

**ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ХУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSC.03/30.12.2019.К/Т.04.02
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ШАРИПОВА УМИДА ИКРАМОВНА

**ЯНГИ ФОСФАТ КИСЛОТАЛИ КАТИОНИТЛАРНИ ОҚАВА СУВЛАР
ВА САНОАТ ЭРИТМАЛАРИНИ ТОЗАЛАШДА ҚЎЛЛАШ
ИМКОНИЯТЛАРИ**

**11.00.05 – Атроф-мухитни муҳофаза қилиш ва табиий ресурслардан оқилона
фойдаланиш**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Ташкент-2020

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Шарипова Умида Икромовна	
Янги фосфат кислотали катионитларни оқава сувлар ва саноат эритмаларини тозалашда қўллаш имкониятлари	3
Шарипова Умида Икромовна	
Возможность использования нового фосфорнокислого катионита при очистке сточных вод и производственных растворов.....	21
Sharipova Umida Ikromovna	
Possibility of using a new phosphoric acid cation exchanger for wastewater and industrial solutions.....	39
Эълон қилинган ишлар рўйхати	
Список опубликованных работ	
List of published works.....	42

**ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ХУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSC.03/30.12.2019.К/Т.04.02
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ШАРИПОВА УМИДА ИКРАМОВНА

**ЯНГИ ФОСФАТ КИСЛОТАЛИ КАТИОНИТЛАРНИ ОҚАВА СУВЛАР
ВА САНОАТ ЭРИТМАЛАРИНИ ТОЗАЛАШДА ҚЎЛЛАШ
ИМКОНИЯТЛАРИ**

**11.00.05 – Атроф-муҳитни муҳофаза қилиш ва табиий ресурслардан оқилона
фойдаланиш**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Ташкент-2020

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.4.PhD/К273 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз тилларида (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида www.tkti.uz ва "ZiyoNet" Ахборот-таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.


Илмий раҳбар:	Пулатов Хайрулла Лутпуллаевич кимё фанлари доктори
Расмий оппонентлар:	Кулматов Рашид Анорович кимё фанлари доктори, профессор Сайфутдинов Рамзиддин Сайфутдинович техника фанлари доктори, профессор
Етакчи ташкилот:	Умумий ва ноорганик кимё институти


Диссертация химояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.К/Т.04.02 рақамли Илмий кенгашнинг «30» 05 2020 йил соат 13⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент шаҳри, Навоий кўчаси, 32. Тел: (+99871) 244-79-20, Факс: (+99871) 244-79-17. e-mail: info@tkti.uz).

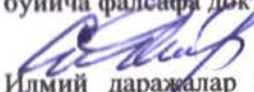
Диссертация билан Тошкент кимё-технология институтининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№__ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100011, Тошкент шаҳри, Навоий кўчаси, 32. Тел: (+99871) 244-79-20.

Диссертация автореферати «21» 05 2020 й. да тарқатилган.
(2020 йил «21» 05 даги №2 рақамли реестр баённомаси).




Л.Т.Пулатова
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш раиси ўринбосари, к.ф.д., профессор


Ф.Б.Игитов
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш котиби, кимё фанлари бўйича фалсафа доктори


А.С.Сидиков
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурлиги. Ҳозирги кунда дунёда кимёвий, металлургия ва ишлаб чиқаришнинг бошқа соҳаларида оқова сувларни тозалаш, тайёрлаш ва сувни юмшатиш корхоналарида юқори сорбцион хусусиятларга эга бўлган ион-алмашувчи полимерлар кенг қўлланилмоқда. Хусусан, саноат корхоналарида оқова сувларни оғир металл ионларидан тозалаш учун арзон ва ҳаммабоп хомашёлар асосидаги ион-алмашувчи полимерлардан фойдаланиш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда экологик жиҳатдан хавфсиз, мақсадли йўналтирилган ионларни яратиш бўйича мақсадга мувофиқ тадқиқотларнинг истиқболи, муҳим техник муаммоларни ҳал қилиш ва уларнинг хомашё базасини кенгайтириш бўйича тегишли масалаларни илмий асослашга қаратилган, хусусан, ионоген группаларни киритиш учун стирол ва фурфуролни поликонденсациялаш йўли билан янги полимер олиш, стирол-фурфуролли полимер асосида олинган фосфат кислотали катионитни синтез қилишнинг оптимал шароитларини аниқлаш, оқова сувларни оғир металл ионларидан тозалаш ва сувни юмшатиш технологияларини ишлаб чиқишни тақозо этмоқда.

Ўзбекистонда маҳаллий хом-ашёлар асосида янги ионитлар олиш, уларни оқова сувларни оғир металл ионларидан тозалаш, сувларни юмшатиш жараёнларида қўллаш бўйича илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида “юқори технологияли қайта ишлаш соҳаларини, аввало маҳаллий хом-ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш базасида қўшимча юқори нархли тайёр маҳсулотлар ишлаб чиқариш бўйича илгарилаб кетишига йўналтирилган, саноатни сифат жихатидан янги даражага ўтказиш йўли билан янада модернизациялаш ва диверсификациялаш” вазифалари белгилаб берилган. Шу муносабат билан, кимё ва гидролиз саноати маҳсулотлари асосида янги ион-алмашувчи полимер олиш йўли билан оқова сувларни тозалаш ва сувларни юмшатиш бўйича олиб борилаётган илмий тадқиқотлар муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Фармони ҳамда 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сонли “2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида”ги, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сонли “Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли “Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестицион жозибадорлигини ошириш тўғрисида”ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг ПФ-4947 сонли “2017-2021 йилларда Ўзбекистонни ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Фармони.

хужжатларда белгиланган вазифаларни бажаришга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотларнинг республика фан ва технологияларини ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мувофиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг IV “Атроф-муҳитни муҳофаза қилиш ва табиий ресурслардан оқилона фойдаланиш” устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. М.М.Дубинин, Ф.Д.Овчаренко, Ю.И.Тарасевич, А.В.Киселев, К.И.Чмутов, А.Б.Пашков, К.М.Салдадзе, К.Б.Мусабеков, Ш.Б.Батталова, Ю.А.Эльтеков, V.Tasana, Y.Iemuro, S.Nonako, K.Sugino, K.Cirai, R.Kitavaki, R.Heping, G. Bayd, A.Lurre, G.Maneske, H.Heller, G.Yander, V.Slater, C.Harland, H.Hofman, B. Rivas, M.Jara, E.Pereira, К.С.Ахмедов, Э.А.Арипов, ФЛ.Глекель, С.С.Хамраева, С.Н.Аминова, А.А.Агзамходжаева, У.К.Ахмедов, Г.У.Рахматкориев, С.З.Муминов, Б.Н.Хамидов, В.П.Гуро, Г.Р.Нарметова, И.К.Сатаев, О.К.Бейсенбаев, А.С.Султонов, У.Ризаев, М.А.Аскарлов, А.Т.Джалилов, Ф.А.Магруппов, Р.А.Назирова, С.М.Туробжонов, Ш.А.Муталов раҳбарликлари остида бажарилган ишлар ион-алмашинувчи полимерларни олиш, уларнинг физик-кимёвий хусусиятларини ўрганиш ва назорат қилиш масалалари бўйича илмий тадқиқотларга бағишланган.

Кимё ва гидрометаллургия саноатининг катта миқдордаги сув ресурсларидан фойдаланишни ҳисобга олган ҳолда улар томонидан сувларни тозалаш ва баъзи металл ионларини ажратиб олиш учун ион-алмашинувчи полимерларни олиш ва қўллаш бўйича технологиялар яратилган. Маҳаллий хом-ашё – фурфурол асосида чет элдан келтириладиган ионитларни ўрнини босувчи ионитларни олиш технологиясини ишлаб чиқиш ва саноат объектларида атроф-муҳитни муҳофаза қилиш муаммоларини ҳал қилиниши, долзарб илмий-амалий аҳамиятга эга.

Диссертация мавзусининг, диссертация бажарилаётган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё технология институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг “Оқова сувларни металл ионларидан ион-алмашинувчи усули ёрдамида тозалаш” (2012-2015 йй.) ва ЁА-12-6 “Аввалдан хоссалари маълум бўлган поликонденсацион амфолитлар олишнинг самарали технологияларини ишлаб чиқиш” (2016-2017 йй.), ПЗ-20170927346-сонли “Ион-алмашинувчи полимерлар синтези, сорбциясини ўрганиш” (2018-2020 йй.) амалий лойиҳаларнинг илмий-тадқиқот ишлари режалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади янги самарали ион-алмашинувчи полимер олиш усулларини ишлаб чиқиш, олинган ион-алмашинувчи полимерни оқова сувларни оғир металл ионларидан тозалаш ва сувларни юмшатишда қўллаш имкониятларини кенгайтиришдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

монофункционал фосфат кислотали катионит олиш учун янги стирол-фурфуролли полимерни кимёвий ўзгартириш (фосфориллаш);

олинган катионитнинг сорбцион хусусиятларини ишлаб чиқаришда ва турли корхоналарнинг ташлама сувларида мавжуд бўлган натрий, калий, кальций, магний ионларига нисбатан тадқиқ қилиш;

олинган катионитнинг термо-кимёвий-радиацион барқарорлигини тадқиқ қилиш;

синовдан ўтказилаётган катионитнинг мис, никель, кобальт, уранил ва бошқа ионларга комплекс ҳосил қилиш хусусиятини тадқиқ қилиш;

катионитни, оқава сувларни оғир металл ионларидан тозалаш ва сувларни деминераллаштиришда қўллаш имкониятларини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объектлари – уч хлорли фосфор, фурфурол, стирол, фосфат кислотали катионит, оғир металл ионлари, оқава сувлар, артезиан сувлари ҳисобланади.

Тадқиқот предмети – юқори термо-кимёвий ва кинетик хусусиятларга эга бўлган фосфат кислотали катионитларни олиш ва уларни оқава сувларни тозалашда, шунингдек, сувларни юмшатишда қўллаш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Кимёвий таҳлил усуллари – алкалометрик титрлаш, элемент таҳлили, трилонометрик титрлаш, йодометрик усул, физик-кимёвий таҳлил усуллари – ИК-спектроскопия, масс-спектроскопия, потенциометрия, фотоколориметрия, термогравиметрия, электрон парамагнит резонанс (ЭПР), газ-суюқлик хроматографияси ва бошқа усуллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги:

илк бора поликонденсацион турдаги термо-кимёвий-радиацион барқарор фосфат кислотали катионит олинган;

асосий физик-кимёвий, сорбцион ва эксплуатацион хусусиятларнинг бошланғич хомашё материалларининг хусусиятларига, фосфорлантирувчи агент концентрациясига, реакция температураси ва давомийлигига корреляцион боғлиқлиги аниқланган;

монофункционал фосфат кислотали катионит стирол-фурфурол полимер асосида олишнинг оптимал шароитлари аниқланган;

оқава сувларни тозалашнинг, юмшатишнинг ва катионитни регенерациялашнинг технологияси такомиллаштирилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

ионоген гуруҳ қўшиш учун стирол ва фурфуролни поликонденсациялаш йўли билан янги полимер матрицаси ишлаб чиқилган;

стирол-фурфуролли полимерни фосфорлаштириш орқали термо-кимёвий-радиацион барқарор фосфат кислотали катионитни олиш усули ҳамда фосфат кислотали катионитни олишнинг принципиал технологик схемаси, технологик регламенти ва техник шароитлари ишлаб чиқилган;

фурфурол асосида олинган катионитни ишлаб чиқариш оқава сувларини тозалаш ва юмшатишда қўллашнинг технологик жараёни такомиллаштирилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги илмий тадқиқотлар ва тавсияларнинг хулосаларининг умумлашуви орқали асосланган, чунки, улар кимёвий ва физик-кимёвий тадқиқотларнинг замонавий усуллари асосида белгиланган. Ишлаб чиқилган катионитнинг қўлланилиши ва ишлаб

чиқарилиши технологиялари тажриба – саноат синовларида ишлаб чиқаришда қўллашга тавсия қилинган тасдиқланган далолатномалар орқали апробацияланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти катионитларнинг асосий кимёвий ва физик-кимёвий хоссаларининг (кальций, магний, мис, никель, уранил ва бошқа ионларнинг сорбцияси, сорбцион сиғими, монофункционалиги ва ғоваклиги) уларни олиш учун яроқли бўлган бошланғич хом-ашёларнинг кимёвий таркиби, физик-кимёвий ва сорбцион хоссаларига корреляцион боғлиқлигининг аниқланганлиги ҳамда поликонденсацион турдаги катионитлар ассортиментини кенгайтиришга имкон яратиши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундаки, фурфурол ва стирол асосида саноат оқава сувларини тозалаш ва юмшатиш учун тавсия қилинган янги фосфат кислотали катионит олишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Саноат оқава сувларини тозалаш ва юмшатиш учун янги ион-алмашилиш қурилмасини олиш бўйича ўтказилган тадқиқотлар натижалари асосида:

стирол-фурфурол полимери асосида янги фосфат кислотали катионит олиш усулига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигида ихтирога патент (№IAP 03886, 2009 й.) олинган. Натижада оқава сувларни оғир металл ионларидан тозалаш учун фосфат кислотали катионит ишлаб чиқариш имконини берган;

синтез қилинган фосфат кислотали катионити “Сувсоз” ДУКга қаршли Бўзсув аэрация станцияси оқава сувларини оғир металл ионларидан тозалаш жараёнида жорий қилинган (Ўзбекистон Республикаси Экология ва атроф-муҳитни муҳофаза қилиш давлат қўмитасининг 2019 йил 21 ноябрдаги 03-02/3-3985-сон маълумотномаси). Натижада шаҳар оқава сувларини оғир металл ионларидан самарали тозалаш имконини берган;

синтез қилинган фосфат кислотали катионити “Хамкор” МЧЖ саноат сувларини деминераллаштириш жараёнида жорий қилинган (Ўзбекистон Республикаси Экология ва атроф-муҳитни муҳофаза қилиш давлат қўмитасининг 2019 йил 21 ноябрдаги 03-02/3-3985-сон маълумотномаси). Натижада техник сувни тайёрлаш самарадорлиги ортиб, импортга чиқарилаётган катионитларни маҳаллийлаштириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари маърузалар кўринишида ифода этилди ва 5 та халқаро ва 2 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларини эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича 17 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссияси тавсия этган илмий нашрларда 9 та мақола, жумладан 8 таси республика ва 1 таси хорижий журналларда нашр этилган, шунингдек, 1 та ихтирога ЎЗР патенти олинган.

Диссертациянинг тузилиши ва хажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан

иборат. Диссертациянинг хажми 102 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурлиги асослаб берилган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, шунингдек, тадқиқот объекти ва предмети аниқ ифодаланган, мазкур тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари ифода этилган, тадқиқот натижаларини ишлаб чиқаришга жорий қилишнинг рўйхати, диссертация тузилиши ва нашр этирилган ишлар бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертация ишининг **“Полимеризацион ва поликонденсацион фосфат кислотали катионитлар олиш усуллари, хоссалари ва қўлланиш самарадорлиги ҳақидаги замонавий қарашлар”** деб номланган биринчи бобида фосфат кислотали катионитни олиш бўйича нашр этилган ишлар таҳлили қилинган.

Диссертация ишининг **“Катионитларни синтез қилиш усуллари ва бошланғич моддалар”** деб номланган иккинчи боби бошланғич моддаларнинг характеристикаларига, стирол ва фурфурол асосидаги полимер матричасини олиш усуллари, фосфат кислотали катионит олиш усуллари, кимёвий ўзгаришлар реакцияларининг кинетикасини тадқиқ қилиш усуллари, шунингдек, олинган катионитнинг сорбцион ва физик-кимёвий хусусиятларини тадқиқ қилиш усуллари бағишланган.

Диссертациянинг **“Поликонденсацион катионитларни синтез қилиш”** деб номланган учинчи бобида стирол ва фурфуролнинг поликонденсация реакцияларини боришини тадқиқ қилишнинг натижалари ва муҳокамалари, шунингдек, катионит олиш мақсадида олинган полимернинг фосфорлантириш реакцияси қонуниятларининг тадқиқотлари баён этилган.

Стирол-фурфурол полимери поликонденсацияланиш кинетикасининг тадқиқотлари. Стиролни фурфурол билан поликонденсациялашда фурфурол концентрациясининг ўзгаришини реакцияга киришмай қолган фурфурол миқдори бўйича аниқланади. Ушбу натижалар асосида $\frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x) \cdot b}{(b-x) \cdot a}$ нинг

вақтга боғлиқлик характери аниқланди (бу ерда x – реакцияга киришадиган фурфуролнинг миқдори), шуни айтиш керакки, ҳисоблашлар учун ўзгаришнинг чуқур даражасига мос келмайдиган қийматларинигина (30% гача) олинган. $\frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x) \cdot b}{(b-x) \cdot a} - \tau$ боғлиқлигининг чизиқли характери шундан

далолат берадики, стиролни фурфурол билан поликонденсациялаш реакцияси худди II тартибли реакция каби боради. $-lgk$ нинг $1/T$ га график боғлиқлигидан стиролнинг фурфурол билан поликонденсацияланиш реакциясининг активлантириш энергияси аниқланган, у 14.6 ккал/моль га мос келади. Рух хлориднинг ($ZnCl_2$) катализатори концентрациясининг стиролнинг фурфурол билан поликонденсацияси жараёнига таъсири ҳам ўрганилган. Ушбу мақсадда реакцияни $ZnCl_2$ иштирокида 1 моль фурфуролга нисбатан 0.03, 0.07, 0.1 моль концентрацияларда олиб борилди. Стиролнинг фурфуролга моляр нисбати 1:1 бўлди, реакция температураси $90^\circ C$.

Бошланғич моддалар нисбатларининг олинган катионит хусусиятларига таъсири

№	Кўрсаткичлар	Стиролнинг фурфуролга мол нисбати		
		1:2	1:1.5	1:1
1.	Намлик, %	0.68	0.6	0.5
2.	Сочилма оғирлик, г/мл	2.2	2.8	3.5
3.	Н-шаклдаги сувда бўккан катионитнинг солиштирма хажми, мл/г	2.2	2.8	3.5
4.	Эритма бўйича статик алмашинув сиғими, мг-экв/г:			
	0.1 N NaOH эритмасига	5.6-5.8	6.3-6.5	6.8-7.0
	0.1 N NaCl эритмасига	0.6-0.8	0.7-0.9	0.8-1.0
	0.1 N CaCl ₂ эритмасига	2.4-2.6	2.8-3.0	3.0-3.2
	0.1 N MgCl ₂ эритмасига	2.6-2.8	3.0-3.2	3.2-3.4
	0.1 N CuSO ₄ эритмасига	1.8-2.0	2.0-2.2	2.2-2.4

1-жадвалдан кўриниб турибдики, стиролнинг фурфуролга 1:1 моль нисбатларида яхши кўрсаткичларга эга бўлган фосфат кислотали катионит олинган. Олиб борилган тадқиқотлар асосида стирол-фурфурол полимерининг синтезини олиб боришнинг оптимал шароитлари қуйидагича қабул қилинган: реакция температураси – 90°C, катализатор концентрацияси 1 моль фурфуролга ZnCl₂ – 0.07 мол ва стиролнинг фурфуролга моль нисбати 1:1.

Стирол-фурфурол полимерини фосфорлантириш реакциясининг тадқиқотлари. Дивинилбензолни фурфурол билан алмаштириб, поликонденсацион турдаги фосфат кислотали катионит олишга ҳаракат қилиб кўрилди, у ўзининг сорбцион, физик-кимёвий хоссалари бўйича стирол ва дивинилбензолнинг фосфорлантирилган сополимерлари асосидаги полимеризацион фосфат кислотали катионитлардан сира ҳам қолишмаслиги аниқланди. Ички кучланишларни йўқотиш, шунингдек, кинетик ва механик хоссаларини яхшилаш учун стирол-фурфуролли полимерни фосфорлантиришдан олдин турли эритувчиларда (ацетон, дихлорэтан, диметилформамид (ДМФА), этил спирти ва уч хлорли фосфор) бўктиришга йўналтирилди. Учхлорли фосфордан фойдаланилганда энг яхши натижага эришилди, учхлорли фосфор заррача ичига сезиларли даражада сингиб, молекуляр тўрни кенгайтиради ва фосфорлантириш жараёнини енгиллаштиради. Бунинг натижасида алмашинув сиғими 5.0-5.2 мг-экв/г га етади.

Фосфорлантириш давомийлигининг катионит хусусиятларига таъсири. Стирол-фурфурол полимерини фосфорлантиришни, учхлорли фосфор ёрдамида, сувсизлантирилган учхлорли алюминий иштирокида, реакция аралашмани қайнатиб турган ҳолатда олиб борилди. Стирол-фурфурол полимерининг фосфорлантириш реакциясини оптимал шароитларда олиб борилишини белгилаш учун, фосфорлантириш реакциясини учхлорли фосфор ва алюминий хлориднинг полимер звеноларининг 1 молига 4:2 мол нисбатларда олиб борилди. Дастлаб учхлорли фосфорда бўктирилган стирол-фурфурол полимерини фосфорлантириш жараёни етарли даражада тез бўлиб ўтиши аниқланди.

Олинган маълумотлардан келиб чиқиб, фосфорлантиришнинг оптимал вақтини 6 соат деб қабул қилдик.

Учлорли фосфор концентрациясининг таъсири. Стирол-фурфурол полимерини фосфорлантирилишини учлорли фосфор ёрдамида олиб борилди, унда полимер дончаларини хона температурасида 170% бўкади. Реакцион аралашмага бир моль полимерга тўрт моль учлорли фосфор қўшилганда энг юқори ўзгариш даражасига эришилади. Реакция маҳсулотини гидролизи орқали 0,1 N ўювчи натрий бўйича алмашинув сиғими 5,0-5,6 мг-экв/г, солиштира хажми 2,8 мг/г бўлган катионит олинди. Бу турдаги катионитлар хавода ва уларни эритмаларда ишлатилганда оксидланади, шуни таъкидлаш керакки, жараён оксидловчи муҳитларда тезлашади. Сорбцион хусусиятларнинг турғунлигини таъминлаш ва ионитларнинг баъзи металл ионларига комплекс ҳосил қилиш характеристикаларини ошириш учун, бу турдаги ионитларни одатда турли оксидловчилар, кислород, симоб хлорид, нитрат кислотаси билан оксидланади. Олинган катионитларни 25%-ли нитрат кислотаси эритмасида 60-65°C температурада 7,5 соат давомида оксидланиши олиб борилди. Оксидланган катионит, ўювчи натрий бўйича 7,5 мг-экв/г алмашинув сиғимига эга. Сувда бўккан катионитнинг солиштира хажми 3,5-3,8 мл/г га етади. Стирол-фурфурол полимерини фосфорлантирилиши реакциясини учлорли фосфор муҳитида алюминий хлорид иштирокида 60, 70, 80°C да олиб борилди. Фосфорлантириш жараёни тезлигининг ўзгаришини ўрганиш учун температуранинг вақтга қараб ўзгариши даражасининг боғлиқликлари олинган. Кинетик эгрларни киритилган фосфор миқдорига ва 0,1 N ўювчи натрий эритмасига қараб аниқланган. Фосфорлантириш реакцияси гетероген жараён бўлиб, ушбу ҳолатда у стирол-фурфурол полимерининг ва учлорли фосфорнинг ўзаро таъсири кўринишида бўлади. Тадқиқ қилинаётган ҳолатда гетероген реакцияларнинг умумий тезлиги учлорли фосфорнинг полимерга диффузияланиши ёки хусусан кимёвий реакцияларнинг босқичларидан бирининг тезлиги орқали аниқланади. Реакциянинг тезлик константаси ва активлантириш энергияси катталиклари пленка кинетика учун ($A=0,1-0,3$ да) 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал

Реакциянинг тезлик константаси ва активлантириш энергияси катталиклари (пленка кинетика учун $A=0,1-0,3$ да)

Температура, °C	Тезлик константаси	$- \lg K$	E , ккал/моль	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$
60	4,8014	-3,1981	18,64	2,8
70	4,8637	-3,1463		2,78
80	4,8933	-3,1346		2,9

Гелли кинетиканинг чегараловчи таъсири ҳақида $A = f(\sqrt{\tau})$ координаталарда $A=0.3-0.5$ бўлганда чизиқли боғлиқликларга қараб хулоса қилдик. Шундай қилиб, стирол-фурфуролли фосфорлаштириш жараёнининг бошланғич даври ($\tau=60$ минут, $A \leq 0.3$) пленка кинетика босқичи орқали чегараланади. Кейин, ўзгариш даражасининг ($\tau > 60$ минут, $A \geq 0.5$) фосфорлантириш реакцияси тезлигига ортиб боришига, яъни, ички диффузион жараёнга қараб гелли кинетиканинг таъсири ортиб боради, уни

учхлорли фосфорнинг полимер донаси ичига сингиб кириши билан тавсифланади, яъни учхлорли фосфорнинг полимер грануласига диффузияланиши, жараённинг чегараловчи босқичи бўлиб қолади. $A > 0.5$ бўлгандаги диффузиянинг активланиш энергияси, қиялик бурчагининг тангенси $-\lg \overline{D_{\phi}} - 1/T$ боғлиқлик бўйича 46,5 ккал/моль га тенг. Олинган экспериментал маълумотлар асосида, стирол-фурфурол полимерини фосфорлантириш реакцияси етарлича юқори даражада бўлиб ўтади деган хулоса қилиш мумкин.

“Олинган полимернинг тузилишини, фосфат кислотали катионитнинг сорбцион ва физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш” деб номланган тўртинчи бобида, стирол-фурфурол полимери структурасини аниқлаш мақсадида, биз, масс- ва ИК-спектроскопия таҳлил усулларидадан фойдаланилди.

Полимер структурасининг масс-спектр тадқиқотлари шуни кўрсатадики, масса бирлиги 183 га тенг бўлган ионнинг мавжуд чўққилари, стирол-фурфурол полимери элементар звеносининг молекуляр массасига мос келади. Масса бириги 85 ва 98 га тенг бўлган ионларнинг чўққилари қуйидаги тузилишдаги формула орқали ифодаланади. Кам интенсивликка эга бўлган ионларнинг чўққилари реакцияга киришмай қолган бошланғич компонентларининг озгина миқдори мавжудлигидан далолат беради. Бошланғич фурфуролнинг ва олинган қотирилган полимернинг ИК-спектрлари $1030-1050 \text{ см}^{-1}$ соҳасида фурфурол гетероциклининг туташган қўшбоғлари ўзгаришларига мос келадиган характерли чизикларни кўрсатади. Фурфуролнинг альдегидли группасига мос келадиган $1690-1670 \text{ см}^{-1}$ соҳаларида, қотирилган полимер спектрларида ютилиш чизиклари мавжуд эмас. Олинган тадқиқотлар натижасида, стиролнинг фурфурол билан поликонденсацияланиш реакцияси қуйидаги схема бўйича бориши мумкин деган хулоса қилиш мумкин:

№ т.р.	Кимёвий реакция	Синтез шароити	Синтез маҳсулоти
1.		$t=90^{\circ}\text{C}$	
2.		$t=70^{\circ}\text{C}$	<p>гидролиз реакцияси</p>

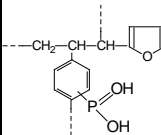
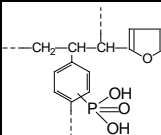
Фосфат кислотали катионитнинг ИК-спектрларида 750 см^{-1} сохасидаги ютилиш чизиклари $\text{P}-(\text{OH})_2$ гуруҳига, 1250 , 1200 , 2560 см^{-1} сохаларида ютилиш чизиклари $\text{PO}(\text{OH})_2$ гуруҳига хосдир.

Алмашинув сизими. Олинган катионитларнинг алмашинув сизимини $0,1\text{ N}$ ли ўювчи ишқор эритмаси ва $0,1\text{ N}$ ли натрий хлорид эритмаси орқали аниқланди. Стирол-фурфурол полимери асосида олинган оксидланмаган катионит, ўювчи ишқор эритмаси бўйича $5,2\text{ мг-экв/г}$ алмашинув сизимига эга, нитрат кислотаси билан оксидланган катионит эса, ўювчи ишқор эритмаси бўйича $6,5-7,0\text{ мг-экв/г}$ ва кальций хлорид эритмаси бўйича $3,2-3,4\text{ мг-экв/г}$ алмашинув сизимига эгадир. Функционал ионоген гуруҳлар ва уларнинг диссоциацияланиш даражалари мавжудлигини аниқлаш учун потенциометрик титрлаш эгрлари олинган. Потенциометрик титрлаш эгрлари шуни кўрсатадики, фосфорлантирилган полимерни гидролиз қилиш махсулотлари оддий кучсиз моноасосли кислота ҳисобланадилар, улар, асосан $\text{pH}=11$ ва ундан юқори кўрсаткичларда диссоциялайди. Фосфорлантирилган полимерни титрлаш эгрлари, оксидланишдан кейин икки асосли полимер кислотаси кўринишида бўлиб, унинг биринчи диссоциацияланиш поғонаси $\text{pH}=6,5$ бўлганда, иккинчи поғонаси эса $\text{pH}=11,5$ да содир бўлади. Алкалометрик, потенциометрик титрлашлар йўли билан топилган, шунингдек, назарий жихатдан ҳисобланган ва полимердаги фосфорнинг миқдори бўйича ҳисобланган алмашинув сизими катталиги 3-жадвалда келтирилган, жадвалда Гриссбах бўйича ҳисобланган туюлма диссоциация константалари (pK_1 ва pK_2) берилган.

Ионоген гуруҳларнинг мавжудлигини полимерни фосфорлантириб, кейин оксидлантириш орқали ИК-спектрларни олиш орқали тасдиқланади. 750 см^{-1} сохасидаги ютилиш чизиклари $\text{P}-\text{C}$ боғларга, 1250 , 1200 , 2560 см^{-1} сохалардаги ютилиш чизиклари $\text{PO}(\text{OH})_2$ тўғри келади. 3200 см^{-1} сохасида ютилиш чизикларининг мавжуд эмаслиги, тадқиқ қилинаётган катионит структурасида карбоксил ва гидроксил группалар йўқлигидан далолат беради, яъни олинган катионит таркибида фақатгина фосфат кислотали группалардангина иборат.

Олинган КФФ катионитидаги *ион-алмашиниш тезлигини* бир бирлик вақт ичида $0,1\text{ N}$ магний хлорид эритмасидан магнийни ютилишининг динамик шароитларида аниқладик. Таққослаш учун фенол-формальдегид асосидаги поликонденсацион турдаги РФ-1 фосфат кислотали катионитларида ва стирол ва дивинилбензол сополимерларини фосфорлантириш асосида олинган фосфат кислотали катионит РФ-1 ларда мувозанат тезлигини аинқлаш бўйича адабиётлар маълумотларидан фойдаландик. На-шаклдаги катионитлардан фойдаландик, чунки туз формасидаги кучсиз ва ўрта кислотали катионитлар, бўкувчанликни ва ион-алмашиниш жараёнини оширади.

Синтез қилинган фосфат кислотали катионитларнинг асосий кўрсаткичлари

Катионитнинг номланиши	Функционал группаси	Сигим алмашинувлари				pK ₁	pK ₂
		Назарий, мг-экв/г	0.1 N NaOH эритмага кўра эритмага кўра статик, мг-экв/г	Полимердаги фосфорнинг хисобланган миқдори (%) мг-экв/г	Потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари бўйича хисобланган, мг-экв/г		
Фосфорлангилган полимер		4.8	5.5-5.6	5.0-5.5	5.5-5.6	-	7.8
Оксидланган фосфорлангилган полимер		4.8	7.6-8.0	5.0-5.5	7.6-7.8	2.8-3.0	7.5-7.8

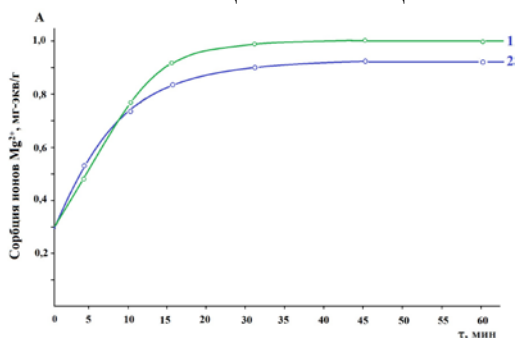
Эритма ва катионит орасидаги Mg²⁺ ионлари бўйича мувозанатли тақсимланишининг миқдорий характеристикалари учун Mg²⁺ ионлари бўйича тақсимланиш коэффициенти катталиги 4-жадвалда келтирилган.

4-жадвал

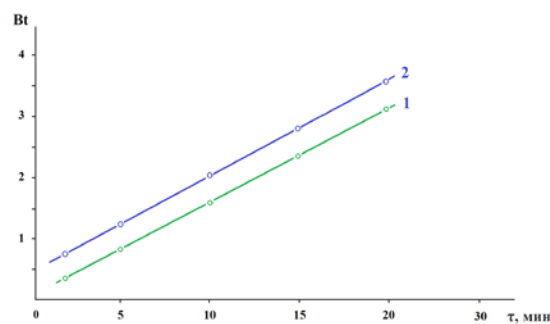
Магний ионлари бўйича катионларнинг алмашинув сигими

Катионит	Mg ²⁺ ионлари бўйича статик алмашинув сигими (САС), мг-экв/г	Mg ²⁺ ионлари бўйича динамик алмашинув сигими (ДАС), мг-экв/г	Тақсимланиш коэффициенти - Кр Na ⁺ → Mg ²⁺ , мл/г
Олинган КФФ катионити	3.8	1560	240
РФ-1	2.6	-	180
КФ-1	4.0	-	245

4-жадвал маълумотларидан кўришиб турибдики, олинган катионит ўзининг сорбцион хоссалари бўйича КФ-1 полимеризацион катионитдан қолишмайди. 1-расмда Na-шаклдаги катионитларда Mg²⁺ нинг ютилиш тезлигининг вақтга боғлиқлиги келтирилган.



1-расм. Na⁺ → Mg²⁺ ионларининг алмашинув тезлиги: 1 – КФ-1 полимеризацион катионити; 2 – олинган фосфат кислотали КФФ катионити (динамик усул)



2-расм. Катионитларда Na⁺ → Mg²⁺ ионларининг алмашинувида диффузия тенгламасининг қўйилиши: 1 – олинган КФФ катионити; 2 – КФ-1 катионити

1-расмдан кўришиб турибдики, тадқиқ қилинаётган катионит кинетик хоссаларига кўра КФ-1 фосфат кислотали катионити хоссаларига яқин келади. 2-расмда катионитларда Mg²⁺ ионларига алмашилишига диффузия тенгламасининг қўйилиши келтирилган. Bt нинг τ га боғлиқлигининг чиқиқли характери Na⁺ → Mg²⁺ ионларининг алмашинув тезлиги катионит заррачалари орқали диффузияланиш орқали аниқланишини кўрсатади.

Шундай қилиб, олинган натижалар, тадқиқ қилинган катионит сорбцион ва кинетик хоссалари бўйича КФ-1 фосфат кислотали катионитдан қолишмаслигидан дарак беради.

Металл ионларининг сорбцияси. Тадқиқ қилинаётган катионитнинг мис, никель, кальций, натрий, кобальт ва уранил ионларига сорбцияланиши хоссалари, турли факторларнинг ушбу катионларнинг сорбцияланиш жараёнига таъсири, шунингдек, ИК-спектроскопик таҳлилларни қўллаб уларнинг сорбцияланиш механизмини аниқлаш каби ўрганиш қизиқиш уйғотди. 5-жадвалда тадқиқот натижалари келтирилган.

5-жадвал

Катионларнинг фосфат кислотали катионитларда сорбцияланиши

Кўрсаткичлар		0,1 N эритмалар												
		NaOH	NaCl	CaCl ₂	CuSO ₄			NiSO ₄			CoSO ₄			
Эритмалар pH	H-шакл	13	8.13	6.5	4.8-5.0	11	-	7.6	10	-	-	8	-	-
Сорбцияланган, мг-экв/г		6.6-7.6	0.8-1.0	1.1-1.2	1.2-1.3	2.64-2.7	-	1.1-1.2	2.0-2.1	-	-	2.0-2.05	-	-
Тақсимланиш коэфф., мл/г		184	11.5	120	66	733	-	20	84	-	-	35	-	-
Эритмалар pH	Na-шакл	-	-	6.5	4.8-5.0	11	2.35	2.25	3.8	7.6	10	2.36	3.18	8
Сорбцияланган, мг-экв/г		-	-	3.57-3.6	1.75-1.8	3.08-3.1	1.0-1.1	1.0	3.6	2.0	3.75-3.8	0.8-0.9	2.4	2.65

5-жадвал маълумотлари катион табиатининг сорбцияланишга таъсирини тасдиқлайди. Тадқиқ қилинаётган катионлар бир хил сорбцияланмаслиги аниқланди. Катионит ион шаклининг тадқиқ қилинаётган катионларга ютилиши таъсирини ўрганиш шуни кўрсатадики, адабиётлар маълумотларига мос ҳолда Na-шаклдаги водород шаклдагига нисбатан юқори сорбцияланиш қобилиятига эга (5-жадвал). Катионларнинг сорбцияланиш механизмини аниқлаштириш мақсадида мис ионлари билан тўйинтирилган H- ва Na-шаклидаги катионитларнинг ИК-спектрлари олинди. Адабиётлар маълумотларига кўра, фосфат кислотали группалар учун тебранишлар частотаси 700-2560 см⁻¹ соҳаларда ётади. H-шаклидаги катионит спектрида 1150 см⁻¹ да фосфор-кислород боғларнинг валентли тебранишларига мос боғлар кузатилади. Na-шаклидаги катионит спектрида 1150 см⁻¹ соҳасида ютилиш чизиқлари йўқолмайди. Тадқиқ қилинаётган катионит таркибида ўзининг кислотали хусусиятлари билан ажралиб турадиган фосфат кислотали группалар мавжуд. Фосфат кислотали гуруҳлар қанчалик кам диссоциацияланган бўлса, фосфорил кислороди ОН-группаси билан шунчалик кучли водород боғини ҳосил қилади. Шунинг учун катионитнинг натрий билан тўйинишида фосфор-кислород боғларига хос бўлган ютилиш чизиқлари кучсиз водород боғларининг парчаланиши натижасида узун тўлқинли соҳада араланиши мумкин деб ҳисоблаш мумкин. H-шаклидаги катионит спектрида водород боғлар билан боғлиқ бўлган Р-ОН валент тебранишларга хос 2600-2860 см⁻¹, 2100-2600 см⁻¹ соҳаларда унчалик кескин бўлмаган кенг чизиқлар кузатилади. Натрий билан тўйинган катионит спектрида ушбу чизиқлар йўқолади. Металл ионлари билан тўйинган катионит спектрларини кўриб чиққанимизда, H-шаклдаги катионит

спектрларидан фарқли равишда 1060 см^{-1} соҳасида уранил учун ва 1055 см^{-1} соҳасида мис ва никел учун чизиклар хосил бўлади.

Таркибида мис, никель ва натрий ионлари бор бўлган катионит учун Р–ОН группасининг тебраниш жадаллигининг камайиши $2100\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ соҳада деформацион тебранишларга хос Р–ОН гуруҳларининг миқдори камайиши орқали изоҳланади. Бу шуни тасдиқлайдики, мис, никель, натрий ионлари асосан қуйидаги тузилишга эга бўлган ион-координацион бирикма хосил бўлиши хисобига катионит орқали ютилади. Водород ва натрий шаклидаги катионитларда, шунингдек, статик шароитларда уранил нитрат эритмасидан уранил ионларининг сорбцияланиши ҳам тадқиқ қилинди. Н-шаклидаги катионитда уранил ионларининг сорбцияси $175\text{--}200\text{ мг/г}$ ни, натрий шаклидаги эса – $200\text{--}250\text{ мг/г}$ ни ташкил этди.

Шундай қилиб, тадқиқ қилинаётган фосфат кислотали катионит синов ўтказилаётган металл ионларига етарлича юқори даражада сорбцион ва десорбцион хусусиятга эга бўлади.

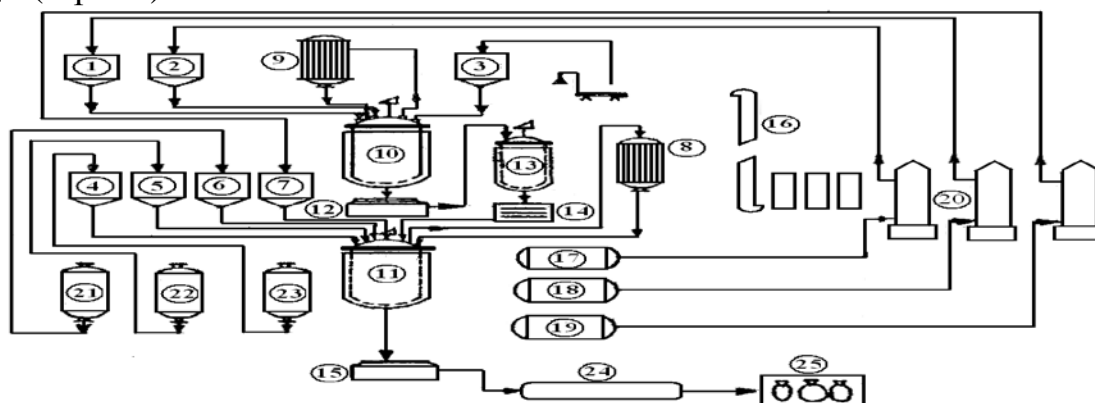
Олинган фосфат кислотали полимернинг термо-кимёвий барқарорлигини ўрганиш. Катионитларнинг алмашинув сиғими 72 соат мобайнида термик ишлов берилиш натижасида ўзининг ахамиятини ўзгартирмайди, уни сувда иситишни яна давом эттирилганда ўзининг алмашинув сиғими катталигини КУ-ФС учун – $1\text{--}2\%$, КФФ учун эса – $1\text{--}1,2\%$ га сезиларсиз даражада пасайтиради, шуни таъкидлаш жоизки, бу вақтда КУ-1 катионитининг сиғим йўқотиши 14% га, фосфат кислотали КФ-1 катионитники эса $1\text{--}1,2\%$ га мос келади.

Тадқиқ қилинаётган намуналарнинг солиштирма хажми деярли ўзгармайди, бундан келиб чиқиб, дериватографда ўтказилган дифференциал-термик таҳлиллар натижасида катионит каркасида сезиларли ўзгаришлар рўй бермайди. Тадқиқ қилинаётган катионитларнинг ҳавода қуриган намуналари Паулик-Паулик-Эрдей тизимига йўналтирилди. КУ-ФС катионитининг қиздириш эгри чизиклари $t=118\text{--}140^\circ\text{C}$ ва КФФ фосфат кислотали катионит учун эса $140\text{--}170^\circ\text{C}$ да битта эндотермик эффект билан тавсифланмоқда, буни ионитларнинг сувсизланиши деб хулоса қилиш мумкин. Функционал гуруҳларнинг йўниб олиниши, яъни КУ-ФС сульфокатионитида полимерларнинг парчаланиши $t=270\text{--}350^\circ\text{C}$ да экзотермик эффект таъсири остида бошланади, фосфат кислотали катионит КФФ учун эса $353\text{--}570^\circ\text{C}$ да бошланади. Катионит каркаси, яъни стирол-фурфурол полимери юқори хароратлар таъсирига етарлича барқарор. Катионитни 850°C гача қиздирилганда оғирлик йўқотилиши умуй миқдори 48% ни ташкил этмоқда.

Фосфат кислотали катионитнинг радиацион барқарорлиги. Сувда Co^{60} нинг γ -манбасида нурлантирилган катионитнинг физик-кимёвий хоссаларини парчаланган моддаларни дистилланган сув билан ювилгандан сўнг тадқиқ қилинди. Таҳлил натижалари сувли муҳитда бошланғич мономерларнинг мавжуд эмаслигини кўрсатади. Катионитнинг радиацион барқарорлиги тадқиқоти шуни кўрсатадики, катионитни нурлантириш вақтида радиациянинг куруқ ва сувда бўктирилган катионитларга таъсири ўртасида катта фарқ кузатилмайди. Синтез қилинган катионитнинг алмашинув сиғими $1,3\text{--}1,8\%$ га камайган,

нафталинсульфо кислоталар ва фурфурол асосидаги сульфокатионитларда эса, 2,4% ни ташкил этади. Шундай қилиб, олинган натижалар, аввалдан маълум бўлган радиацион барқарор ионитлар билан бир қаторда юқори даражадаги радиация майдонларида олинган фосфат кислотали катионитни хам қўллаш мумкин эканлигидан далолат беради.

Фосфат кислотали катионитни олиш технологик жараёнининг баёни. Олиб борилган лаборатория тадқиқотлари ва олинган КФФ катионитнинг эксплуатацион хоссаларини ўзгариши, уни олиш учун лабораториявий технологик регламент ва технологик схемани ишлаб чиқиш имкониятини берди (3-расм).



3-расм. КФФ фосфат кислотали катионитни олишнинг технологик схемаси.

- 1,2,3,4,5,6,7 – ўлчагичлар; 8,9 – музлатгичлар; 10 – полимер олиш учун реактор; 11 – полимерни фосфорлантириш учун реактор; 12-куритгич; 13 – гранулятор; 14 – элак; 15 – филтр; 16 – бункер; 17,18,19,21,22,23 – бошланғич хомашё учун омборлар; 20 – хайдаш ускуналари; 24 – тасмали транспортер; 25 – тайёр маҳсулот омбори.

Стирол-фурфурол полимерини ва унинг асосида фосфат кислотали катионитни олишнинг даврий жараёни қуйидаги босқичлардан: хомашёни тайёрлаш ва юклаш, стиролни фурфурол билан поликонденсациялаш, олинган полимерни оқизиш, куритиш ва гранулалаш. Бошланғич хомашёни реактор 10 га узатишдан олдин уни технологик талабларга мос келишини текширилади. Стирол, фурфурол 17, 18 омборлардан хайдаш қурилмаси 20 га узатилади, у ердан 1, 2 ўлчаш мосламаларига узатилади, у ердан эса маълум миқдорларда, реакция массани иситиш учун зарур бўлган сувли ғилофдан иборат аралаштириш учун аралаштиргич ва совитгич билан жихозланган реактор 10 га берилади.

Рух хлорид катализатори омбордан ўлчаш мосламаси 3 га узатилади. Реакция массанинг ҳарорати 85-90°C оралиқда ушланади, поликонденсация жараёни давомийлиги 4 соатни ташкил этади. Тайёр бўлган стирол-фурфурол полимерини патнисларга берилади ва куритгич 12 да 95-100°C оралиғида куритилади. Қотган полимерни гранулятор 13 га узатилади, у ерда $d_3=0.5$ мм гача майдаланади. Майдаланган полимерни реактор 11 га юкланади, у ерга ўлчагич 7 орқали учхлорли фосфор узатилади, сўнгра, аралаштиргични ёқилади ва 3.5-4 соат мобайнида полимер бўкади, кейин, ўлчагич 6 орқали алюминий хлорид киритилади ва 6 соат давомида $t=70^\circ\text{C}$ температурада фосфорлантириш жараёни олиб борилади. Ундан сўнг, фосфорлантирилган полимерни учхлорли фосфор эритмасидан ажратиб олинади, ўлчагич 5 дан узатилаётган дистилланган сув ёрдамида нейтрал муҳитгача ювилади.

Шундан сўнг, Н-шаклдаги катионитни реактор 11 дан фильтр 15 га берилади, у ердан тасмали транспортер 24 га узатилади ва тайёр махсулот омбори 25 га жўнатилади. Олинган катионитнинг алмашинув сиғимини ошириш учун уни реактор 11 да оксидлантирилиши мумкин. Катионитни дистилланган сув билан ювилгандан кейин 7 соат давомида 60°C да ўлчагич 4 орқали реактор 11 га бериладиган концентрланган нитрат кислотаси билан контактлаштирилди. Сўнг катионитни намлантирилган этил спирти билан спирт концентрациясини мунтазам равишда камайтириб бориб, охириди дистилланган сув билан нейтрал муҳитгача ювилади. Тайёр бўлган Н-шаклидаги катионитни реактор 11 дан фильтр 15 га юборилади ва у ердан тайёр махсулот омборига жўнатилади.

Олинган катионитни саноат оқава сувларини тозалаш ва юмшатиш жараёнларида қўллаш имкониятларини тадқиқ қилиш. Республикамиз шароитларида юқорида келтирилган саноатларда қўлланилаётган ионитлар, бу юқори эксплуатацион хоссаларга эга бўлган КУ-2x8, КУ-1 каби катионитлардир. Бироқ, шунга таъкидлаш жоизки, бу ионитлар қиммат бўлганлиги ва айтиб ўтилган ион алмаштиргичлар сабабли, уларни қўллашда бирмунча чегараланишлар мавжуддир. Сувни тайёрлаш ва саноат оқава сувларини тозалашда юзага келадиган долзарб муаммолардан бири, бу янги ион-алмаштиргичлардан фойдаланиш хисобланади, уларни қўллаш орқали аллақачонлар мамлакатимиз халқ хўжалигига иқтисодий фойда келтирилган бўлар эди.

6-жадвал

2019 йилнинг май ҳолатига оқава сувларни тозалаш таҳлиллари натижалари

№	Ингредиентларнинг номланиши	Ўлчов бирлиги.	Кириш	Ташлама 1	Ташлама 2	ЧМЧ	Тозалаш фактик самарадорлиги, %
1	рН		7.84	7.56	7.58		
2	Муаллақ моддалар	мг/л	75.3	13.2	15.7	23.0	78
3	Қуруқ қолдиқ	мг/л	445	304	317	486	75
4	Аммонийли азот	мг/л	14.75	3.84	4.70	6.4	75
5	Нитритли азот	мг/л	0.2	0.12	0.16	0.18	75
6	Нитратли азот	мг/л	1.70	6.31	5.11	9.1	75
7	Темир	мг/л	0.38	0.058	0.03	0.18	81
8	Ca ²⁺	мг/л	1.42	0.5	0.53	1.9	82
9	Mg ²⁺	мг/л	98.66	65.62	51.22	56.2	72
10	БПК ₅	мг/л	37.8	14.0	13.9	24	75
11	ХПК	мг/л	126.35	45.77	44.79	82	80
12	Нефт махсулотлари	мг/л	1.39	0.18	0.23	0.29	75
13	Хром (VI)	мг/л	0.028	0.011	0.011	0.008	71
14	СФМ	мг/л	0.39	0.13	0.08	2.9	78
15	Мис	мг/л	0.015	0.003	0.004	0.0025	70
16	Рух	мг/л	0.032	0.012	0.017	0.02	75
Жами тозалаш самарадорлиги, %						75	75,6

а) *Янги ион-алмашинувчи полимерларни саноат-тажриба синовлари.* Шаҳар оқава сувларини тозалаш бўйича саноат-тажриба синовлари КУ-ФС сульфокатионити ва КФФ фосфат кислотали катионитларда олиб борилди. Синовларни олиб бориш учун механик, биологик ва химбактериологик тозалашлардан ўтган оқава сувларнинг ўртача намуналари олинди. оқава сувларни тозалангандан кейинги маълумотлар б-жадвалда келтирилган. Хром, мис, рух ва бошқ. оғир металл ионларидан тозалаш бўйича саноат – тажриба синовлари фосфат кислотали катионит орқали ўтказиш йўли билан

олиб борилди, бу вақтда юқорида айтиб ўтилган металллар ионларидан тозалаш, сувларни 7,58 дан 2,2 мг-экв/г гача юмшатиш билан бир вақтда бўлиб ўтди (7-жадвал).

7-жадвал

Шахар ташлама сувларини фосфат кислотали катионит КФФ ёрдамида тозалашнинг саноат-тажриба синовлари натижалари

Ифлосликларнинг турларининг номланиши	“Сувсоз” ДУК сувларини тозалашнинг амалдаги самарадорлиги, %	Сульфокатионит билан контактдан кейинги ташлама сувларни тозалаш даражаси, %	Фосфат кислотали катионит билан контактдан кейинги ташлама сувларни тозалаш даражаси, %
рН	7.58	2.4	2.2
Нефть маҳсулотлари	78	83	85
Хром	71	81	88
Мис	70	82	92
Рух	75	81	86

7-жадвалдан кўришиб турибдики, тадқиқ қилинаётган фосфат кислотали катионитни Тошкент шаҳри оқова сувларини тозалашда қўллашда, сувнинг тозаланиш даражаси ЧМЧ нормаларига етади.

б) *фосфор кислотали катионитни ишлаб чиқариш эритмаларини деминераллаштириш жараёнида синаш.* «Хамкор» МЧЖ корхонасининг марказий лабораториясида ишлаб чиқариш эритмаларини фосфор кислотали катионит ёрдамида деминераллаштириш (натрий, кальций, магний ионларидан тозалаш) бўйича синаш ишлари олиб борилди, объект сифатида қозонхона цехининг ишлаб чиқариш сувларидан фойдаланилди. Бу вақтда Н-ва Na-шакллардаги катионитлардан фойдаланилди. 8-жадвалда олинган фосфат кислотали катионитни “Хамкор” МЧЖ корхонасининг артезиан сувларини юмшатиш жараёнида қўллаш жараёнларида олинган маълумотлар келтирилган. 8-жадвалдан кўришиб турибдики, Na-шаклида олинган катионитни маиший ва техник сувларни юмшатиш жараёнида қўллаш мумкин. Синовлар натижалари шуни кўрсатадики, фосфат кислотали катионит ишлаб чиқариш эритмаларини 90% гача деминераллаштиради. Синовларгача сувнинг қаттиқлиги 8,0 мг-экв/л ни ташкил этади.

8-жадвал

Олинган катионитни сувларни юмшатиш жараёнларида қўллаш натижалари

№	Кўрсаткичлар	“Хамкор” МЧЖ қозонхона цехидаги артезиан сувлари		
		Синовгача	Синовдан кейин	
			Н-шаклда	Na- шаклда
1.	Умумий қаттиқлик, мг-экв/л	8,0	0,8	0,5
2.	Ca ²⁺ миқдори, мг-экв/л	4,5	0,3	0,2
3.	Mg ²⁺ миқдори, мг-экв/л	3,2	0,5	0,3

Фосфат кислотали катионитни қўллангандан кейин, 0,5-0,8 мг-экв/л ни ташкил этади. Олинган натижалар, синовдан ўтказилаётган фосфат кислотали катионит кальций ва магний ионларига юқори сорбцион хусусиятга эга эканлигини кўрсатади, уни мазкур заводда сувларни юмшатиш ва деминераллаштириш учун саноатда қўлланилаётган КУ-2-8 сульфокатионити билан параллел равишда қўллашга тавсия қилинади.

ХУЛОСАЛАР

1. Стирол-фурфурол полимерини фосфат кислотали катионит олиш учун полимер матрицаси сифатида қўллаш тавсия этилган.
2. Олинган фосфат кислотали катионитнинг структураси ва хоссаларини, кимёвий таҳлил усулларини ИК-спектроскопия, потенциометрия, термогравиметрия, газ-суюқликли хроматография ва бошқа усуллар билан уйғунлашган ҳолда тадқиқ қилиш тавсия этилган.
3. Фосфат кислотали катионит саноат катионитлари билан таққосланганда, сувда, кислота ва ишқорларнинг сувли эритмаларида кимёвий, термик, радиацион таъсирларга қарши юқори мустаҳкамликка эга эканлиги билан изоҳланади.
4. Мис, никель, уранил, кальций, магний ва бошқа металл ионлари қаторида олинган фосфат кислотали катионитнинг сорбцион хусусиятларининг рН муҳитига, катионнинг ион шаклига ва тадқиқ қилинаётган катионитнинг концентрациясига боғлиқлиги аниқланиб, катионитни турли сувлардан тадқиқ қилинаётган катионлардан сорбциялаш жараёнларида қўллаш тавсия этилган.
5. Фосфат кислотали катионит олиш учун технологик шароитлар ва улар асосида саноат-тажриба технологик регламенти тавсия этилган.
6. Катионитнинг физик-кимёвий, кимёвий ва сорбцион хоссаларини таҳлил қилиш асосида олинган катионитни “Хамкор” МЧЖ корхонаси сувларини юмшатишда ва “Бўзсув аэрация станцияси” оқава сувларини мис, хром, рух ва бошқа ионлардан тозалашда қўллашга тавсия этилган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.12.2019.К/Т.04.02 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ
ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ШАРИПОВА УМИДА ИКРАМОВНА

**ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НОВОГО ФОСФОРНО-
КИСЛОГО КАТИОНИТА ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД И
ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ РАСТВОРОВ**

**11.00.05-Охрана окружающей среды и рациональное
использование природных ресурсов**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент-2020

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан под номером B2019.4.PhD/K273.

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-страница Научного совета (www.tkti.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziynet.uz.

Научный руководитель: Пулатов Хайрулла Лутпуллаевич
доктор химических наук

Официальные оппоненты: Кулматов Рашид Анорович
доктор химических наук, профессор
Сайфутдинов Рамзиддин Сафутдинович
доктор технических наук, профессор


Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии


Защита диссертации состоится 30 05 2020 года в 13⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K/T.04.02 при Ташкентском химико-технологическом институте (адрес: 100011, г. Ташкент, Шайхантахурский район, ул.А.Навоий. 32. Тел.: (+99871) 244-79-20; Факс: (99871) 244-79-17. e-mail: info@tkti.uz).

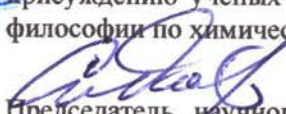
Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института за №___ с которой можно ознакомиться в ИРЦ (адрес: 100011, г. Ташкент, Шайхантахурский район, ул.А.Навоий. 32. Тел.: (+99871) 244-79-20).

Автореферат диссертации разослан 21 05 2020 года.
(Реестр за №2 от 21 05 2020 г.).




Л.Т.Пулатова
Заместитель председателя научного совета по присуждению учёных степеней, д.х.н., профессор


Ф.Б.Игитов
Ученый секретарь научного совета по присуждению учёных степеней, доктор философии по химическим наукам


А.С.Сидиков
Председатель научного семинара при Научном совете по присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире в химической, металлургической и других отраслях производства для очистки сточных вод, подготовки и умягчения воды на предприятиях широко используются ионообменные полимеры с высокими сорбционными свойствами. В частности, использование ионообменных полимеров на основе дешевого и легкодоступного сырья для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов на промышленных предприятиях в значительной степени поддерживается современными достижениями науки и техники.

В мире перспектива целенаправленных научных исследований по созданию экологически безопасных, целенаправленных ионов направлена на решение важных технических проблем, и научное обоснование соответствующих решений по расширению их сырьевой базы, в частности получение нового полимера путем поликонденсации стирола и фурфурола для введения ионогенных групп, определение оптимальных условий синтеза фосфорнокислого катионита на основе стирольно-фурфурольного полимера, разработка технологии очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и умягчение вод.

В Узбекистане достигнуты научные и практические результаты по получению новых ионитов на основе местного сырья, по применению их в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, умягчения вод. В стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан предусмотрены меры «дальнейшая модернизация и диверсификация промышленности путем перевода ее на качественно новый уровень, направленные на опережающее развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов»¹. В связи с этим, научные исследования по очистке сточных вод и умягчения вод путем получения новых ионообменных полимеров на основе продуктов химической и гидролизной промышленности играют важную роль.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и Постановлениях Президента Республики Узбекистан от 23 августа 2017 года ПП-3236 «О программе развития химической промышленности на 2017-2021 годы», ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по усиленному развитию химической промышленности в Республике Узбекистан» и ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической

¹ Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 «О Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан на 2017-2021 годы».

промышленности”, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики IV. «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».

Степень изученности проблемы. Научным исследованиям по вопросам получения ионообменных полимеров, регулирования и изучения их физико-химических свойств посвящены работы М.М.Дубинина, Ф.Д.Овчаренко, Ю.И.Тарасевича, А.В.Киселева, К.И.Чмутова, А.Б.Пашкова, К.М.Салдадзе, К.Б.Мусабекова, Ш.Б.Батталовой, Ю.А.Эльтекова, V.Tasana, Y.Iemuro, S.Nonako, K.Sugino, K.Cirai, R.Kitavaki, R.Heping, G. Bayd, A.Lurre, G.Maneske, H.Heller, G.Yander, V.Slater, C.Harland, H.Hofman, B. Rivas, M.Jara, E.Pereira, под руководством К.С.Ахмедова, Э.А.Арипова, Ф.Л.Глекель, С.С.Хамраева, С.Н.Аминова, А.А.Агзамходжаева, У.К.Ахмедова, Г.У.Рахматкориева, С.З.Муминова, Б.Н.Хамидова, В.П.Гуро, Г.Р.Нарметовой, И.К.Сатаева, О.К.Бейсенбаева, А.С.Султонова, У.Ризаева, М.А.Аскарова, А.Т.Джалилова, Ф.А.Магруппова, Р.А.Назировой, С.М.Туробжоновым, Ш.А.Муталовым.

С учётом использования большого количества водных ресурсов в химической и гидрометаллургической промышленности ими созданы технологии по применению и получению ионообменных полимеров для очистки вод и извлечения ионов некоторых металлов. Разработка технологии получения импортозамещающих ионитов на основе местного сырья - фурфурола имеет актуальное научно-практическое значение и решения проблем охраны окружающей среды на промышленных объектах.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами, где выполняется диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ прикладных проектов Ташкентского химико-технологического института «Очистка промышленных сточных вод от ионов металлов ионообменным методом» (2012-2015 гг.) и ЁА-12-6 «Разработка эффективной технологии получения поликонденсационных амфолитов с заранее заданными свойствами (2016-2017 гг.) и ПЗ-20170927346 “Синтез, изучение сорции ионообменного полимера”.

Целью исследования является разработка методов получения нового эффективного ионообменного полимера, расширение возможностей применения полученного ионообменника в процессах очистки сточных вод от ионов металлов и умягчение вод.

Задачи исследования:

химическое превращение (фосфорилирование) нового стирольно-фурфурольного полимера для получения монофункционального фосфорнокислого катионита;

исследование сорбционной способности полученного ионита по отношению к ионам натрия, калия, кальция, магния, которые обычно

присутствуют в производственных и сбросных водах различных предприятий;

исследование термо-химо-радиационной стойкости полученного катионита;

исследование комплексообразующей способности испытуемого катионита к ионам меди, никеля, кобальта, уранила и др.;

исследование возможностей применения катионита в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и деминерализации вод.

Объектами исследования являются фурфурол, стирол, треххлористый фосфор, фосфорнокислый катионит, ионы тяжелых металлов, сточные воды, артезианские воды.

Предметом исследования является получение фосфорнокислого катионита с высокими термо-химическими и кинетическими свойствами и применение его при очистке сточных вод, а также при умягчения вод.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы химические методы анализа – элементный анализ, алкалометрическое титрование, трилометрический, йодометрический метод, физико-химические методы анализа – ИК-спектроскопия, масс-спетроскопия, потенциометрия, фотоколориметрия, термогравиметрия, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), газо-жидкостная хроматография и др.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые получен термо-химо-радиационноустойчивый фосфорнокислый катионит поликонденсационного типа;

определена корреляционная зависимость основных физико-химических, сорбционных и эксплуатационных свойств от свойств исходных сырьевых материалов, концентрации фосфорилирующего агента, температуры и длительности реакции;

определены оптимальные условия получения монофункционального фосфорнокислого катионита на основе стирольно-фурфурольного полимера;

усовершенствована технология очистки сточных вод, умягчения вод и регенерация катионита.

Практические результаты исследования заключаются в следующем: разработана новая полимерная матрица путем поликонденсации стирола и фурфурола для введения ионогенных групп;

фосфорилированием стирольно-фурфурольного полимера разработан способ получения термо-химо-радиационноустойчивого фосфорнокислого катионита, разработана принципиальная технологическая схема, технологический регламент и технические условия получения фосфорнокислого катионита;

усовершенствован технологический процесс применения катионита, полученного на основе фурфурола при очистке и умягчении производственных и сточных вод.

Достоверность результатов исследования обоснована совокупностью выводов научных исследований и рекомендаций, так как они установлены на основе современных методов химического и физико-химического исследования. Технология производства и применение разработанного

катионита апробирована в опытно-промышленных испытаниях с подтвержденными актами, рекомендованными к внедрению в производство.

Научная и практическая значимость результатов исследований. Научная значимость заключается в установлении корреляционной зависимости основных химических, физико-химических и химических свойств ионообменных сорбентов (сорбция ионов кальция, магния, меди, никеля, уранила и других ионов, обменная ёмкость, монофункциональность) с химическим составом, физико-химическими и сорбционными свойствами исходных сырьевых материалов, а также создание условий для расширения ассортимента сорбентов поликонденсационного типа.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что на основе фурфурола и стирола получены новые ионообменные сорбенты, которые рекомендованы для очистки и деминерализации производственных и сточных вод.

Практическая ценность результатов исследования заключается в том, что на основе фурфурола и стирола получен новый фосфорнокислый катионит, который рекомендован для очистки и умягчения производственных и сточных вод.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов исследования по получению нового ионообменника для умягчения и очистки производственных вод:

получен патент агентства Интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (№IAP 03886, 2009 г.) на способ получения нового фосфорнокислого катионита, на основе стирольно-фурфурольного полимера. В результате создана возможность выпускать фосфорнокислый катионит для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов;

синтезированный фосфорнокислый катионит внедрен в процесс очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов на Бузсуйской станции аэрации при ГУП «Сувсоз» (Справка Госкомэкологии Республики Узбекистан 03-02/3-3985 от 21.11.2019). В результате создана возможность эффективной очистки городских сточных вод от ионов тяжелых металлов;

синтезированный фосфорнокислый катионит внедрен в процесс деминерализации производственных вод ООО «Хамкор» (Справка Госкомэкологии Республики Узбекистан 03-02/3-3985 от 21.11.2019). В результате увеличивается эффективность подготовки технической воды, появляется возможность локализации импортируемых катионитов.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были доложены и обсуждены на 5 международных и 2 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 17 научных работ. Из них 9 статей, в том числе 8 научных статей в республиканских и 1 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, а также получено 1 патента РУз на изобретения.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения,

четырёх глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 102 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность темы диссертации, формулируется цель и задачи, а также объект и предмет исследования, излагаются научная новизна и практические результаты данного исследования, приведен список внедрений в производство результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе, **«Современное состояние и перспективы развития полимеризационных и поликонденсационных фосфорнокислых катионитов и технологии их получения»** дается анализ опубликованных работ по получению фосфорнокислых катионитов

Вторая глава диссертации **«Исходные вещества и методики синтеза катионитов»** посвящена характеристикам исходных веществ, методике синтеза полимерной матрицы на основе стирола и фурфурола, методикам получения фосфорнокислого катионита, методикам исследования кинетики реакции химических превращений, а также методикам исследования сорбционных и физико-химических свойств полученного катионита.

В третьей главе **«Синтез поликонденсационных катионитов»** диссертации изложены результаты и обсуждения исследования закономерностей течения реакции поликонденсации стирола и фурфурола, а также исследования реакции фосфорилирования полученного полимера с целью получения катионита.

Исследование кинетики поликонденсации стирольно-фурфурольного полимера. При поликонденсации стирола с фурфуролом изменение концентрации последнего определяли по количеству непрореагировавшего фурфурола. На основании этих результатов был определен характер зависимости $\frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x) \cdot b}{(b-x) \cdot a}$ от времени (где x – количество вступившего в

реакцию фурфурола), причем для расчета брали только те значения, которые соответствовали не глубокой степени превращения (до 30%). Линейный характер зависимости $\frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x) \cdot b}{(b-x) \cdot a} - \tau$ свидетельствует, что реакция

поликонденсации стирола с фурфуролом протекает как реакция II порядка.

Из графической зависимости $-lgk$ от $1/T$ была определена энергия активации реакции поликонденсации стирола с фурфуролом, которая соответствует 14.6 ккал/моль. Было также изучено влияние концентрации катализатора хлористого цинка ($ZnCl_2$) на процесс поликонденсации стирола с фурфуролом. С этой целью реакцию проводили в присутствии $ZnCl_2$ с концентрацией – 0.03, 0.07, 0.1 моля на моль фурфурола. Молярное соотношение стирола к фурфуролу было 1:1, температура реакции 90°C.

Таблица 1.

Влияние соотношения исходных веществ на свойства полученного катионита

№	Показатели	Мольное соотношение стирола к фурфуролу		
		1:2	1:1.5	1:1
1.	Влажность, %	0.68	0.6	0.5
2.	Насыпной вес, г/мл	2.2	2.8	3.5
3.	Удельный объем набухшего катионита в Н-форме, мл/г	2.2	2.8	3.5
4.	Статическая обменная емкость по раствору, в мг-экв/г:			
	0.1 N раствору NaOH	5.6-5.8	6.3-6.5	6.8-7.0
	0.1 N раствору NaCl	0.6-0.8	0.7-0.9	0.8-1.0
	0.1 N раствору CaCl ₂	2.4-2.6	2.8-3.0	3.0-3.2
	0.1 N раствору MgCl ₂	2.6-2.8	3.0-3.2	3.2-3.4
	0.1 N раствору CuSO ₄	1.8-2.0	2.0-2.2	2.2-2.4

Из данных таблицы 1 видно, что фосфорнокислый катионит с лучшими показателями свойств получен при мольном соотношении стирола к фурфуролу 1:1. На основании проведенных исследований за оптимальные условия проведения синтеза стирольно-фурфурольного полимера принято: температура реакции – 90°C, концентрация катализатора ZnCl₂ – 0.07 молей на моль фурфурола и мольное соотношение стирола к фурфуролу 1:1.

Исследование реакции фосфорилирования стирольно-фурфурольного полимера. Заменяв дивинилбензол фурфуролом, нами сделана попытка получить фосфорнокислый катионит поликонденсационного типа, который по своим физико-химическим и сорбционным свойствам не уступал бы полимеризационным фосфорнокислым катионитам на основе фосфорилированного сополимера стирола и дивинилбензола. Для устранения внутренних напряжений, а также улучшения кинетических и механических свойств, стирольно-фурфурольный полимер перед фосфорилированием подвергали набуханию в различных растворителях (ацетон, дихлорэтан, диметилформамид (ДМФА), этиловый спирт и треххлористый фосфор). Лучшие результаты получены при использовании треххлористого фосфора, который проникая вглубь частиц, значительно расширяет молекулярную сетку и облегчает процесс фосфорилирования. В результате обменная емкость достигает 5.0-5.2 мг-экв/г.

Влияние продолжительности фосфорилирования на свойства катионита. Фосфорилирование стирольно-фурфурольного полимера проводили треххлористым фосфором в присутствии безводного треххлористого алюминия при кипении реакционной смеси. Для установления оптимальных условий проведения реакции фосфорилирования стирольно-фурфурольного полимера Реакцию фосфорилирования проводили при соотношении треххлористого фосфора и хлористого алюминия в молях 4:2 на моль звеньев полимера. Установлено, что процесс фосфорилирования предварительно набухшего в треххлористом фосфоре стирольно-фурфурольного полимера протекает достаточно быстро. Исходя из полученных данных за оптимальное время фосфорилирования приняли 6 часов.

Влияние концентрации треххлористого фосфора. Фосфорилирование стирольно-фурфурольного полимера проводили

треххлористым фосфором, в котором полимерные зерна набухают при комнатной температуре на 170%. Наибольшая степень превращения достигается при введении в реакционную смесь четырех молей треххлористого фосфора на моль полимера. Гидролизом продукта реакции получили катионит, обменная емкость которого 5,0-5,6 мг-экв/г по 0,1 N раствору едкого натрия, удельный объем составляет 2,8 мг/г. Катиониты этого типа окисляются на воздухе и в растворах при их использовании, причем процесс ускоряется в окислительных средах. Для обеспечения стабильности сорбционных свойств и повышения комплексообразующих характеристик ионитов к ионам некоторых металлов, обычно иониты этого типа окисляют различными окислителями кислородом, хлористой ртутью, азотной кислотой. Окисление полученного катионита проводили 25%-ным раствором азотной кислоты при 60-65°C в течение 7,5 часов. Окисленный катионит обладает обменной емкостью по едкому натрию 7.5 мг-экв/г. Удельный объем набухшего в воде катионита достигает 3,5-3,8 мл/г. Реакцию фосфорилирования стирольно-фурфурольного полимера проводили в среде треххлористого фосфора в присутствии алюминия хлористого при 60, 70, 80°C. Для изучения изменения скорости процесса фосфорилирования были сняты зависимости степени превращения от температуры во времени. Кинетические кривые определялись по содержанию введенного фосфора и величине статической обменной емкости по 0,1 N раствору едкого натрия. Реакция фосфорилирования представляет собой гетерогенный процесс, представленный в данном случае взаимодействием стирольно-фурфурольного полимера и треххлористого фосфора. Общая скорость гетерогенных реакций в исследуемом случае может определяться диффузией треххлористого фосфора в полимер. Константа скорости реакции и величины энергии активации для пленочной кинетики (при $A=0,1-0,3$) приведены в таблице 2.

Таблица 2.

**Величины константы скорости и энергии активации реакции
(для пленочной кинетики при $A=0.1-0.3$)**

Температура, °C	Константа скорости	$- \lg K$	E , ккал/моль	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$
60	4,8014	-3,1981	18,64	2,8
70	4,8637	-3,1463		2,78
80	4,8933	-3,1346		2,9

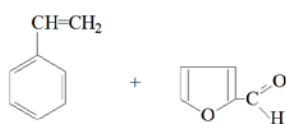
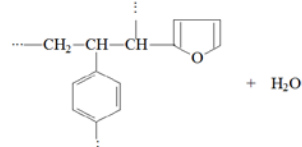
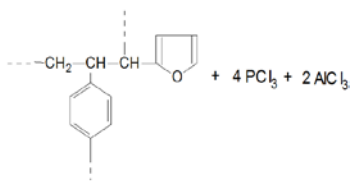
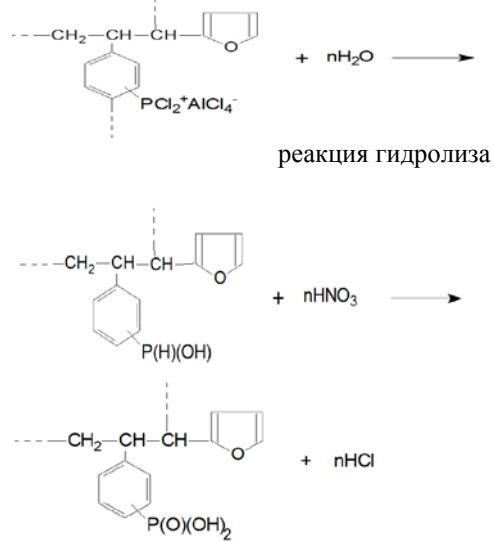
О лимитирующем влиянии гелевой кинетики судили по линейной зависимости в координатах $A = f(\sqrt{\tau})$ при $A=0.3-0.5$.

Таким образом, в начальный период ($\tau=60$ минут, $A \leq 0.3$) реакция фосфорилирования стирольно-фурфурольного полимера лимитируется стадией пленочной кинетики. Далее по мере увеличения степени превращения ($\tau > 60$ минут, $A \geq 0.5$) на скорость реакции фосфорилирования возрастает влияние гелевой кинетики, т.е. внутридиффузионного процесса, который характеризуется проникновением треххлористого фосфора вглубь зерна полимера, т.е. лимитирующей стадией процесса становится диффузия треххлористого фосфора в гранулы полимера. Энергия активации диффузии при $A > 0,5$ была найдена по тангенсу угла наклона из зависимости $-\lg \overline{D_{\phi}}$ –

1/T равна 46,5 ккал/моль. На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что реакция фосфорилирования стирольно-фурфуrolьного полимера протекает с достаточно высокой степенью.

В четвертой главе «**Исследование структуры полученного полимера, сорбционных и физико-химических свойств фосфорнокислого катионита.** С целью установления структуры стирольно-фурфуrolьного полимера нами были использованы масс- и ИК-спектроскопические методы анализа.

Масс-спектроскопические исследования структуры полимера показывают, что имеющийся пик иона с массовой единицей равной 183 соответствует молекулярной массе элементарного звена стирольно-фурфуrolьного полимера. Пики ионов с массой единицей равной 85 и 98 описывается формулой следующего строения. Пики ионов малой интенсивности очевидно указывают на присутствие незначительных количеств непрореагировавших исходных компонентов реакции стирола и фурфуrolа. ИК-спектры исходного фурфуrolа и полученного отвержденного полимера показали характерные полосы в области 1030-1050 см^{-1} , соответствующие колебаниям сопряженных двойных связей гетероцикла фурфуrolа. Полосы поглощения в области 1690-1670 см^{-1} соответствующие альдегидной группе фурфуrolа, в спектре отвержденного полимера отсутствуют. Полученные исследования позволяют сделать вывод о том, что реакция поликонденсации стирола с фурфуrolом протекает по следующей схеме:

№ п.п.	Химическая реакция	Условия синтеза	Продукт синтеза
1.		$t=90^{\circ}\text{C}$	
2.		$t=70^{\circ}\text{C}$	

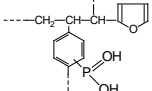
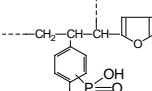
На ИК-спектре фосфорнокислого катионита полосы поглощения в области 750 см^{-1} , соответствующие P-(OH)₂ связи 1250, 1200, 2560 см^{-1} соответствующие PO(OH)₂ группе.

Обменная емкость. Обменную емкость полученных катионитов определяли по 0.1 N раствору едкого натра и 0.1 N раствору хлористого натрия. Так, не окисленный катионит на основе стирольно-фурфурольного полимера имеет обменную емкость 5.2 мг-экв/г по раствору едкого натра, а окисленный катионит азотной кислотой – 6.5-7.0 мг-экв/г по раствору едкого натрия и 3.2-3.4 мг-экв/г по раствору хлористого кальция. Для установления наличия функциональных ионогенных групп и степени их диссоциации были сняты кривые потенциометрического титрования. Кривая потенциометрического титрования показывает, что продукт гидролиза фосфорилированного полимера является типичной слабой моноосновной кислотой, диссоциирующей, в основном, при pH=11 и выше. Кривая титрования фосфорилированного полимера после окисления представляет собой двухосновную полимерную кислоту, первая степень диссоциации, которая наступает при pH=6.5, а вторая степень при pH=11.5. Величины обменной емкости, найденные путем алкалометрического, потенциометрического титрования, а также теоретически рассчитанные и расчетные по содержанию фосфора в полимере представлены в таблице 3, где даны также величины кажущихся констант диссоциации (pK_1 и pK_2) рассчитанные по Гриссбаху.

Присутствие ионогенных групп также подтверждается снятием ИК-спектров фосфорилированного с последующим окислением полимера. Так полосы поглощения в области 750 см^{-1} , соответствующие P-C связи, 1250 , 1200 , 2560 см^{-1} соответствующие $\text{PO}(\text{OH})_2$ группе. Отсутствие полос поглощения в области 3200 см^{-1} свидетельствуют, что в структуре исследуемого катионита отсутствуют карбоксильные и гидроксильные группы, т.е. полученный катионит содержит только фосфорнокислые группы.

Таблица 3

Основные характеристики синтезированных фосфорнокислых катионитов

Катионит	Функциональная группа	Обменные емкости				pK_1	pK_2
		Теоретическая, мг-экв/г	Статическая по 0.1 N раствору NaOH, мг-экв/г	Расчетная, по содержанию (%) фосфора в полимере, мг-экв/г	Расчетная по кривым потенциометрического титрования, мг-экв/г		
Фосфорилированный полимер		4.8	5.5-5.6	5.0-5.5	5.5-5.6	-	7.8
Фосфорилированный полимер с последующим окислением		4.8	7.6-8.0	5.0-5.5	7.6-7.8	2.8-3.0	7.5-7.8

Скорость ионного обмена на полученном катионите КФФ определяли в динамических условиях поглощением магния из 0.1 N раствора хлористого магния в единицу времени. Для сравнения использовали литературные данные по установлению скорости равновесия на фосфорнокислых катионитах поликонденсационного типа РФ-1 на основе фенольно-

формальдегидной смолы и фосфорнокислый катионит КФ-1, полученный на основе фосфорилирования сополимера стирола и дивинилбензола. Катиониты использовали в Na-форме, т.к. слабо- и среднекислотные катиониты в солевой форме увеличивают набухаемость и ионообменный процесс.

Для количественной характеристики равновесного распределения ионов Mg^{2+} между раствором и катионитом в таблице 4 приведены величины статической, динамической обменной емкости катионита по ионам Mg^{2+} и величина коэффициента распределения по ионам Mg^{2+} .

Таблица 4

Обменная емкость катионитов по ионам магния

Катионит	Статическая обменная емкость (СОЕ) по ионам Mg^{2+} , мг-экв/г	Динамическая обменная емкость (ДОЕ) по ионам Mg^{2+} , мг-экв/г	Коэффициента распределения - Кр $Na^+ \rightarrow Mg^{2+}$, мл/г
Полученный катионит КФФ	3.8	1560	240
РФ-1	2.6	-	180
КФ-1	4.0	-	245

Из данных таблицы 4 видно, что полученный катионит не уступает по сорбционной способности полимеризационному катиониту КФ-1. На рис.4 приведена зависимость скорости поглощения Mg^{2+} катионитами в Na-форме от времени.

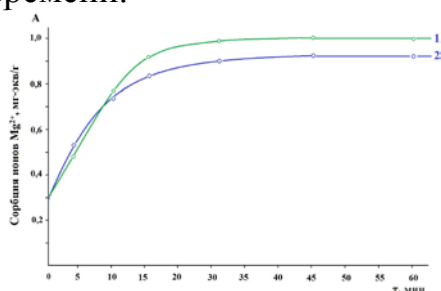


Рис. 4. Скорость обмена ионов $Na^+ \rightarrow Mg^{2+}$:

- 1 – полимеризационный катионит КФ-1;
2 – полученный фосфорнокислый катионит КФФ. (динамический метод)

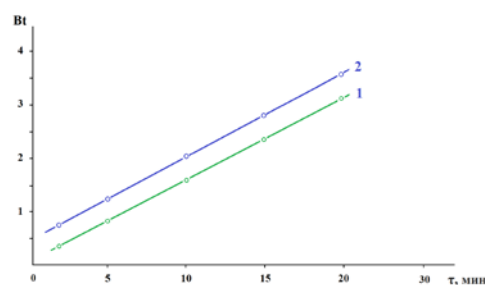


Рис. 5. Приложимость уравнения диффузии к обмену ионов $Na^+ \rightarrow Mg^{2+}$ на катионитах:

- 1 – полученный катионит КФФ;
2 – катионит КФ-1

Из рис. 1 видно, что исследуемый катионит по кинетическим свойствам приближается к свойствам фосфорнокислого катионита КФ-1. На рис. 2 приведена приложимость уравнения диффузии к обмену ионов Mg^{2+} на катионитах. Линейный характер зависимости Vt от τ указывает, что скорость обмена ионов $Na^+ \rightarrow Mg^{2+}$ определяется диффузией через частицы катионита. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что исследуемый фосфорнокислый катионит по сорбционным и кинетическим свойствам не уступает фосфорнокислому катиониту КФ-1.

Сорбция ионов металлов. Представляло интерес изучить такие свойства исследуемого фосфорнокислого катионита, как сорбционная способность его к ионам меди, никеля, кальция, натрия, кобальта и уранила выявить влияние различных факторов на процесс сорбции этих катионов, а также механизм их сорбции с применением ИК-спектроскопического анализа. Результаты исследований приведены в таблице 5.

Таблица 5

Сорбция катионов фосфорнокислым катионитом

Показатели		0,1 N растворы												
		NaOH	NaCl	CaCl ₂	CuSO ₄			NiSO ₄			CoSO ₄			
рНрастворов	Н-форма	13	8.13	6.5	4.8-5.0	11	-	7.6	10	-	-	8	-	-
Сорбируемо, мг-экв/г		6.6-7.6	0.8-1.0	1.1-1.2	1.2-1.3	2.64-2.7	-	1.1-1.2	2.0-2.1	-	-	2.0-2.05	-	-
Коэфф. распределения, мл/г		184	11.5	120	66	733	-	20	84	-	-	35	-	-
рНрастворов	Na-форма	-	-	6.5	4.8-5.0	11	2.35	2.25	3.8	7.6	10	2.36	3.18	8
Сорбируемо, мг-экв/г		-	-	3.57-3.6	1.75-1.8	3.08-3.1	1.0-1.1	1.0	3.6	2.0	3.75-3.8	0.8-0.9	2.4	2.65

Данные таблицы 5 свидетельствуют о влиянии природы катиона на сорбируемость. Найдено, что исследуемые катионы сорбируются катионитом неодинаково.

Изучение влияния ионной формы катионита на поглощение испытуемых катионов показало, что в Na-форме ионит обладает большей сорбируемостью по сравнению с водородной формой (табл. 5), что согласуется с литературными данными. С целью выяснения механизма сорбции катионов указанных металлов нами были сняты ИК-спектры катионита в H- и Na-форме, насыщенного ионами меди. Согласно литературным данным частоты колебаний для фосфорнокислых групп лежат в области $700-2560\text{ см}^{-1}$. В спектре катионита в H-форме наблюдается полосы при 1150 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связи фосфор-кислород. Полоса поглощения при 1150 см^{-1} не исчезает в спектре катионита в Na-форме. Испытуемый катионит содержат фосфорнокислые группы, отличающийся по своим кислотным свойствам. Чем менее диссоциированы фосфорнокислые группы, тем более сильную водородную связь образует фосфорильный кислород с OH-группами. Поэтому можно ожидать, что по мере насыщения катионита натрием максимум полосы, соответствующей колебаниям связи фосфор-кислород будет несколько смещаться в длинноволновую область в результате разрушения более слабой водородной связи. В спектре катионита в H-форме наблюдаются не резкие широкие полосы в области $2600-2860\text{ см}^{-1}$, $2100-2600\text{ см}^{-1}$ относенные к валентным колебаниям P-OH, связанных водородными связями. В спектре катионита насыщенного натрием эти полосы исчезают. При рассмотрении спектров катионита, насыщенного ионами металлов, в отличие от спектра катионита в H-форме, появляются полосы при 1060 см^{-1} для уранила и 1055 см^{-1} для меди и никеля.

Уменьшение интенсивности колебаний групп P-OH для катионита содержащего ионы меди, никеля и натрия, объясняется уменьшением количества P-OH групп, которым соответствуют деформационные колебания в области $2100-2600\text{ см}^{-1}$. Это говорит о том, что ионы меди, никеля, натрия

поглощаются катионитом, в основном, за счет образования ионно-координационного соединения следующего строения:

На катионите в водородной и натриевой формах была также исследована сорбция ионов уранила из раствора нитрата уранила в статических условиях. Величина сорбция ионов уранила на катионите в Н-форме составила 175-200 мг/г, а в натрий форме – 200-250 мг/г.

Таким образом, исследуемый фосфорнокислый катионит обладает достаточно высокой сорбционной и десорбционной способностью к ионам испытываемых металлов.

Изучение термо-химстойкости полученного фосфорнокислого катионита. Величина обменной емкости катионитов в результате термообработки в течение 72 часов не изменяет своего значения, дальнейшее нагревание в воде незначительно снижает величину обменной емкости для КУ-ФС – 1-2%, для КУ-ФС – 1-2%, а для КФФ – 1-1.2%, тогда как у катионита КУ-1 потеря емкости соответствует 14%, а фосфорнокислого катионита КФ-1 – 1.2%.

Удельный объем испытываемых образцов катионитов почти не меняется, следовательно, дифференциально-термическому анализу на дериватографе существенных изменений в каркасе катионитов не происходит. Воздушно-сухие образцы испытываемых катионитов подвергались системы Паулик-Паулик-Эрдей. Кривые нагревания характеризуются одним эндотермическим эффектом для катионита КУ-ФС при $t=118-140^{\circ}\text{C}$ и $140-170^{\circ}\text{C}$ для фосфорнокислого катионита КФФ, которые можно отнести к обезвоживанию ионитов. Отщепление функциональных групп т.е. разложение полимера у сульфокатионитов КУ-ФС начинается под воздействием экзотермического эффекта при $t=270-350^{\circ}\text{C}$, а для фосфорнокислого катионита КФФ – при $353-570^{\circ}\text{C}$. Каркас катионитов, т.е. стирольно-фурфурольный полимер, достаточно устойчив к действию высоких температур. При нагревание катионитов до 850°C потеря в весе составляет около 48%.

Радиационная устойчивость фосфорнокислого катионита. Физико-химические свойства катионитов, подвергнутых облучению в воде на γ -источнике Co^{60} исследовались после отмывки дистиллированной водой от продуктов разрушения. Анализ водных вытяжек показывает отсутствие в водной среде исходных мономеров. Результаты исследования радиационной устойчивости катионита показали, что при облучении катионита не наблюдается большого различия в действии радиации на сухие и набухшей в воде катионит. Величина обменной емкости синтезированного катионита уменьшалась на 1,3-1,8%, в то время как потери обменной емкости для сульфокатионита на основе нафталинсульфокислоты и фурфурола составила 2,4%. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в полях с высоким уровнем радиации, наряду с известными радиационноустойчивыми ионитами, могут найти применение также полученный фосфорнокислый катионит.

Описание технологического процесса получения фосфорнокислого катионита. Проведенные лабораторные исследования и изучение эксплуатационных свойств полученного катионита КФФ позволили нам

разработать схему и лабораторный технологический регламент для его получения (рис.3). Периодический процесс получения стирольно-фурфурольного полимера и на его основе фосфорнокислого катионита состоит из следующих стадий: подготовка и загрузка сырья, поликонденсация стирола с фурфуролом, слив, сушка и грануляция полученного полимера. Исходное сырье перед подачей в реактор 10 проверяют на соответствие технологическим требованиям. Стирол, фурфурол из хранилищ 17, 18 поступают в перегонный аппарат 20, откуда в мерники 1, 2 из которых в определенном количестве подаются в реактор 10 снабженный водяной рубашкой для нагревания реакционной массы, мешалкой для перемешивания и холодильником 9. Катализатор хлористый цинк из хранилища поступает в мерник 3. Температура реакционной массы поддерживается в пределах $85-90^{\circ}\text{C}$, продолжительность процесса поликонденсации составляет 4 часа. Готовый стирольно-фурфурольный полимер подают в противни и сушат в сушилке 12 при $95-100^{\circ}\text{C}$.

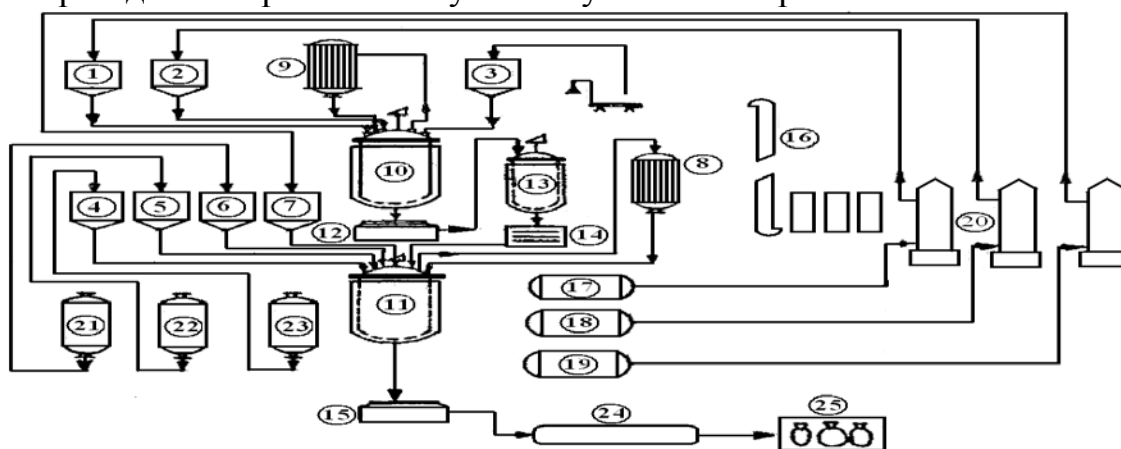


Рис. 3. Технологическая схема получения фосфорнокислого катионита КФФ.

1,2,3,4,5,6,7 – мерники; 8,9 – холодильники; 10 – реактор для получения полимера; 11 – реактор для фосфорилирования полимера; 12-сушилка; 13 – гранулятор; 14 – сита; 15 – фильтр; 16 – бункер; 17,18,19,21,22,23 – склады для исходного сырья; 20 – перегонные аппараты; 24 – ленточный транспортер; 25 – склад готовой продукции.

Отвержденный полимер подается в гранулятор 13, где измельчается до $d_3=0.5$ мм. Измельченный полимер загружается в реактор 11, куда из мерника 7 подают треххлористый фосфор, затем включают мешалку и в течение 3.5-4 часов, полимер набухает, затем вводят хлористый алюминий из мерника 6, при $t=70^{\circ}\text{C}$ проводят процесс фосфорилирования в течение 6 часов. После этого, фосфорилированный полимер отделяют от раствора треххлористого фосфора, промывают дистиллированной водой из мерника 5 до нейтральной реакции. Затем катионит в Н-форме из реактора 11 поступает на фильтр 15, откуда подается на ленточный транспортер 24 и отправляется на склад готовой продукции 25.

Для увеличения величины обменной емкости полученного катионита его можно подвергнуть окислению в реакторе 11. После промывания дистиллированной водой катионит контактировали в течение 7 часов при 60°C концентрированной азотной кислотой, которая подается в реактор 11 из мерника 4. Затем катионит промывают увлажненным этиловым спиртом постепенно уменьшая концентрацию спирта и наконец дистиллированной

водой до нейтральной реакции. Готовый катионит в Н-форме подается из реактора **11** на фильтр **15** и отправляется на склад готовой продукции.

Исследование возможности применения полученного катионита в процессах умягчения и очистки сточных промышленных вод. Широко используемых распространенных методов получения обессоленной воды является метод ионного обмена. В условиях нашей Республики промышленные иониты, используемые иониты в вышеуказанных объектах являются такие как КУ-2х8, КУ-1, имеющие высокие показатели эксплуатационных свойств. Однако, следует отметить, что их применение ограничивается достаточно высокой стоимостью и хранением указанных ионообменников. Одной из актуальных задач в водоподготовке и очистке сточных производственных вод является использование новых ионообменников, получение и применение которых давало бы положительный экономический эффект народному хозяйству нашей страны.

Таблица 6.

Результаты анализа очистки сточной воды за май месяц 2019 года

№	Наименование ингредиентов	Ед. изм.	Вход	Сброс 1	Сброс 2	ПДС	Фактическая эффективность очистки, %
1	pH		7.84	7.56	7.58		
2	Взвешенные вещества	мг/л	75.3	13.2	15.7	23.0	78
3	Сухой остаток	мг/л	445	304	317	486	75
4	Азот аммонийный	мг/л	14.75	3.84	4.70	6.4	75
5	Азот нитритный	мг/л	0.2	0.12	0.16	0.18	75
6	Азот нитратный	мг/л	1.70	6.31	5.11	9.1	75
7	Железо	мг/л	0.38	0.058	0.03	0.18	81
8	Ca ²⁺	мг/л	1.42	0.5	0.53	1.9	82
9	Mg ²⁺	мг/л	98.66	65.62	51.22	56.2	72
10	БПК ₅	мг/л	37.8	14.0	13.9	24	75
11	ХПК	мг/л	126.35	45.77	44.79	82	80
12	Нефтепродукты	мг/л	1.39	0.18	0.23	0.29	75
13	Хром (VI)	мг/л	0.028	0.011	0.011	0.008	71
14	СПАВ	мг/л	0.39	0.13	0.08	2.9	78
15	Медь	мг/л	0.015	0.003	0.004	0.0025	70
16	Цинк	мг/л	0.032	0.012	0.017	0.02	75
Итого эффективность очистки, %						75	75,6

а) Опытно-промышленные испытания новых ионообменных полимеров.

Опытно-промышленные испытания по очистке городских сточных вод проводились сульфокатионитом КУ-ФС и фосфорнокислым катионитом КФФ. Для проведения испытаний была отобрана средняя проба сточной воды после механической, биологической и химбактериологической очистки. Данные после очистки сточной воды на предприятии приведены в таблице 6. Опытно-промышленные испытания по очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов хрома, меди, цинка и др. проводилась путем пропускания через слой фосфорнокислого катионита, при этом происходила очистка от ионов вышеперечисленных металлов с одновременным умягчением воды от 7,58 до 2,2 мг-экв/г (таблица 7).

Таблица 7

Результаты опытно-промышленных испытаний очистки городских сбросных вод фосфорнокислым катионитом КФФ

Наименование видов загрязнений	Фактическая эффективность очистки вод ГУП «Сувсоз», %	Процент очистки сбросных вод после контакта с сульфокатионитом	Процент очистки сбросных вод после контакта с фосфорнокислым катионитом
рН	7.58	2.4	2.2
Нефтепродукты	78	83	85
Хром	71	81	88
Медь	70	82	92
Цинк	75	81	86

Из данных таблицы 7 видно, что при использовании в процессе очистки сточной воды города Ташкента испытуемого фосфорнокислого катионита степень очистки воды достигает норм ПДС.

б) Испытание фосфорнокислого катионита в процессах деминерализации производственных растворов.

В центральной лаборатории ООО «Хамкор» проводились опыты по деминерализации (очистки от ионов натрия, кальция и магния) производственных растворов фосфорнокислым катионитом, в качестве объекта была использована производственная вода из котельного цеха. Катионит использовали в Н- и Na-формах. В таблице 8 приведены данные по использованию полученного фосфорнокислого катионита в процессах умягчения артезианской воды в котельном цехе ООО «Хамкор».

Таблица 8

Результаты использования полученного катионита в процессах умягчения вод

№	Показатели	Артезианская вода в котельном цехе ООО «Хамкор»		
		До испытания	После испытания	
			Н-форме	Na-форме
1.	Общая жесткость, мг-экв/л	8,0	0,8	0,5
2.	Содержание Ca^{2+} , мг-экв/л	4,5	0,3	0,2
3.	Содержание Mg^{2+} , мг-экв/л	3,2	0,5	0,3

Из данных таблицы 8 видно, что полученный катионит в Na-форме может быть использован в процессах умягчения бытовых и технических вод. Результаты испытаний показали, что фосфорнокислый катионит деминерализует производственные растворы на 90%. Жесткость воды до испытания 8,0 мг-экв/л. После испытания фосфорнокислым катионитом 0,5-0,8 мг-экв/л. Полученные результаты свидетельствуют, что испытуемый фосфорнокислый катионит обладает достаточно высокой сорбционной способностью к ионам кальция и магния рекомендован для умягчения и деминерализации вод на данном заводе параллельно с используемым промышленным сульфокатионитом КУ-2-8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рекомендован стирольно-фурфурольный полимер для получения фосфорнокислого катионита в качестве полимерной матрицы.
2. Рекомендован исследовать структуру и свойства полученного катионита с применением химических методов анализа в сочетании ИК-спектроскопией, потенциометрией, термогравиметрией, газожидкостной хроматографией и др.
3. Описано возможность исследования полученного фосфорнокислого катионита с повышенной стойкостью к химическим, термическим и радиационным воздействиям в воде, в водных растворах кислот и щелочей по сравнению с промышленными катионитами.
4. Исследованы сорбционные свойства полученного катионита в ряду ионов металлов – медь, никель, уранил, кальций, магний и др. в зависимости от рН среды, ионной формы катионита и концентрации исследуемых катионов, полученный катионит рекомендован в процессах сорбции исследуемых катионов из различных вод.
5. Рекомендован технологические условия и на их основе опытно-промышленный технологический регламент получения фосфорнокислого катионита.
6. На основании анализа физико-химических, химических и сорбционных свойств катионита показано возможность использование полученного катионита в процессах умягчения производственных вод ООО «Хамкор» и очистки сточных вод «Бузсуйский станции аэрации» от ионов меди, хрома, цинка и др.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING SCIENTIFIC DEGREE
DSc.03/30.12.2019.K/T.04.02 AT TASHKENT CHEMICAL-
TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

SHARIPOVA UMIDA IKRAMOVNA

**POSSIBILITY OF USING A NEW PHOSPHORIC ACID CATION
EXCHANGER FOR WASTEWATER AND INDUSTRIAL SOLUTIONS**

**11.00.05-Environmental protection and rational
utilization of natural resources**

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
ON CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent – 2020

The theme of dissertation doctor of philosophy (PhD) was registered in the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2019.4.PhD/K273.

The dissertation has been carried out at the Tashkent chemical-technological institute.
The abstract of dissertation in three languages (uzbek, russian, english (resume)) is available online (www.tkti.uz) Scientific Council and on the website "ZiyoNet" information-educational portal (www.ziynet.uz).

Scientific supervisor: **Pulatov Khayrulla Lutpullaevich**
doctor of chemical sciences

Official opponents: **Kulmatov Rashid Anorovich**
doctor of chemical sciences, professor

Sayfutdinov Ramziddin Sayfutdinovich
doctor of technical sciences, professor

Leading organization **Institute of general and inorganic chemistry**


The defense dissertation will take place on 30, 05 2020 at 13⁰⁰ o'clock at the meeting of the Scientific Council on awarding scientific degrees of DSc.03/30.12.2019.K/T.04.02 at Tashkent chemical-technological Institute (address: 100011, Tashkent, A.Navoi str., 32. Phone: (99871) 244-79-21; Fax: (99871) 244-79-17. E-mail: info@tkti.uz).

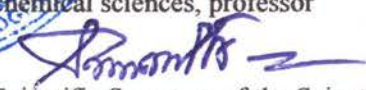
The dissertation has been registered in the Information and Resource Center of the Tashkent chemical-technological institute № __ (Address: 100011, Tashkent, A.Navoi St., 32. Tel.: (99871) 244-79-20).

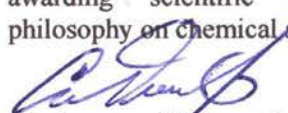
The abstract of the dissertation has been distributed on 21» 05 2020 y.

Protocol at the register № 2 dated 21» 05 2020 y.




L.T. Pulatova
Deputy Chairman of the Scientific Council for awarding of scientific degrees, doctor of chemical sciences, professor


F.B. Igitov
Scientific Secretary of the Scientific Council on awarding scientific degrees, doctor of philosophy on chemical sciences


A.S. Sidikov
Chairman of the scientific seminar under Scientific Council on awarding scientific degrees, doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of research is development of methods for obtaining a new effective ion-exchange polymer, the development of the scientific basis for expanding the possibilities of using the obtained ion exchanger in the processes of wastewater treatment from metal ions and water softening.

The objects of research are furfural, styrene, phosphorus trichloride, phosphate cation-exchange resin, heavy metal ions, waste water, artesian water

The scientific novelty of the research. Based on the results of a study to obtain a new ion exchanger for softening and purifying industrial waters:

for the first time, a thermo-chemo-radiation-resistant polycondensation type phosphate cation-exchange resin was obtained;

the correlation dependence of the main physicochemical, sorption and operational properties on the properties of the starting raw materials, the concentration of the phosphorylating agent, the temperature and duration of the reaction is determined;

optimal conditions for obtaining monofunctional phosphate cation exchange resin based on a styrene-furfural polymer have been determined;

improved technology for wastewater treatment, water softening and cation exchange regeneration.

Implementation of the research results. Based on the results of a study of obtained new ion exchanger for softening and purifying industrial waters:

a patent was received from the Intellectual Property Agency of the Republic of Uzbekistan (No. IAP 03886, 2009) for a method for producing a new phosphate cation exchange resin based on a styrene-furfural polymer. As a result, the opportunity was created to produce phosphate cation exchange resin for wastewater treatment from heavy metal ions;

the synthesized phosphate cation exchange resin was introduced into the wastewater treatment from heavy metal ions at the “Buzsu” aeration station at the “Suvzoz” SUE (Reference of the State Committee on Ecology of the Republic of Uzbekistan No. 03-02/3-3985 dated 11/21/2019). As a result, the opportunity was created for the effective treatment of municipal wastewater from heavy metal ions.

synthesized phosphate cation exchange resin was introduced into the process of demineralization of industrial waters of Hamkor LLC (Reference of the State Committee on Ecology of the Republic of Uzbekistan No.03-02/3-3985 dated 11/21/2019). As a result, the efficiency of the preparation of industrial water increases, and it becomes possible to localize imported cation exchangers.

The structure and volume of the thesis. The structure of the dissertation consists of an introduction, four chapters, conclusion, list of used literature, applications. The volume of the thesis is 102 pages.

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Шарипова У.И., Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Зокиров Б.Г. Исследование реакции фосфорилирования стирольно-фурфурольного полимера// *Kimyo va kimyo texnologiyasi*. Ташкент, 2006. – №4. – С.70-72. (02.00.00; №3)

2. Шарипова У.И., Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Муталов Ш.А. Получение и исследование фосфорсодержащих ионитов поликонденсационного типа// *Композицион материаллар*, 2007. – №2. – С.43-46. (02.00.00; №4)

3. Шарипова У.И., Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Мухамедова М.А. Исследование кинетики поликонденсации стирольно-фурфурольного полимера// *Композиционные материалы*, №3, 2007. - С.30-33. (02.00.00; №4)

4. Шарипова У.И., Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Сорбция ионов металлов фосфорнокислым катионитом//*Kimyo va kimyo texnologiyasi*, 2008. - №3. – С.37-40. (02.00.00; №3)

5. Шарипова У.И., Пулатов Х.Л., Туробжонов С.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Исследование сорбции и десорбции некоторых ионов фосфорнокислым катионитом//*Композицион материаллар*, 2010. – №2. – С.38-41. (02.00.00; №4)

6. Шарипова У.И., Пулатов Х.Л., Назирова Р.А. Физико-химические свойства фосфорнокислого катионита// *Техника фанлари ва инновация*, 2019. – №4. – С.94-99.

7. Шарипова У.И., Пулатов Х.Л., Назирова Р.А. Исследование сорбционных свойств фосфорнокислого катионита//*Композиционные материалы*, 2019. - №4. – С.25-27. (02.00.00; №4)

8. Шарипова У.И., Пулатов Х.Л., Назирова Р.А. Фосфорилирование стирольно-фурфурольного полимера// *Композиционные материалы*, 2019. – №4. – С.42-44. (02.00.00; №4)

9. Sharipova U.I., Pulatov Kh.L., Nazirova R.A. Study properties of phosphate cation exchanger//*International Journal of Advanced Research in Science Engineering and Technology*, 2019. - №12. – P.56-59. (05.00.00; №8)

10. Ўзбекистон Республикаси патенти № IAP 03886. Фосфор кислотали катионит олиш усули. Пулатов Х.Л., Туробжонов С.М., Шарипова У.И., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Ташкент, 31.03.2009.

II бўлим (II часть)

11. Шарипова У.И., Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Использование вторичных продуктов предприятий для получения ионообменных полимеров// *Сб. трудов научно-технической конференции «Аналитик кимё ва экология фанларининг долзарб муаммолари»*, Самарканд, 2006. - С.55-58.

12. Шарипова У.И., Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Получение и исследование свойств новых фосфорнокислых катионитов поликонденсационного типа// Сб. трудов международной научно-технической конференции «Высокие технологии и перспективы интеграции образования, науки и производства», Ташкент, 2006. – Т.2. – С.376-379.

13. 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.

14. Шарипова У.И., Пулатов Х.Л., Туробжонов С.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Исследование термостойкости поликонденсационных катионитов// Международная конференция по химической технологии посвященной 100-летию со дня рождения акад. Николая Михайловича Жаворонова: Тез. докл. – Москва, 2007. – Т.5. – С.167-170.

15. Шарипова У.И., Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Исследование сорбции некоторых ионов фосфорнокислым катионитом// Республиканская научно-практическая конференции «Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений», Бухара, 2010. –С.30-31.

16. Пулатов Х.Л., Шарипова У.И., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Йигитов Ф.Б. Получение нового фосфорнокислого катионита на основе фурфурола //Сборник тезисов докладов IV Молодежной конференции ИОХ РАН, Москва, 2010. – С.154-155.

17. Шарипова У.И. Новые поликонденсационные фосфорнокислые катиониты.// Сборник трудов Международной конференции «Advances in science and technology», Москва, 2019. – С.64-65.

