	1,70	Удаление одной молекулы воды (эндотермический эффект)
125 – 180	158	1,00	2,70	Начало разложения безводного соединения
180 – 230	215	7,50	10,20	Термолиз экзотермический
230 – 255	235	10,00	20,20	Разложение (экзотермическая)
255 – 345	340	18,60	38,80	Термолиз (экзотермическая)
345 – 440	480	9,50	48,30	Разложение (экзотермическая)
440 – 503	485	4,50	52,80	Термолиз (экзотермическая)
503 – 570	530	5,10	57,90	Разложение (экзотермическая)
570 – 610	580	4,00	62,50	Термолиз (экзотермическая)
610 – 650	625	5,30	67,80	Разложение (экзотермическая)
650 – 705	675	7,50	75,30	Термолиз (экзотермическая)
705 – 755	730	8,70	84,00	Разложение (экзотермическая)
755 – 795	780	10,30	94,30	Термолиз (экзотермическая)

Данные элементного анализа:

Найдено, %: C – 36,1634 N – 18,3293 H – 4,43 S – 21,516

Вычислено, %: C – 37,43 N – 18,01 H – 4,16 S – 21,4

2.12 Методика приготовления ионитов из фурфурола и моноэтаноламина

К 100 мл (1 моль) фурфурола при интенсивном перемешивании через капельную воронку добавляли 60 мл (1 моль) моноэтаноламина. При этом идет бурная реакция и температура повышается до 75-80⁰С. Образуется маслоподобная жидкость. Продукты реакции при нагревании превращаются в твердое вещество с температурой плавления 152⁰С.

Элементный анализ:

Найдено:	C – 54,0	Вычислено:	C – 54,1
	H – 7,2		H – 7,0
	N – 9,15		N – 9,3

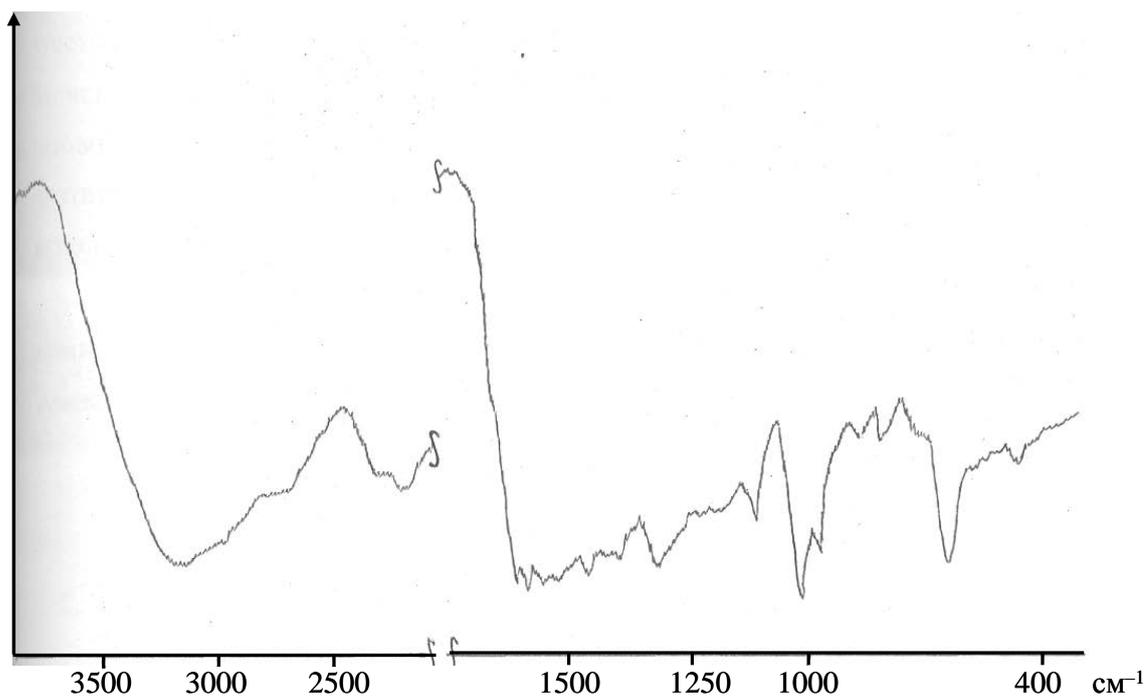


Рис.4. ИК- спектры продукта конденсации фурфурола с моноэтаноламином

ГЛАВА III

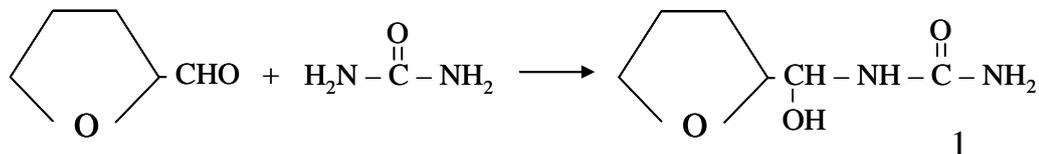
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Синтез полидентантных соединений и ионообменных смол на их основе

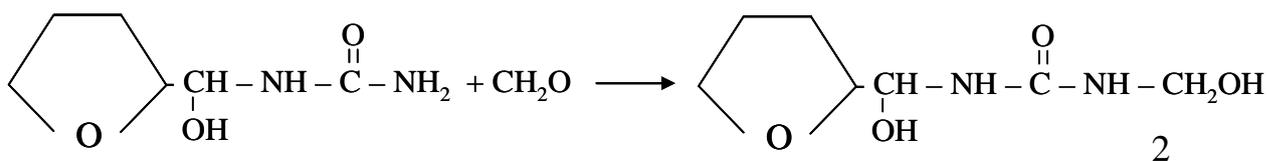
3.1.1 Совместная конденсация фурфурола с мочевиной и формальдегидом

Изучению реакции конденсации формальдегида с мочевиной в литературе посвящена ряд работ и показано, что получаемые при этом продукты широко применяются в различных отраслях народного хозяйства в качестве покрытий, связующих материалов, ионообменных смол и др. [1-4].

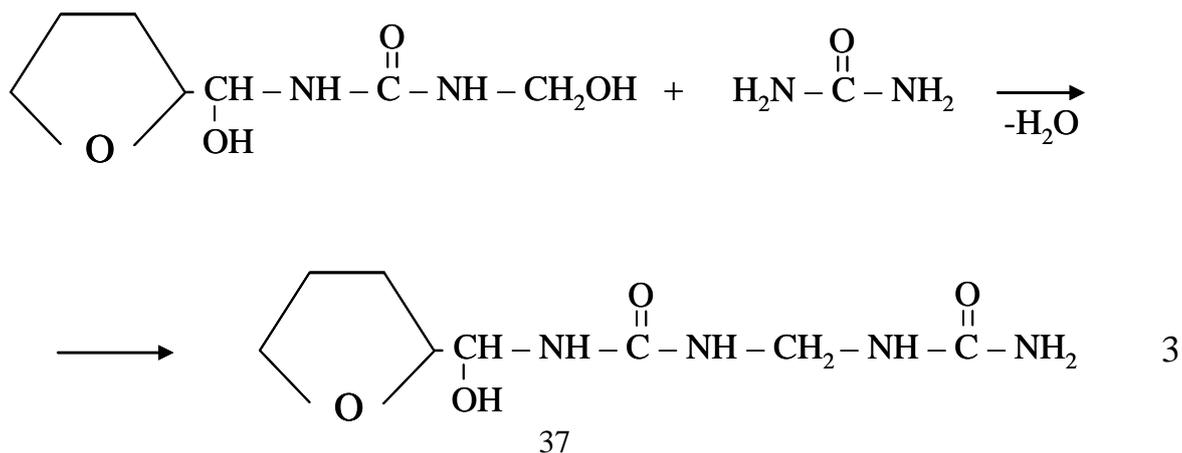
Изучена реакция совместной конденсации мочевины с фурфуролом и формальдегидом в присутствии каталитического количества ортофосфорной кислоты. При этом впервые было установлено образование производных триазина. При взаимодействии эквимолекулярных количеств фурфурола с мочевиной образуется фурфурилолмочевина:



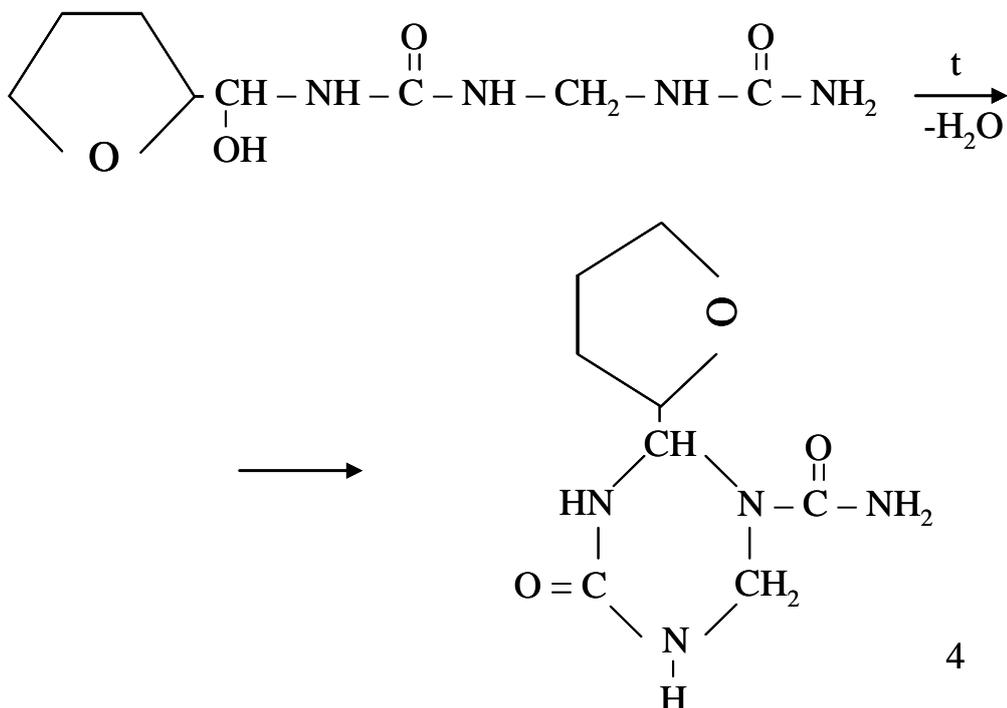
которая при нагревании с формальдегидом образует фурилметилолмочевину:



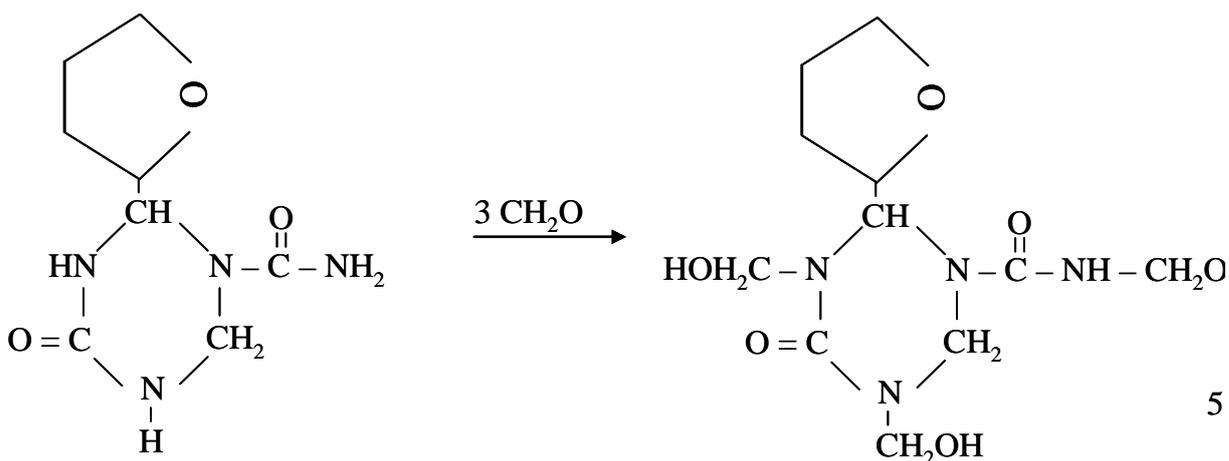
Продукт /2/ при взаимодействии с мочевиной образует продукт следующего строения:

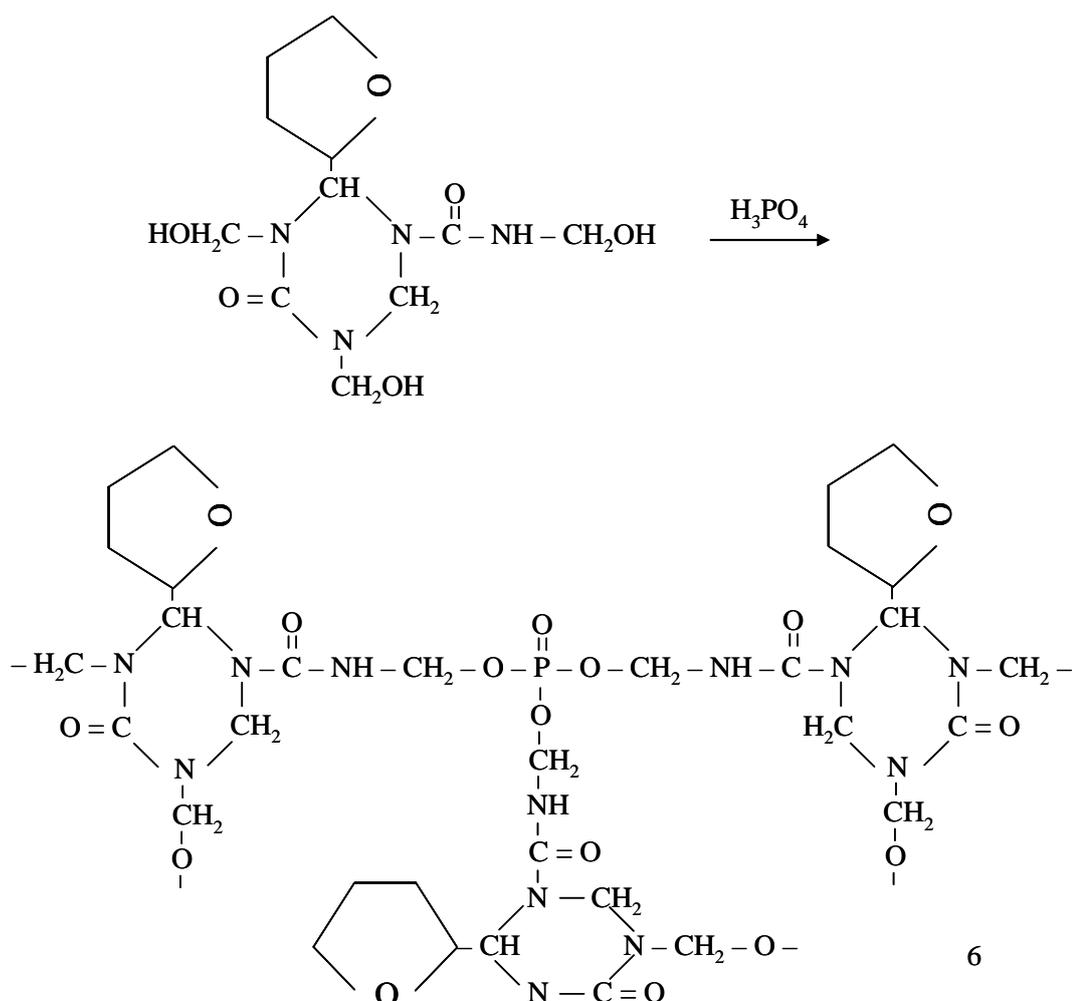


При нагревании продукта /3/ он циклизуется с образованием производного триазина по схеме:



Установлено что продукт /4/ в присутствии избыточного количества формальдегида и каталитических количеств ортофосфорной кислоты образует трехмерноштитый олигомер следующего строения:





Состав и строение вновь синтезированных продуктов доказаны с помощью современных физико-химических методов анализа (ИК - спектроскопией, рентгеноструктурный, термический, элементный анализ и др.).

ИК –спектроскопии и элементного анализа. На ИК–спектре продукта (VIa) наблюдаются полосы поглощения в областях $3300\text{--}3250\text{ см}^{-1}$ – валентное колебание NH-связи, $1500\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ – валентное колебание C-N – связи; 1400 см^{-1} – валентное колебание C=S связи; 900 см^{-1} – валентное колебание C–C –связи; 600 см^{-1} – деформационное колебание N–C–N связи.

Рентгенограммы синтезированных соединений были сняты на приборе ДРОН–20. Сравнение межплоскостных расстояний с рентгенограммами и относительных интенсивностей синтезированных соединений с исходными соединениями показывает индивидуальность выделенных веществ.

На дериватограмме обнаружены 3 эндотермических эффекта – 102–158°C, соответствующие удалению одной молекулы воды; 340°C – термоллизу и 625°C – разложению и 9 экзотермическим эффектам (при 215; 235; 480; 485; 530; 580; 675; 730 и 780°C – относящихся термоллизу и разложению безводного соединения).

Продукт /6/ в зависимости от количества вводимой ортофосфорной кислоты условно назван ИС (1–10).

Продукт /5/ был испытан при сорбции ионов серебра из водных растворов азотнокислого серебра. При этом концентрация раствора составляла 4,1–4,2 г/л. Анализ проводился до начала и после сорбции нефелометрическим методом на приборах ЛМФ–69 и КФК–2. Сорбционные свойства ионитов серии ИС приведены в табл. 6.

Таблица 6

Сорбция ионов серебра ионитами серии ИС

Образцы синтезированных ионитов	Концентрация ионов серебра, г/л		Степень извлечения, %
	До сорбции	После сорбции	
ИС–1	4,2	0,027	99,35
ИС–2	4,2	0,0225	99,46
ИС–3	4,2	Следы	100
ИС–4	4,2	0,0272	99,35
ИС–5	4,2	0,037	99,26
ИС–6	4,2	0,055	99,69
ИС–7	4,2	0,0215	99,48
ИС–8	4,2	0,0213	99,5
ИС–9	4,1	0	100
ИС–10	4,1	0	100

Как видно из данных таблицы, степень извлечения серебра ионитами серии ИС достигает 99,0–100%.

Продукт /4/ был условно назван ФТФО и испытан при извлечении ионов золота из кислых растворов. Исследования по определению сорбционных свойств ионита ФТФО были выполнены в Институты ядерной физики АН РУз. Сорбционную способность ионита определяли атомно-активационным методом анализа. Изучено влияние концентрации азотной кислоты на степень сорбции ионов золота (табл.7).

Таблица 7

Степень сорбции ионов золота в зависимости от концентрации азотной кислоты

C_{HNO_3} , М	Активность, имп/мин		Степень сорбции, %
	До сорбции	После сорбции	
0,17	7616	3245	58,0
0,5	6677	1207	82,0
1,00	6467	1269	81,0
2,00	5979	525	90,0
4,00	6876	790	89,0
8,00	6729	4651	31,0

Как видно из данных таблицы, при концентрации азотной кислоты 2,0 М – моль, степень извлечения золота достигает 90,0%.

Методом атомно–активационного анализа была определена обменная ёмкость ионита ФТФО по металлам платиновой группы, золоту и серебру из модельных растворов, содержащих медь, кобальт, железо, цинк и никель в концентрациях, соответственно, 1,5; 1,0; 1,5; 1,0; 1,0 г/л, в среде – 0,5н H_2SO_4 .

При этом установлено, что извлечение металлов, особенно ионов золота (III) и серебра (I), мало зависит от концентрации кислот, а также от концентрации меди, никеля и железа, в то время как извлечение платины (IV), палладия (II) и рутения (IV) зависит от этих величин. Показано, что в

среде азотной кислоты степень сорбции платины, палладия, иридия и рутения снижается.

Исследованы физико-механические и эксплуатационные характеристики ионита ФТФО известными методами (табл. 8).

Таблица 8

Характеристика основных свойств ионита ФТФО по сравнению с анионитом АН-16

Показатели	Значение	
	ФТФО	АН-16
Содержание влаги, % (не более)	30,0	60,0
Размер гранул, мм	0,3–3,0	0,3–2,0
Насыпной вес, г/см ³	0,75	0,6
Удельный объём в набухшем состоянии см ³ /г	3,5–4,0	4,5–5,0
Статическая обменная емкость по 0,1н НСl мг–экв/г	7,5–8,0	7,0–8,0
Статическая обменная емкость по 0,1н NaCl мг–экв/г	1,2–1,5	1,5–2,5
Динамическая обменная емкость до проскока по 3,5 мн НСl при неполной регенерации, мг–экв/г	750–800	1000

Были проведены опытно–промышленные испытания в цехе №4 Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов с целью выявления возможности применения ионита ФТФО для извлечения меди из производственных растворов. Содержание меди в растворе составляло 7–8 г/л.

Условия проведения ионообменного извлечения меди:

Среда: слабо–кислая (рН=3–4).

Температура процесса –(25±2)°С.

Степень извлечения меди была контролирована до и после сорбции.

После первой стадии степень извлечения составила 95%.

Десорбцию меди из ионита проводили слабым раствором серной кислоты. Полученные положительные результаты ионообменного извлечения меди ионитом ФТФО из производственных раствором подтвердили возможность применения его для извлечения меди их кислых производственных растворов.

Таким образом, изучены реакции совместной конденсации мочевины (тиомочевины) альдегидами в присутствии каталитических количеств ортофосфорной кислоты. Полученный продукт (олигомер) испытан при сорбции ионов серебра из водных растворов азотнокислого серебра. Степень извлечения серебра ионитами серии ГД достигается до 99,0- 100%. Установлено при концентрации азотной кислоты 2,0 М степень извлечения золота достигает 90,0%.

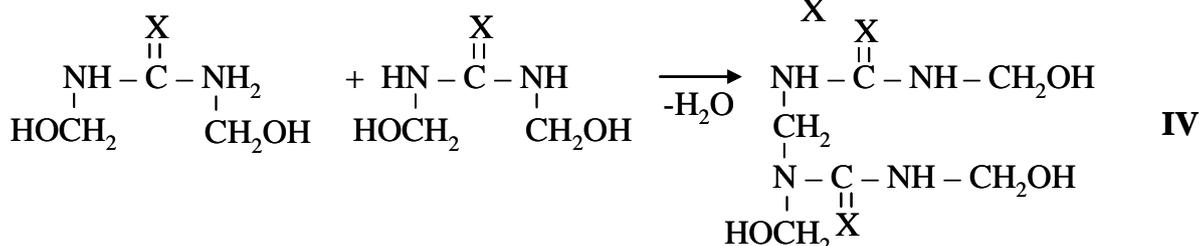
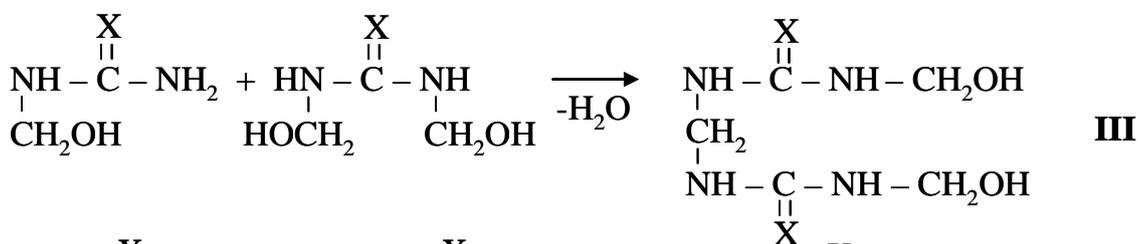
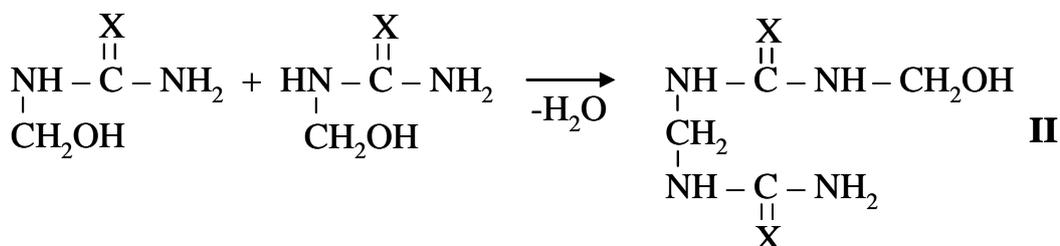
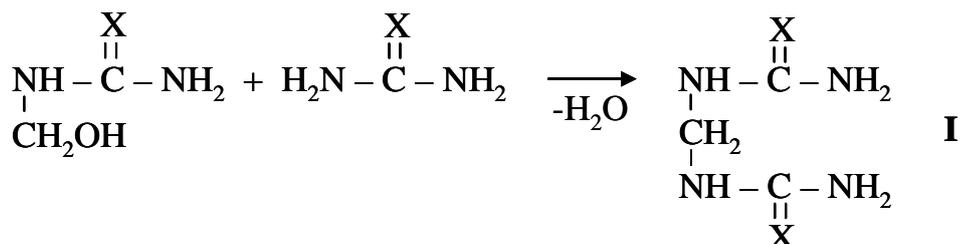
3.1.2. Конденсация мочевины и тиомочевины с формальдегидом

Независимо от условий протекания реакции карбамида с формальдегидом в первой ее стадии образуется оксиметиленовых (метилольные группы). Карбамид имеет в своём составе четыре реакционноспособных атома водорода и теоретически может присоединить четыре молекулы CH_2O , образуя тетраметилолмочевину.

Формальдегид в водном растворе существует главным образом в виде метиленгликолей или полиметиленгликолей. Константа равновесия метиленгликоль - формальдегид около 10^{-4} . Однако в реакцию с карбамидом, формальдегид вступает только в безводной альдегидной или в ее резонансной форме. Это объясняется тем, что скорости реакций деполимеризации полигликолей и дегидратации метиленгликолей так велики, что не влияют на скорость взаимодействия формальдегида с карбамидом. Механизм кислотного катализа на примере реакции образования монометилолмочевины можно представить следующим образом.

Диссоциация метилолмочевины протекает, вероятно, аналогично, но только в обратном направлении: через отщепление протона и образовании аниона метилолмочевины. По Лендквисту, возникновение аниона карбамида и его участие в реакции маловероятны. Он предполагает следующий механизм реакции метилолирования, согласно которому как формальдегид, так и карбамид реагируют в таутомерной форме амфотерного иона:

В условиях реакции возможны протекания следующих процессов:



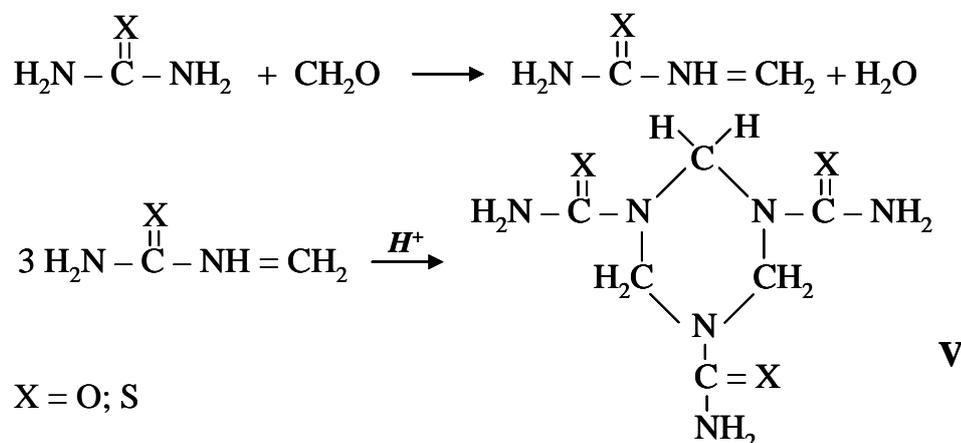
Целью получения линейных олигомеров строго регулировали pH реакции. При pH (7,3-8,5) получается вязкая смола – смесь моно-, ди-, три- и частично тетраметилолмочевины хорошо смешивающийся с водой. Смесь продуктов производных метилолмочевины (тиомочевины) (I – VI) были условно названы СММ-1 и СМТ-1 и испытан в качестве ионообменных смол (табл. 9).

Таблица 9

Сорбция ионов меди ионитами СММ-1 и СМТ-1 из искусственных растворов сернокислой меди

Условное обозначение	Концентрация ионов меди, г/л		Степень сорбции, %
	До сорбции	После сорбции	
СММ- 1	5,0	0,21	96,0
СМТ-2	5,0	0,23	95,5

Также было изучено, реакции конденсации мочевины и тиомочевины с формальдегидом в нейтральной среде. Полученный метилен мочевины (тиомочевина) при нагревании в присутствии каталитических количеств минеральных кислот тримеризуется с образованием тиокарбомат-1,3,5-триамина по схеме:



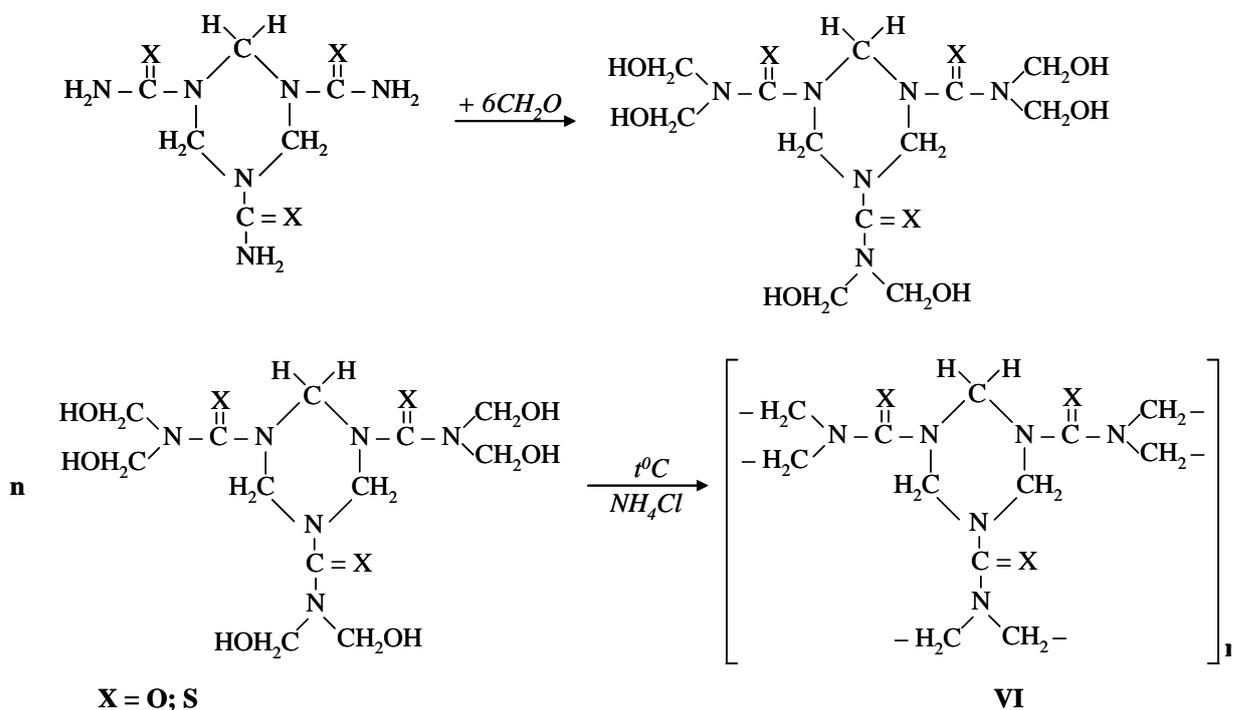
Состав и строение продуктов V были установлены с помощью ИК - спектроскопии и данными элементного анализа.

ИК - спектры снимали на спектрофотометре «Specord-75» в таблетках КВг и вазелиновом масле.

Азот, углерод, водород и серу определяли на элементном анализаторе (модель 1108, фирма «Карло Эрда», Италия).

В ИК-спектре продукта VI ($X = S$) имеются интенсивные пики поглощения в областях $3330-3380\text{ см}^{-1}$ валентное колебание N – H - связи, 1050 см^{-1} валентное колебание –C - N связи, 1400 см^{-1} валентное колебание C = S – связи, 1000 см^{-1} валентное колебание C - C – связи.

Продукт (V) был подвергнут поликонденсации с формальдегидом. Образовавшийся при этом метилольные производные при нагревании $80-90^{\circ}\text{C}$ в каталитических количествах ортофосфорной кислоты, образуют олигомер сщытого строения по схеме:



Продукты VI после очистки от исходных компонентов и сушки при $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$ в течении 3-х часов был испытан в качестве ионита. Основные характеристики ионитов, (где СММ-2 $X=O$; СМТ-2 $X=S$) приведены в табл.10.

Таблица 10

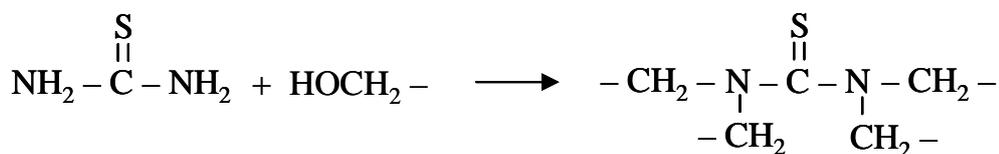
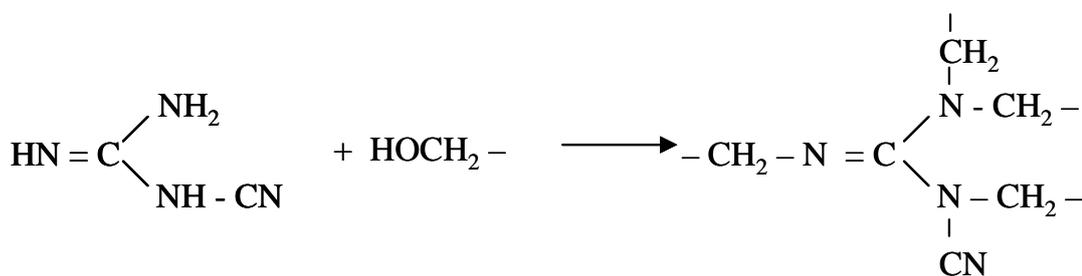
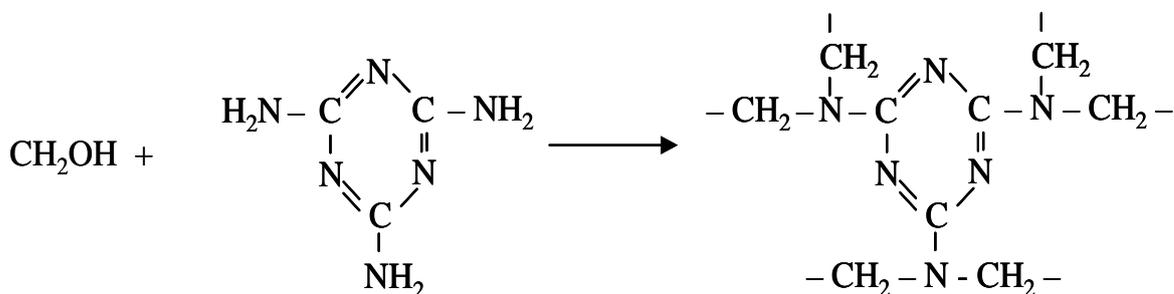
Сорбция ионов меди ионитами ХС из искусственных растворов сернокислой меди

Условное обозначение	Концентрация ионов меди, г/л		Степень сорбции, %
	До сорбции	После сорбции	

- меламина - 23,2

- дициандиамид $\text{HN}=\text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}-\text{CN} \end{matrix}$ - 2,58
 - перлит, - 2,58
 - вода - 18,5

На основе меламинасодержащих отходов производства тиомочевины получены ряд новых ионитов. Сначала нами был испытан самого отхода (условно назван ИА-1). Меламинасодержащий отход был обработан с карбамино-формальдегидной смолой (КФС) и смешан с бентонитом (Ф-2), сушат при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$. При смешении меламина содержащего отхода с карбамино - формальдегидной смолой и термообработки аминогруппы меламина, тиомочевины и дициандиамида реагируют с гидроксильными группами метилольных групп КФС и образуются трехмерные олигомеры по схеме:



Так же нами был разработан метод выделения меламина из отработанных углей и остальных примесей, экстракцией водой. При этом установлено, что степень извлечения меламина растет с повышением температуры (рис. 5.).

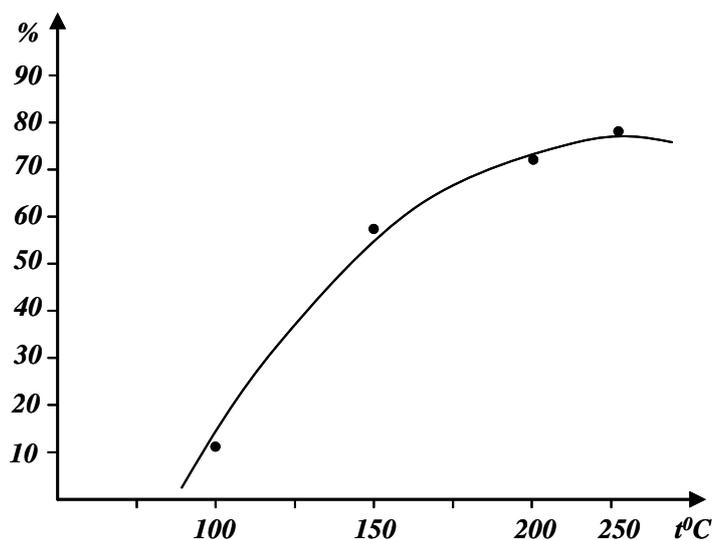


Рис. 5 Зависимость степени извлечения от температуры

Экстракция меламина выше 100⁰С осуществляли в автоклаве, из нержавеющей стали объемом 100 см³.

На основе чистого меламина, по идентичной схеме получен ионит ИА-1, а из меламинасодержащего отхода был получен ионит ИА-2.

Результаты сорбции ионов серебра из искусственных растворов азотнокислого серебра продуктами (ИА и ИА-1) приведены в табл. 11.

Таблица 11

Сорбция ионов серебра продуктами ИА и ИА-1

Ионит	Концентрация ионов серебра, г/л		Степень сорбции, %
	До сорбции	После сорбции	
ИА-1	2,0	0,015	99,25
ИА-2	2,0	0,012	99,4
ИА-1	3,0	0	100
ИА-2	3,0	0	100

ИА-1	4,0	0,001	99,97
ИА-2	4,0	0,0	100

Как видно из данных таблицы ионит ИА-1 полученный из чистого меламина, а также ионит ИА-2, полученный из меламинасодержащего отхода дали практически одинаковые результаты.

3.2. Технология производства ионообменной смолы на базе отходов производства тиомочевины

Разработанный метод получения ионита заключается в поликонденсации меламина и дициандиамида с формальдегидом при 70-90⁰С и сушкой получаемого ионита при 100 ± 5⁰С. Технологический процесс разработан Ташкентским химико-технологическим институтом (ТХТИ) совместно с инженерно-техническими работниками ОАО «Максим-Чирчик». Установка состоит из одной технологической линии.

Процесс периодический.

В процессе получения ионита твердые, газообразные отходы не образуются. В качестве жидкого отхода образуется вода, содержащая следы формальдегида, которая после обезвреживания используется в технологических процессах.

Характеристика готового продукта

На основе отхода производства тиомочевины синтезированы два вида ионита условно названный АИ-1 и АИ-2.

Основные характеристики ионитов АИ-1 и АИ-2 приведены в табл. 12.

Таблица 12

Характеристика основных свойств ионитов АИ-1 и АИ-2 в сравнении с промышленным анионитом АВ-16

№	Показатели	АИ-1	АИ-2	АВ-16
1	Содержание влаги в товарном продукте, %	18	30	60

	(не более)			
2	Размер гранул, мм ...	0,3-2,0	0,3-2,0	0,3-0,2
3	Насыпной вес товарного продукта, г/мл	0,9	0,8	0,6
4	Удельный объем в набухшем состоянии, мл/г безводной смолы...	2,0-3,0	2,5-3,0	4,0-5,0
5	Статическая обменная емкость по 0,1Н НСІ, мг-экв/г ...	7,5-8,0	7,0-8,0	7,0-8,0
6	Статическая обменная емкость по 0,1н NaCl, мг-экв/г....	0,9-1,5	1,5-2,0	1,5-2,5
7	Динамическая обменная емкость до проскока по 3,5 мн НСІ при не полной регенерации	1050	900	1000

Характеристика исходного сырья и полупродуктов

1. Меламинсодержащий отход производства тиомочевины

Агрегатное состояние – пастообразный шлам 2600 т/год. Как указано выше в этом отходе содержание меламина составляет примерно 23,2 %.

Меламинсодержащий отход производства тиомочевины периодически направляется на биохимической очистке(БХО).

2. Формальдегид – стандартный водный раствор формальдегида содержит 37,0-37,3% формальдегида, 6,0-15,0% метилового спирта, 0,02-0,04% муравьиной кислоты. Водный раствор формальдегида – формалин представляет собой бесцветную жидкость с острым запахом. При хранении выпадает в осадок.

Эмпирическая формула CH_2O

Структурная формула

Плотность, г/см^3 – 1,1103-1,0764 (18⁰С)

Показатель преломления – 1,3766-1,3776

РН формалина – 2,4-4,0

Формальдегид используется в качестве сырья для получения лаков, клеев, полимеров, лекарственных препаратов и др.

3. Пиросульфид натрия – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой белого порошка, с характерным острым запахом.

Эмпирическая формула Na_2SiO_5



Молекулярная масса 190,10

Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$ - разлагается

Растворимость в воде;

0°C - 45,5

800°C - 88,7

растворяется в глицерине.

4. Бентонит Навоинского месторождения представляет собой глину, сероватого цвета.

5. Тиокарбамид

Тиокарбамид был получен Клаузом, 873 г. Представляет собой белое кристаллическое соединение со структурой структуре карбамида, редко используется для производства пластмасс, так как характеризуется высокой коррозионной активностью, а для синтеза ионитов зачастую используется. Свойства тиокарбамида приведены в таблице.

Молекулярный вес 76,12

Температура плавления 182

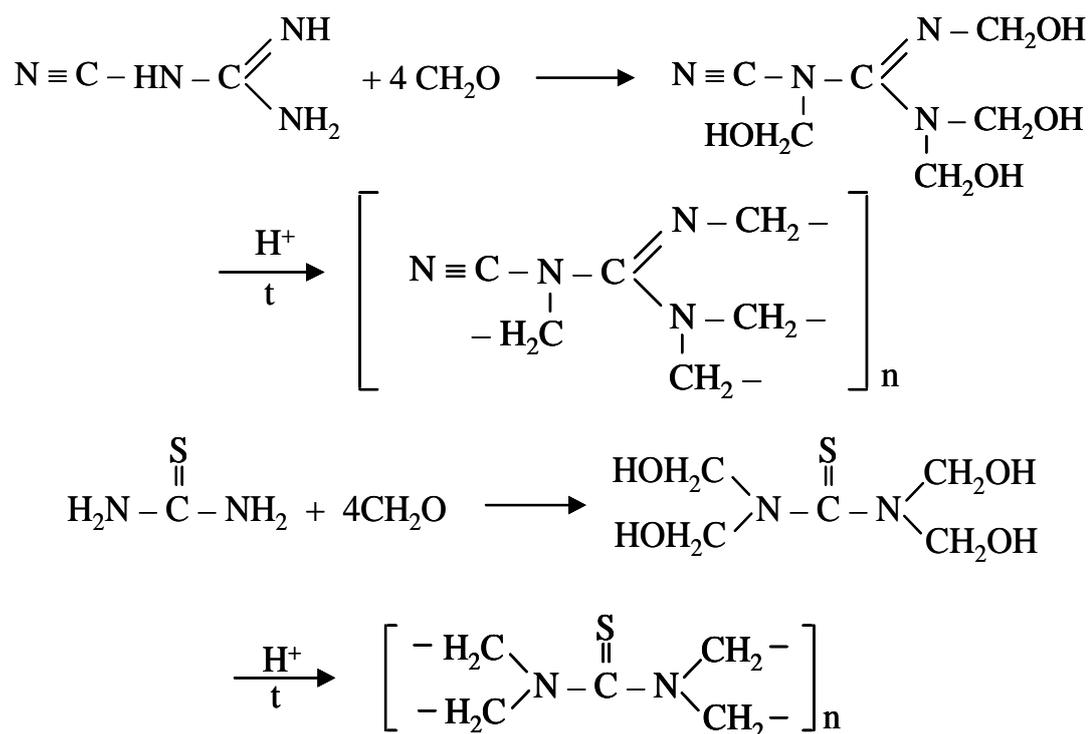
Температура кипения разл.

Температура, $^{\circ}\text{C}$	0	20	40	60	80
Растворимость, г/100 г воды	5,4	14,4	33,0	71,0	142,0

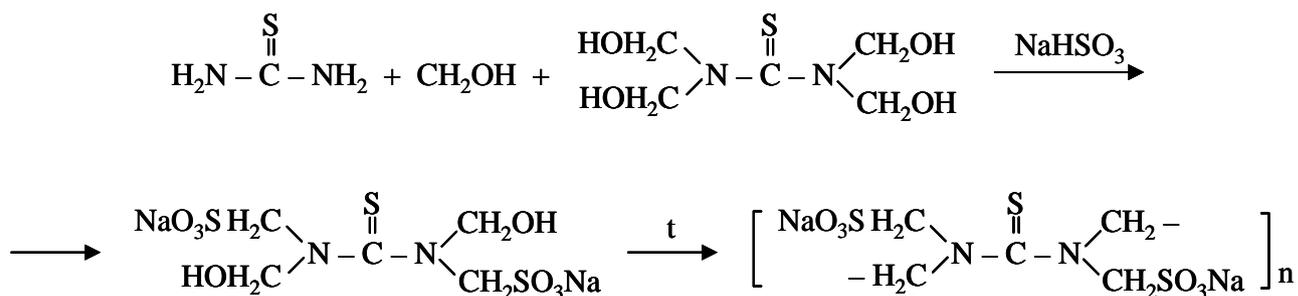
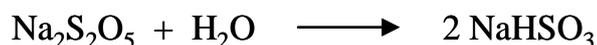
6. Дициандиамид (димер цианамида)

Дициандиамид является сырьём для производства дициандиамид - формальдегидных смол. Наибольшее назначение дициандиамид представляет собой как сырьё для синтеза меламина. Свойства дициандиамида приведены в таблице

7. Меламин



Синтез ионита АИ-2. Химизм процесса. Ионит АИ-2 синтезируется совместной конденсацией тиомочевины с формальдегидом, и бисульфитом натрия. В качестве носителя используется бентонит схема процесса.



Описание технологического процесса производства ионитов ИА и ИА-1

Технологическая схема производства ионитов ИА и ИА-1 состоит из одной технологической линии и из трех отделений: сырьевое, формовочное и сушильное. Принципиальная технологическая схема приведена на рис.б.

Рассчитанное количество меламинасодержащего отхода производства тиомочевины из бункера поз. Б4 поступает в реактор поз. Р5. Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с мешалкой, объемом 1,9 м³ с рубашкой для обогрева. Материал сплав 7П-567. Мощность электродвигателя 5 кВт. Высота 1400 мм, диаметр 1500 мм.

В емкость поз. Е1 с помощью центробежного насоса подается формалин. Формалин из емкости поз. Е1 подается в реактор. Смесь формалина с меламинасодержащим отходом перемешивается при температуре 70-90⁰С в течение 3-х часов. Затем в реактор из емкости поз. Е3 подается операционное количество ортофосфорной кислоты. Перемешивание продолжают ещё 2 часа. Реакционная масса из реактора поз. Р5 поступает на барабанную сушилку, где сушатся при температуре 100 ± 5⁰С в течение 6 часов. Сушеный ионит с влажностью 18 – 30 % поступает в дробилку, затем виброситу. Отбирается фракция от 0,3 до 2,0 мм. Готовый ионит затаривается в бочках или полиэтиленовых мешках.

При производстве ионита АИ-2 в качестве сырья используют тиомочевину, формалин, бисульфит натрия и бентонит.

Производства ионита АИ-2 осуществляется на оборудования которые описаны при синтезе ионита АИ-1.

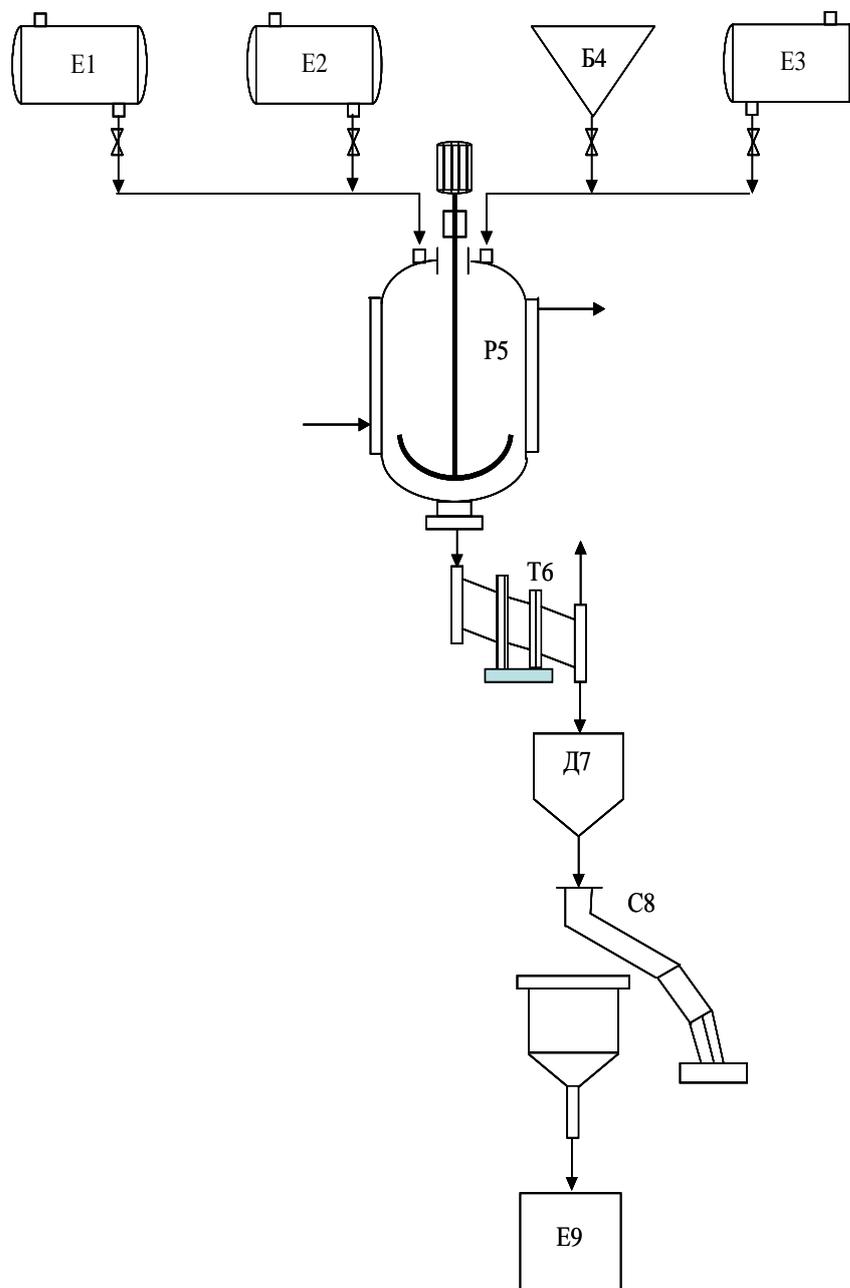


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема производства ионитов

АИ-1 и АИ-2

Е1-, Е2- емкости для формалина и фосфорной кислоты; Б4-бункер для меламина содержащего отхода производства тиомочевины и бентонита; Р5-реактор, Т6-барабанная сушилка; Д7-дробилка; С8-сита; Е9-емкость для готовой продукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С целью разработки новых методов получения комплексонов с заранее заданным строением и свойствами изучены реакции конденсации бифункциональных соединений амидов, аминов, аминспиртов и др. с формальдегидом. Вновь синтезированные комплексоны и композиции на их основе были использованы в качестве ионообменных смол.

2. Изучена реакция конденсации мочевины с фурфуролом и формальдегидом в присутствии ортофосфорной кислоты и получен трехмерносшитый олигомер, который условно назван ИС. Показано, что синтезированные олигомеры (ИС-1 – ИС-10) являются высокоэффективными ионитами при сорбции ионов серебра из водных растворов азотнокислого серебра. Степень извлечения которых составляет от 99,35 до 100 %.

3. Современными физико-химическими методами (ИК – спектроскопией, термический, рентгеноструктурный анализ и др.) определены основные характеристики синтезированных ионитов.

4. Изучена реакция сульфирования нефтяного битума и угля Шоргинского района Сурхандаринского вилоята. Установлены оптимальные параметры реакции – соотношение компонентов, температура и др. получены предварительные результаты по степени извлечения некоторых благородных металлов – золота, серебра и др.

5. Разработаны технологии получения новых ионитов АИ-1 и АИ-2 на основе меламинасодержащего отхода. Установлено, что сорбция ионов серебра из азотнокислого раствора серебра ионитами АИ-1 и АИ-2 составляет 99,2 до 100 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кнон А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М, Химия, 1983, 280 с.
2. Ласкорин Б.Н., Маурина А.Г., Никульская Г.Н. Извлечение молибдена и вольфрама винилпиридиновыми анионитами. // Гидрометаллургия. Автоклавное выщелачивание.
3. Sinddhante S., Das H.R. Выделение и концентрирование ионов некоторых платиновых металлов новой хелатообразующей смолой, содержащей тиаминкарбозид в качестве функциональной группы. // "Talanta", 1985, 32, №6, 457, РЖХим, 1986, с.164.
4. Voshiona T. Изучение ионообменных волокон на основе полистирола. III. Новые волокнистые хелатообразующие иониты и их адсорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов. // «Bill. Chem. Soc. Jap.», 1985, 58, №9, 2618-2625, РЖХим. 1986, 6Б2910.
5. Юсупова Г.Д., Юнусов М.П., Исмаилов Н.П. Совместная конденсация фурфурола и формальдегида с мочевиной и тиомочевиной. // Хим. природных соединений. Спец. Выпуск, Ташкент, 1999, с.91-92.
6. Юсупова Г.Д., Талипов Р.С., Рахмонбердиев Г. Синтез и исследовании свойств новых ионообменных смол. // Хим.природн.соединений. Спец. Выпуск. Ташкент, 1998, с. 103-104.
7. Тураев Х.Х., Юсупова Г.Д. Синтез и исследование свойств новых ионообменных смол. // Узб.хим.ж., 1998, №4, с.15-17.
8. Тураев Х.Х., Юсупова Г.Д., Утаев К.О., Кадиров Х.И., Юсупов Д. Конденсация альдегидов с мочевиной и тиомочевиной. // Узб.хим.ж., 1998, №5, с.14-18.

9. Юсупова Г.Д., Кадыров Х.И., Исмаилов Н.П., Юнусов М.П. Синтез и исследование свойств новых ионообменных смол. // Труды научно-технической конференции «Проблемы развития химии и технологии органических соединений в Узбекистане», Т., 1998, с.174-176.
10. Печенюк С.М. Сорбционное – гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. Л, «Наука», Л.О. 1991, с.245.
11. Симанова С.А., Колтакова А.И., Коновалов Л.В. и др. Комплексообразование рутения при сорбции гранулированными сорбентами этилендиаминовыми и диэтиламинами группами. /Ж.Прикл.химии, 1986, т.59, №2, с.274.
12. Симанова С.А., Барбицкая Л.С., Кунушкин Ю.Н. Концентрирование и определение платиновых металлов с применением МСПВС - волокна. /Ж. Прикл.химии, 1986, т.59, №1, с.175.
13. Tadzhikhodzhaev Z.A. Synthesis and physicochemical properties of amphoteric ion exchangers based on caprolactam production wastes //Russian Journal of Applied Chemistry, vol. 72, №2, 1999, pp.354-356.
14. Allaniyazova G.K., Tadzhikhodzhaev Z.A. and Dzhaliilov A.T. Sorption of vanadium (V) with amphoteric ion exchangers based on drossypol resin //Russian Journal of Applied Chemistry, vol. 72, №10, 1999, pp.1824-1825.
15. Tadzhikhodzhatv Z.A. Inhibitors of metal corrosion in hydrogen sulfide – containing solutions //Russian Journal of Applied chemistry, vol. 73, №2, 2000, pp.353-355.
16. Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т. Синтез и исследование свойств катионообменных смол на основе вторичных продуктов химических предприятий //ЖПХ 1998, т.72. №9. с.1578-1580.
17. Таджиходжаев З.А. Синтез и физико-химическое исследование амфотерных ионитов на основе отходов производства капролактама. //ЖПХ. 1999. т.72. №2. с. 336-339.

18. Алланиязова Г.К., Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т. Исследование амфотерных ионитов на основе гассиполовой смолы в процессах сорбции ванадия. //ЖПХ. 1999, №10, с.1724-1725.
19. Таджиходжаев З.Ф., Джалилов А.Т. Использование технологических отходов производства в получении ионообменных материалов. //Пластические массы. 1997. №6. с.25-26.
20. Таджиходжаев З.А., Алланиязова Г.Л., Джалилов А.Т. Синтез и применение амфотерных ионитов на основе вторичных продуктов производства капролактама. //Пластические массы. 1999, №6. с.25-26.
21. Таджиходжаев З.А., Усмонов С.Н., Буханова И.И., Фатхуллаев Э. Синтез и исследование свойств катионита на основе X-масла. //Узб.хим.журн. 1990. №3. с.64-66.
22. Таджиходжаев З.А., Усманов С.Н., Джалилов А.Т. Исследование катионообменной смолы. //ДАН РУз. 1993. №1. с. 18-19.
23. Алланиязова Г.К., Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т. Технологические отходы производства и ионообменные материалы на их основе //Труды, Проблемы развития химии и технологии органических соединений в Узбекистане. Ташкент, ТашХти. 1998. с.191-193.
24. Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т., Разработка новых амфотерных ионитов и математическое моделирование процесса сорбции. //The 5th International Symposium of Scientists of Turkic Landuades Countpies on Poldmers and Polymer Composited. Almaty. 1999. з. 89-92.
25. А.с. №1554327 /SU/. Способ получения ионитов /Э.Фатхуллаев, А.Т.Джалилов, С.Н.Усманов, З.А.Таджиходжаев, И.С.Расулкулов. – 1989.
26. А.С. №1554325 /SU/ Способ получения ионитов /Э.Фатхуллаев, А.Т.Джалилов, С.Н.Усманов, З.А. Таджиходжаев, П.П.Юсупов, И.С.Расулкулов. – 1989.
27. А.с. №1554326 /SU/. Способ получения катионитов /Э. Фатхуллаев, А.Т. Джалилов, С.Н. Усмонов, П.П. Юсупов, И.С. Расулкулов, З.А. Таджиходжаев. – 1989.

28. А.с. №1642731 /SU/. Способ получения ионитов /А.Т.Джалилов, З.А. Таджиходжаев, Э. Фатхуллаев, Т.Абдуллаев, С.Н.Усмонов-1990.
29. Алланиязова Г.К, Таджиходжаев З.А, Джалилов А.Т. Синтез и исследования полифункциональных ионитов на основе госсиполовой смолы.//Вестник КО АН РУЗ. 1998.№5.с.39-41.
30. Алланиязова Г. К, Таджиходжаев З.А. Никитина Л.В. Джалилов А.Т. Сорбция хрома (6) амфотерными ионитами. //Узб.хим.журн. 1999№5.С.27-29
31. Патент РУз 1 НДР 9400585.1№2309. Способ получения катионообменных смол. /А.Т. Джалилов, И.И. Буханова, З.А. Таджиходжаев, З.З.Мирвалиев-1994.
32. Полимерный продукт для селективного поглощения растворенных ионов. Polymer product for the selective absorption of dissolved ions; Пат. 5096946 (США), МКИ⁵ С 08 h 11/00 /Rainer Norman S. №561007; Заявл. 31.7.90; опубл. 17.3.92, НКИ 524/30.
33. Synthesis and characterization of lminodiacetate cellulosic sorbent and its application in metal ion extraction. Chan W.H., Nam-heund S.V., Fond W.S., Kwan F.W. //J.Appl. Polym.Sci. – 1992, -46, №5. с.922-930. (Англ).
34. Сорбенты ионов металлов. Metallic ion sorber; Пат.5115036 (США), МКИ⁵ С 08 А 220/34 /Shida Shujiro, Kobosawa Koji, Ohmae Tadayuki, Tanaka Hisao; Sumitomo Chemical Co. Htd. - №602888; Заявлено 25.10.90; Опубл. 19.5.92; Приор. 28.4.88, №63107251 (Япония); НКИ 525/328.2.
35. Экстракция золота из цианидных растворов с использованием среднеосновных полиаминных ионообменных смол. The extraction of gold from cyanide solutions using moderate base polyamine ion exchange resins: Selectrap 6 th Symp/ ion Exchange, Balatonjures, Sept. 3-7, 1990. /Harris W.J., Stahlbush J.R., Rike W.C., Stevens R.R. //React. Polyam. – 1992. – 17. №1. с.21-27. (Англ.).
36. Способ получения катионов. Verfahren zur Herstellung von druck stabilen Starcken Kationenaustauschern: Пат. 298746 ГДР. МКИ⁵ И 01 J 39/08

/Irick, Heutlen Günter; Friedrich – Schiller – Universitet Jena - №3374383: Заявл. 31.1.90; Оpubл. 12.3.92.

37. Полимерные суперсорбенты. Superabsorbent polymers (SAPS) //Polym. Nevs. 1992. – 17, №9 – с.288. (Англ.).

38. Способ получения катионита: А.С. 1781233 СССР. МКИ⁵ С 08 212/14 /Величко Н.П., Кривуля А.Д., Сагай А.С., Кузовов Ю.И.Б Степанова Г.Я. ; ПО «Приднепровский химический завод», №4878469/05; Заявл. 28.05.90; Оpubл. 15.12.92. Бюл. №46.

39. Арсланов Ш.С., Абидова Ф.А., Рахманбердиев Г.Р., Юсупов Р.Д. Оптический анализ фосфорсодержащих производных целлюлозы // Международный симпозиум по аналитической химии. – Термез, 1995. – 5 – 9.06. - № 118.

40. Абидова Ф.А., Арсланов Ш.С., Рахмонбердиев Г.Р. Реакция целлюлозы с полифункциональными кислотами. //Научная конференция молодых ученых по химии и физике молекулярных соединений. – Ташкент, 1996. – с. 57.

41. Способ получения сульфокатиониты: А.с. 1707023 СССР, МКИ⁵ с 08 О 5/20, с 08 Сs 2/30 /Мазитов Л.А., Протонин В.С., Фетисова Л.Е.; Центр. НИИ бумаги.- 4735856/05; Заявл. 5.09.89; Оpubл. 23.1.92. Бюл. №3.

42. Роом и Хааз Ко. Англ.пат.970348 (1952).

43. **ИОНИТЫ** (ионообменники, ионообменные сорбенты), полимерные вещества и материалы, содержащие ионогенные и (или) комплексообразующие группы, способные к обмену **ионов** при контакте с растворами **электролитов**.

<http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1727.html>

44. Ионообменные смолы. Ю. А. Лейкин.

<http://www.oval.ru/enc/30023.html>

45. Ионообменные смолы применяются в водоочистке с 60-х годов XX века, но особенное ... Центр Водных Технологий в своей работе использует ионообменные смолы ...

www.water.ru/bz/.../ion-smola.shtml

46. XuMuK.ru - ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ - Химическая энциклопедия. По знаку заряда обменивающихся ионов различают катионообменные смолы, анионообменные смолы и амфотерные ионообменные смолы (содержат одновременно кислотные ...

www.xumuk.ru/.../1747.html

47. СМОЛЫ.py | СМОЛА ИОНООБМЕННАЯ | КАТИОНИТ | АНИОНИТ | СУЛЬФОУГОЛЬ ... Наиболее распространенной и продаваемой ионообменной смолой на сегодняшний день является катионит (КУ-2-8, КУ-2-8 ЧС, КУ-2-8 Na, КУ-1, КУ-23). ...

smoly.ru/

48. Смола ионообменная КУ 2 - 8 | Ионообменная смола производство ОАО ... Смола ионообменная КУ 2 - 8 производство ОАО "АЗОТ": цена, технические характеристики, применение, возможность купить (заказать на сайте)

carbo.e-stile.ru/ios/

49. ЭКОДАР - ОЧИСТКА ВОДЫ - ионообменные смолы, системы фильтрации. ионообменные смолы, системы фильтрации для борьбы с железом в воде.

www.ekodar.ru/363.html

50. Ионообменная смола представляет собой скопление достаточно мелких (меньше миллиметра в диаметре) шариков, изготовленные из специальных полимерных материалов ...

www.arista.com.ua/inform/1265/1268/

51. Катионообменные смолы бывают сильно- и слабокислотные, анионообменные — сильно- и слабоосновные. Если носителями электрических зарядов молекулярного каркаса ...

www.cultinfo.ru/fulltext/1/001/008/.../379.htm

52. Иониты — Википедия. Обычно это синтетические органические смолы, имеющие кислотные или щелочные группы. Иониты разделяются на катиониты, поглощающие катионы, и аниониты, ...

ru.wikipedia.org/wiki/Иониты

53. Монодисперсные ионообменные смолы: технологические преимущества. На базе анализа свойств ионообменных смол с однородным (монодисперсным) гранулометрическим составом и аспектов их применения в технологиях водоподготовки ...

www.mediana-filter.ru/ion_resin_technology_advantage.html

54. ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ: статья из Химической энциклопедии.

www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_1440.html