

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАҲСУС ТАЪЛИМ
ВАЗИРЛИГИ
ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
“НООРГАНИК МОДДАЛАР КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯСИ” ФАКУЛЬТЕТИ
“САНОАТ ЭКОЛОГИЯСИ” КАФЕДРАСИ

**“Разработка эффективной технологии очистки сточных вод от ионов
тяжелых металлов”**

мавзусидаги лойиҳавий битирув малакавий иши учун

**МАЛАКАВИЙ БИТИРУВ ИШИНИНГ ҲИСОБ-ИЗОҲ
ЎЗУВИ**

Кафедра мудири _____ доц. Пулатов Х.Л.
(имзо) (сана)

Битирув малакавий иши раҳбари _____
(имзо) (сана) (ф.и.ш.)

Қисмлар бўйича маслаҳатчилар:

Технологик қисм _____
(ф.и.ш.) (имзо) (сана)

Автоматлаштириш _____
(ф.и.ш.) (имзо) (сана)

Меҳнатни муҳофаза қилиш,
фукаро муҳофазаси _____
(ф.и.ш.) (имзо) (сана)

Иқтисодий қисм _____
(ф.и.ш.) (имзо) (сана)

Малакавий битирув ишини
бажарувчи _____
(ф.и.ш.) (имзо) (сана)

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	5
1. Исследование и применение сульфокатионитов при очистки сточных вод.....	5
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	17
1. Исходные вещества и методики исследования катионитов	17
2. Методики определения физико-химических свойств катионитов.....	18
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	24
1. Исследование ионита полученного на основе дифенилоксида и фурфуурола	24
2. Сорбция ионов тяжелых металлов полученным катионитом	27
ОХРАНА ТРУДА	37
ГРАЖДАНСКАЯ ЗАЩИТА.....	43
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	51
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР	52
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	58

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время внимание ученых и технологов направлено на поиски путей комплексного использования природных богатств и создания малоотходной или даже безотходной технологии с рациональным использованием вторичного сырья. Одним из эффективных путей решения данной проблемы является получение ионообменных полимеров на основе вторичных продуктов производства. Известно, что применение ионитов приводит к упрощению процессов разделения смесей ионов, очистки и концентрации растворов ионов цветных и редких металлов, которые содержатся в производственных и сбросных водах гидрометаллургических производств.

Большой практический интерес при производстве ионитов представляют производные фурана, в частности фурфурол, для производства которого в нашей республике имеются огромные запасы растительного сырья, в том числе отходы хлопкоочистительной промышленности. Наличие в его структуре гетероциклического фуранового ядра, позволяет получить ионообменные полимеры с универсальной химо- термостойкостью, радиационной устойчивости и механической прочностью.

В связи с обозначенным Президентом Республики Узбекистан направлением по наращиванию экспорта готовой конкурентоспособной продукции, расширению географии ее поставок, выходу на новые рынки, необходимо перейти на выпуск ионитов на базе местного сырья, с улучшенными показателями свойств. При этом в связи с последствиями мирового экономического кризиса необходимо минимизировать расходы на модернизацию производства и постараться сохранить достигнутые в регламентном производстве ионитов технико-экономические показатели.

Исходя из вышеизложенного, синтез новых ионообменных полимеров на основе фурфурола, исследование их эксплуатационных характеристик, а также изыскание конкретных объектов практического использования для

очистки производственных вод различных химических производств представляет большой научно-технический и практический интерес.

Цель исследования: разработка эффективной технологии очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Задачи исследования. Из указанной цели исследования вытекает необходимость решения следующих задач:

- проведение литературного обзора и патентного поиска в области изучения свойств и применение сульфокатионитов ;

- исследование свойств полученных катионитов на основе фурфурола и дифенилоксида с использованием химических, физико-химических и физических методов.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются фурфурол, дифенилоксид, готовый продукт – катиониты. Предметом исследования является технология производства катионитов на основе фурфурола, позволяющая увеличить экспортный потенциал химической промышленности Республики Узбекистан.

Методы исследования: химические и элементные методы анализа- трилонометрия, йодометрия, алкалометрическое титрование, физико-химические методы – фотоэлектроколориметрия, ИК-спектрометрия, потенциометрия, рН-метрия и др.

Научная новизна диссертации заключается в том, что полученные катиониты отличаются достаточно высокой обменной емкостью как в статических, так и динамических условиях сорбции ионов кальция, магния, меди, никеля и др., а также повышенной термо-химостойкостью и механической прочностью.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. Исследование и применение сульфокатионитов при очистке сточных вод

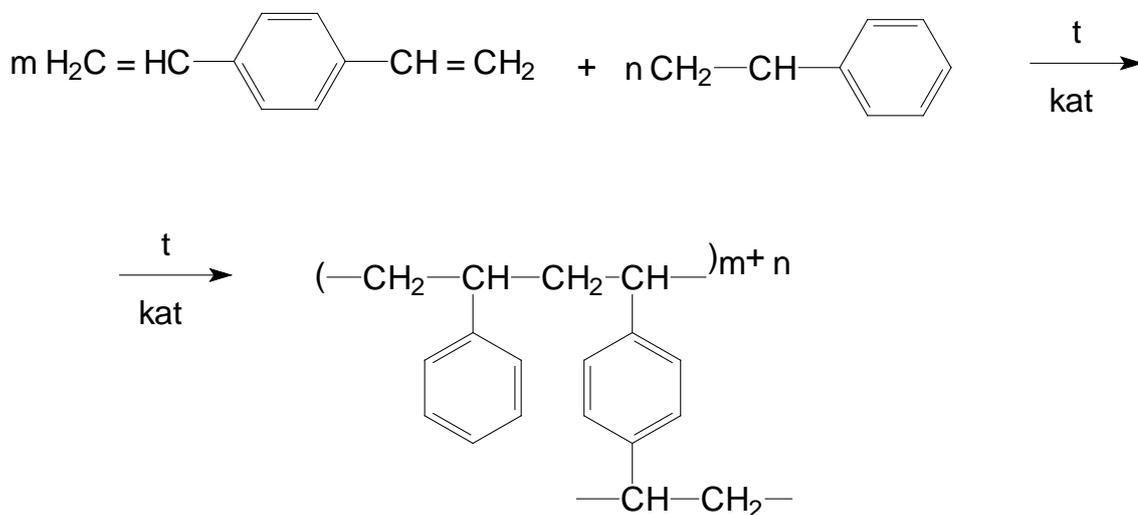
Ионообменные методы очистки, выделения и разделения органических веществ приобрели широкое распространение в промышленной практике и в экспериментальных исследованиях [1,2]. Область применения ионитов и процессов ионного обмена непрерывно расширяется [3,4]. Большое значение приобрели процессы ионообменного разделения и выделения минеральных ионов в гидрометаллургии, в водоподготовке и атомной промышленности [5-7]. Создание обширного ассортимента ионообменных полимеров позволило осуществлять полное извлечение металлов из сложных по составу руд и различных металлургических продуктов [8,9]. Ионообменные полимеры особенно, эффективны и перспективны при использовании их в процессах очистки и выделения ценных металлов, которые зачастую содержатся в сбросных водах гидрометаллургических заводов. Известные марки ионообменных полимеров не всегда удовлетворяют исследователей вследствие низких показателей важных свойств, как кинетические, избирательность, так и термо-химостойкость и механическая прочность [10,11]. Следовательно, для успешного осуществления процессов ионообменного разделения, выделения и очистки, как сложных смесей органических веществ, а также деминерализации воды, так и ионов многих металлов, необходимым условием является тщательный подбор ионитов с хорошими кинетическими свойствами, высокой механической прочностью, термо-химостойкостью и избирательной способностью к ионам соответствующих веществ и металлов.

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

1. Введения ионогенных групп в полимерный каркас по методу полимераналогичных превращений;

2. Полимеризация мономеров, содержащих ионогенные группы;
3. Поликонденсация мономеров, содержащих ионогенные группы;

Наиболее исследован и распространен способ получения ионитов путем совместной полимеризации моноолефинов и диолефинов вплоть до получения полимерной матрицы с последующим введением ионогенных групп методом химических превращений. [12,13]. Так авторами [14] разработаны оптимальные условия получения микросферических сульфокатионитов на основе эмульсионной сополимеризации стирола и изомеров дивинилбензола в присутствии желатина и глицерина, взятых в соотношении 1:(1–7) с последующим сульфированием смесью серной кислотой и олеума. Статическая обменная емкость катионита 5,3 мг-экв/г. Изучены их хроматографические свойства при разделении углеводов и органических кислот. Получение полимерных матриц осуществлялось методом эмульсионной радикальной полимеризации в присутствии инициатора и стабилизирующей эмульсию системы:



Сравнительные исследования сильнокислотного волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1, полученного путем радиационной прививки к полипропиленовому штапельному волокну сополимера стирола (98%) и дивинилбензола (2%) с последующим сульфированием концентрированной серной кислотой полистиролдивинилбензольной матрицы и гранульного КУ-2 проведены в процессах умягчения воды из модельных растворов [15].

Изучено влияние высоты слоя ионита, плотности упаковки волокнистого материала в колонке, соответствующей объемной емкости и скорости потока раствора на эффективность удаления ионов кальция из модельных растворов жесткой воды. Статическая обменная емкость ФИБАН К-1 равна 3.1 мг-экв/г. Зависимость степени использования статической обменной емкости катионита КУ-2×8-12 по катионам меди(II), никеля(II), и железа(III) изучена от скорости протекания раствора через поперечное сечение колонки [16]. Установлено, что динамическая обменная емкость катионита КУ-2×8-12 по катионам слабо зависит от скорости пропускания, степень использования статической обменной емкости не превышает 60% для никеля(II), для железа (III) и для меди(II) при одинаковых скоростях пропускания и концентрациях эфлюента. Статическая обменная емкость составляет соответственно (мг-экв/г): 8.03 [Ni(II)], 9.25 [Cu(II)], 7.47 [Fe(III)], 6.45 (Fe(III)+HCl).

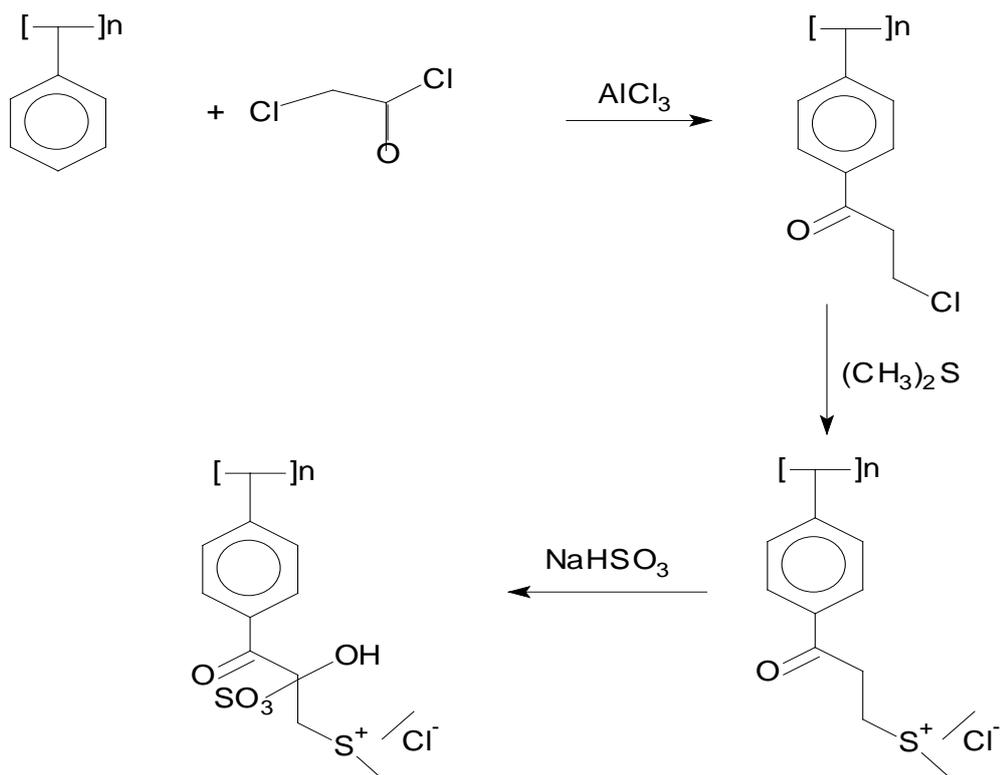
В работе [17] в сопоставимых условиях изучена сорбция ионов меди(II) и алюминия(III) при фильтрации смешанных растворов CuCl_2 и AlCl_3 через колонки с сульфокатионитом Леватит S 100 в H-форме полученного на основе стирол-дивинилбензолного сополимера в Na-форме,. Установлен различный характер сорбции ионов меди(II) и алюминия (III) на сульфокатионите Леватит S 100 Предложено объяснение, основанное на различиях в механизме сорбции: на карбоксильном катионите в Na-форме ионный обмен осложняется побочными реакциями гидролиза. Динамическая обменная емкость по раствору CuCl_2 равна 1.05 мг-экв/г и по раствору AlCl_3 равна 1,76 мг-экв/г. В работе [18] исследованы закономерности дегидратации, десульфирования и термоокислительной деструкции волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1 полученного путем радиационной прививки к полипропиленовому штапельному волокну сополимера стирола (98%) и дивинилбензола (2%) с последующим сульфированием концентрированной серной кислотой полистиролдивинилбензольной матрицы в водородной, щелочных и щелочноземельных катионных формах. Для определения температуры начала разрушения функциональных групп ионита использовали метод масс-

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

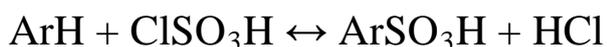
Авторами [22] изучена возможность упрочнения и снижения набухаемости сшитых сульфокатионитов, полученного на основе стирола и чистых изомеров *мета*- и *пара*-дивинилбензола с двумя взаимопроникающими полимерными сетками с последующим сульфированием концентрированной серной кислотой и 20%-ного олеума,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

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

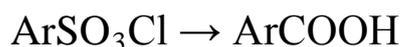
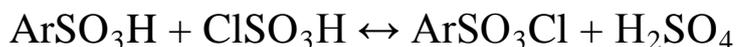
катионов и алкиламинов на полученном сорбенте в варианте ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием. Установлен преимущественно ионообменный механизм хроматографирования исследуемых соединений. Из экспериментально полученных значений коэффициентов емкости рассчитаны концентрационные константы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



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



При определенных условиях ArSO_3H может дальше взаимодействовать с хлорсульфоновой кислотой с образованием сульфохлорида, который, в свою очередь, может окисляться в ходе синтеза с образованием карбоксильных групп.



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

Получен сульфокатионит с высокими показателями динамической обменной емкости (ДОЕ) и осмотической стабильности на основе сополимера стирола и N-винил-3(5)-метилпиразола с дивилбензолом и этилстиролом с последующей сульфированием 98%-ной серной кислотой. Сульфирование проводят в течение 4 часа при 100°C . Статическая обменная емкость полученного сульфокатионита по 0.1N NaOH равна 4.7-5.0 мг-экв/г, динамическая обменная емкость равна 520-580 г-экв/м³ [27]. Авторами патента США получен сульфокатионит на основе сополимера стирола и винилпиридина в присутствии сшивающего агента, которого в качестве использовали дивинилбензол с последующей сульфированием 97.32%-ной серной кислотой. [28].

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

последующим сульфированием 98.5%-ной серной кислотой. Сульфокатионит обладает высокими термическими и механическими свойствами [29]. Дж. Димотсисом и др. получены высокостабильные сульфокатиониты гелевого типа сульфированием гранулированных сшивающих метакрилатсодержащих полимеров 90-95%-ной серной кислотой [30]. Немецкими учеными получен сыпучий сульфокатионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола (65.14%) с последующим сульфированием концентрированной серной кислотой при 105°C в течение 6 часов [31]. Предложен способ получения сульфокатионита путем набухания сополимера стирола с 8% дивинилбензолом в дихлорэтане в присутствии 83-88% серной кислоты с последующим добавлением сульфировющего агента – олеума (содержащей свободного SO₃ 18%) и сульфированием при 90 – 125°C в течение 3 часа. Количество целых гранул в катионите после 100 циклов перевода из H⁺ в Na⁺-форму более 90% [32]. Предложен способ получения сульфокатионита сульфированием β-нафтоксибромэтана сульфитом натрия или калия при температуре 80–120°C. Затем полученный продукт подвергают поликонденсации с формальдегидом при 50-100°C в течение 4 часа. Статическая обменная емкость полученного сульфокатионита по 0.1 N NaOH равна 3.48 мг-экв/г [33]. Авторами [34] получены ряд сульфокатионитов на основе сополимера стирола и 8-% дивинилбензола с последующим сульфированием 95%-ной серной кислотой при температуре 120°C. Авторы патента США [35] контактировали сульфокатионитов в H-форме, полученного на основе сополимера стирола и 4%-ного дивинилбензола с алкилтиоэфиром в присутствии воды, чтобы получить сильнокислотных катионитов включенного в себя множества кислотных групп. Статическая обменная емкость полученного катионита 5.3 мг-экв/г.

Цирупой М.П. [36] получен сульфокатионит MN-500, представляющий собой сульфированный сетчатый сополимер полистирола, сшитого монохлордиметиловым эфиром. Полная обменная емкость полученного сульфокатионита равна 2.5 мг-экв/г.

Авторами японского патента [37] получена ионнообменная смола сульфированием 98%-ной серной кислотой сополимера моновинилного мономера на основе стирола и дивинилного мономера. В этом случае, по крайней мере часть дивинилного мономера – многоциклический ароматический дивинилного мономера типа дивинил бифенила или дивинилного нафталина и сшивающая степень, показанная многоциклическим ароматическим дивинилного мономера соотношением общего количества - 2 % моль. Ю.В.Поконовой [38] получены радиационностойкие сульфокатиониты на основе промышленно-доступного дешевого нефтяного остатка - асфальтового концентрата с обменной емкостью 3.3 мг-экв/г и механической прочностью 93-94%. Описаны синтез, характеристика и оценка сульфокатионитов как катализаторы полученных, на основе сополимера стирола и дивинилбензола с последующей сульфированием концентрированной серной кислотой. Условия реакции были различны и поддержки полимера с различными физическими свойствами, и были получены морфологические характеристики. [39]. Разработан способ [40] получения сульфокатионита особой чистоты, включающий последовательную обработку набухшего технического катионита (КУ-2×8) в динамических условиях водными растворами минеральной кислоты и щелочи с промежуточной и окончательной отмывкой водой. В качестве минеральной кислоты используют азотную или серную, или соляную кислоты, а обработку водным раствором щелочи проводят при 18-80°C. В работе Паршиной И.Н. и Стряпковой А.В. [41] показана принципиальная возможность сорбционной очистки карьерных растворов месторождения медно-цинковых руд от меди, цинка, железа, кальция и магния с использованием сульфокатионитов КУ-2×8 и Lewatite СТ. Установлено, что применение сульфокатионитов позволяет достигать высокой степени извлечения всех металлов без предварительной подготовки карьерных вод. Изучены закономерности сорбции меди, цинка, железа, кальция и магния из карьерных растворов сульфокатионитами в статических и динамических условиях. Авторами [42] изучено влияние

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

Разработан способ [46] подготовки воды, включающий обессоливание исходной воды на Н- и ОН-фильтрах, умягчение исходной воды на истощенных при обессоливании в Н-фильтрах, регенерацию ОН-фильтров

щелочью, обработку отработанных Н-фильтров отработанным регенерационным раствором ОН-фильтров и их регенерацию кислотой. В качестве Н-фильтров используют сульфокатионит КУ-2×8. Применение этого способа обеспечивает значительное повышение рабочей емкости загрузки Н-фильтра по ионам жесткости от 650÷680 до 1150÷2210 мг-экв/дм³ (в 1.7÷3.3 раза). В работе [47] предлагается способ обработки промывных вод после гальванического никелирования и меднения в кислых электролитах, включающий очистку промывных вод поглощением катионов катионитом КУ-2×8, регенерацию катионита серной кислотой. При этом первую порцию элюата после регенерации катионита, равную 1:(1.5-3) используют для корректировки электролита никелирования или меднения, оставшуюся порцию элюата используют для повторной регенерации катионита.

Авторами [48,49] описаны методы синтеза серосодержащих катионитов пространственной структуры на основе сополимера глицидилметакрилата (ГМА) и альфа-фенилвинилфосфоновой кислоты (ФВФК). Найдены оптимальные условия синтеза и исследованы их некоторые физико-химические свойства. В работе [50] приведено теоретическое обоснование методики проведения экспериментального исследования ионообменного равновесия при натрий-катионитовом умягчении минерализованных вод на основе первого приближения уравнения Б.П.Никольского с определением отношения коэффициентов активности обменивающихся катионов по активности солей, рассчитанных согласно третьему приближению уравнения Дебая-Хюккеля. Охарактеризована методика выполнения экспериментов с учетом необменного поглощения ионов и даны результаты статистической обработки серии опытов в виде зависимости констант ионообменного равновесия от концентрации раствора для парного обмена ($\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$, $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$) на катионите КУ-2×8, которые могут быть рекомендованы для практического применения. В работе [51] приведены основные технологические показатели операций ионного обмена и методика их определения при соответствующих условиях, реализуемых при непрерывном

ионировании. Разработаны программы расчета, которые позволили определить характер поглощения ионов натрия и ионов жесткости сульфокатионитом КУ-2×8, дать рекомендации по оптимизации процессов, определить основные показатели фильтроцикла. В работе [52] приведены методики и результаты расчетов ионообменного равновесия в трехмерной системе Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ , характерной для процесса натрий-катионитового умягчения, по приведенным методикам. Приведено теоретическое обоснование допущений и упрощений расчетной модели. В основу расчета положены: два независимых уравнения парного ионного обмена и уравнения эквивалентности и электронейтральности ионного обмена в растворе и катионите. Авторами [53] описаны результаты исследования статического равновесия ионного обмена на катионите КУ-2×8, на основе которых разработаны программы, описывающие изотерму равновесия. Приведена методика расчета показателей натрий-катионитового умягчения минерализованных вод, позволяющая оценить эффективность работы ионообменной колонны. Авторами [54] исследована процесс синтеза сульфокатионитов СК-ХЦ с использованием структурирующего компонента – древесных опилок. Установлено, что с использованием древесных опилок в процессе синтеза приводит к увеличению объема пор сульфокатионита, а также способствует образованию определенной структуры, при котором внутренние объемы частицы сульфокатионита становятся доступными для молекул при определении обменной емкости. Сульфокатионит за счет дополнительного использования древесных опилок имеет повышенные показатели обменной емкости, которая после четырех рабочих циклов составляет 5.0 мг-экв/г.

В работе выказана возможность [55] осуществления оптимизации процесса регенерации катионита КУ-2×8 сильной минеральной кислотой. С этой целью проведен анализ априорной информации и выбраны наиболее интенсивные факторы, влияющие на протекание ионообменного процесса. Построена полиномиальная модель, описывающая зависимость времени

достижения заданного уровня регенерации от концентрации кислоты, скорости фильтрования раствора через слой катионита, высоты слоя катионита и среднего радиуса его зерен. Проведен физико-химический анализ модели и определена область оптимальных условий осуществления процесса регенерации. Разработаны технологические рекомендации по замене серной кислоты на другую сильную минеральную кислоту и осуществлению регенерации в оптимальных условиях. Это позволит в ~ 1.5 раза повысить скорость процесса, уменьшить расход кислоты и промывной воды, использовать раствор после регенерации в качестве ценного вторичного продукта.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Исходные вещества и методики исследования катионитов

Сульфокатионит КДАФ, полученный на основе фурфурола и дифенилоксида

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

Серная кислота конц., марки «тех»

Соляная кислота марки «осч», ГОСТ 4677-67

Уксусная кислота марки «чда» ГОСТ 19814-74

Едкий натр марки «хч», ГОСТ 4328-66

Медь сернокислая марки «чда» ГОСТ 3779-60

Аммоний хлористый марки «чда» ГОСТ 3773-60

Натрий хлористый марки «чда» ГОСТ 4233-77

Кальций хлористый марки «чда» ГОСТ 450-77

Магний хлористый марки «чда» ГОСТ 4209-77

Никель сульфат марки «хч» ГОСТ 2665-86

Трилон Б марки «чда» ГОСТ 10652-73

Натрий тиосульфат марки «хч» ГОСТ 244-76

Крахмал марки «чда» ГОСТ 7699-78

Калий йодистый марки «чда» ГОСТ 4232-74

Фенолфталеин марки «чда» ГОСТ 5850-72

Йод марки «чда» ГОСТ 4159-79

Бумага индикаторная универсальная ТУ 6-09-1181-76

2. Методики определения физико-химических свойств катионитов

Определение влажности – ГОСТ 10898.1 – 84. 3–4 г катионита взвешенного в бюксе с точностью до 0.0002 г, высушивали в термошкафу при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$ до постоянного веса. Перед взвешиванием бюкс с навеской катионита охлаждали в эксикаторе над хлористым кальцием. Содержание влаги (W , %) вычисляли по формуле:

$$W = \frac{P - P_1}{P} \cdot 100, \% \quad (2.1)$$

где P – вес катионита до сушки, г;

P_1 – вес катионита после сушки, г.

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

$$B_n = \frac{P}{V}, \text{ г/мл} \quad (2.2)$$

где P – вес катионита, г;

V – объём, мл.

Определение плотности катионита в гидратированном состоянии – ГОСТ 10898.3 – 84. Навеску набухшего катионита (2-3 г) после отделения капельной воды помещали в сухой, откалиброванный по дистиллированной воде метки, удаляли воздух, термостатировали, а затем взвешивали. Плотность иониты в гидратированном состоянии (V , г/мл) вычисляли по формуле:

$$V = \frac{P \cdot V_B}{P + P_1 - P_2}, \text{ мг/л} \quad (2.3)$$

где Р – вес катионита, г;

P_1 – вес пикнометра, заполненного водой, г;

P_2 – вес пикнометра с водой и катионитом, г;

V_B – плотность воды, г/мл.

Определение удельного объёма набухшего катионита ГОСТ 10898.4

– 84. Удельный объём определяли по формуле:

$$V_{уд} = \frac{V \cdot 100}{m \cdot (100 - W)}, \text{ мл/г} \quad (2.4)$$

где V – объём набухшего катионита, мл

m – масса испытуемого катионита, г;

W – массовая доля влаги, % .

Определение полной статической обменной ёмкости – ГОСТ

20255.1– 89. Полную обменную ёмкость катионита определяли по 0.1 N раствору NaOH. Навеску катионита (в пересчёте на 1 г сухого вещества) заливали 100 мл 0.1 N раствора едкого натра и выдерживали в течении 24 часов. Затем 25 мл фильтрата титровали 0.1 N раствором соляной кислоты в присутствии 2-3 капель смешенного индикатора. Обменную ёмкость рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{(V \cdot K_1 - K \cdot V_1 \cdot K_2) \cdot 100}{m(100 - W)} \cdot c, \text{ мг} \cdot \text{экв/г} \quad (2.5)$$

где V – объём рабочего раствора, мл;

K – коэффициент, равный отношению объёма рабочего раствора к объёму раствора , взятому на титрование;

V_1 – объём раствора, израсходованный на титрование пробы раствора после взаимодействия с ионитом , мл ;

m – масса ионита, г;

W – массовая доля влаги, % ;

c - заданная концентрация рабочего раствора и раствора для титрования ,
 $c = 0.1 \text{ N}$ для всех ионитов;

K_1 и K_2 – коэффициенты поправки соответственного рабочего раствора и раствора для титрования.

Определение динамической обменной ёмкости катионитов– ГОСТ 20255.2-89. Подготовку катионита к испытанию проводили по **ГОСТ 10896** и после подготовки катионит хранили в закрытой колбе под слоем дистиллированной воды. Пробу катионита из колбы переносили в цилиндр вместимостью 100 см^3 и уплотняли слой катионита постукиванием твёрдую поверхность дна цилиндра до прекращения осадка. Объём катионита доводили до 100 см^3 и с помощью дистиллированной воды переносили катионит в колонну, следя за тем чтобы из колонки сливали оставляя над уровнем катионита слой высотой 1-2 см. Катионит в колонке промывали дистиллированной водой, пропуская её сверху вниз со скоростью $1,0 \text{ дм}^3/\text{ч}$. При этом катионит отмывали от кислоты (по метиловому оранжевому). При пропускании через колонку с катионитам рабочий раствор концентрации 0.1 N , фильтрат собирали в цилиндры вместимостью 250 см^3 . Во втором и последующем циклах насыщения перед появлением ионов рабочего раствора в фильтрате (определяли после первого цикла) фильтрат собирали по 100 и 250 см^3 соответственно концентрациям рабочего раствора. После появления в пропорции фильтрата ионов рабочего раствора вычисляли общий объём фильтрата. Для определения полной динамической обменной ёмкости продолжали пропускать раствор до выравнивания концентрации фильтрата с концентрацией рабочего раствора. Контроль насыщения в этом случае проводят титрованием пробы раствором кислоты со смешанным индикатором до изменения окраски. Динамическую обменную ёмкость (D) в молях на кубический метр ($\text{г} \cdot \text{экв}/\text{м}^3$) до появления ионов рабочего раствора в фильтрате вычисляли по формуле:

$$D = \frac{V_{\phi} \cdot c \cdot 1000}{V} \quad (2.6)$$

где V_{ϕ} – общий объём фильтрата, пропущенного через катионит до появления ионов рабочего раствора, см³;

c – концентрация рабочего раствора, см³;

V_c – объём катионита, см³.

Термическая устойчивость в воде по ГОСТ 10899-75. Образцы воздушно-сухих катионитов в Н-форме (5 г) кипятили в 100 мл дистиллированной воды в круглодонных колбах с обратным холодильником в течении определённого времени. После термообработки ионит отделяли от фильтрата, сушили до воздушно-сухого состояния, определяли потерю веса и обменную ёмкость. Параллельно анализировали фильтрат.

Термическая устойчивость на воздухе по ГОСТ 10899-75. Образцы воздушно-сухого катионита в Н-форме (5 г) прогревали в термошкафу при температуре 180°С в течении определённого времени определяли обменную ёмкость, потерю в весе после прогрева образцов.

ИК – спектры снимали на Фурье - ИК - спектрометре System-2000 фирмы Перкин - Элмер. Образцы ионитов применялись в виде прессованных таблеток с KBr.

Определение ионов кальция [56]. В коническую колбу приливают отмеренную пипеткой исследуемую воду, объёмом 100 мл, добавляют 10 – 15 мл аммиачной буферной смеси, на кончике шпателя индикатор хромоген чёрный и титруют раствором Трилона – Б до синего цвета. Определение повторяют четыре раза и результаты записывают в таблицу. Из четырёх близких результатов рассчитывают средний и рассчитывают граммовое содержание Ca^{2+} по формуле:

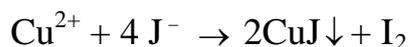
$$g_{Ca} = \frac{N_{T\phi} \cdot V_{T\phi} \cdot \mathcal{E}_{Ca}}{1000} \quad (2.7)$$

где N_{TB} – нормальность Трилона – Б;

V_{TB} – количество Трилона – Б пошедшее на титрование аликвотного объёма исследуемого раствора, мл;

\mathcal{E}_{Ca} – эквивалент кальция, г.

Определение ионов меди йодометрическим методом [57]. В коническую колбу с исследуемым раствором меди приливают пипеткой 15 мл 20% - ного раствора КJ и 2 мл 10% H_2SO_4 , колбу накрывают часовым стеклом и оставляют в темноте на 5 минут для завершения реакции:



Образовавшуюся бурую муть титруют раствором тиосульфата натрия до бледно – жёлтого цвета, затем приливают 5 мл раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски. Опыты повторяют 4 раза, из близких трёх значений вычисляют средний результат и рассчитывают граммовое содержание Cu^{2+} по формуле:

$$g_{Cu} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} \cdot \mathcal{E}_{Cu}}{1000} \quad (2.8)$$

Определение ионов никеля фотоколориметрическим методом на приборе КФК-2 [58]. К 20 мл испытуемого раствора помещенного в мерную колбу на 50 мл, добавляют 1 -2 капли 1N соляной кислоты, 0.5 мл раствора 0.05 М йода, 0.5 мл 0.05 М спиртовой раствор диметилглиоксима, 2.5 мл 1N NaOH и объём доводят водой до 50 мл. После перемешивания измеряют интенсивность окраски на КФК-2. Эталонные растворы готовят в аналогичных условиях, обязательно соблюдая исходный объём раствора, содержащего никель и указанный порядок прибавления реактивов. Содержание никеля в эталонных растворах может быть от 0.005 до 0.1 мг в 50 мл раствора. Содержание никеля на контрольном растворе определяют по формуле:

$$g_{Ni} = \frac{C_x \cdot V}{V_a} \quad (2.9)$$

где C_x – концентрация ионов никеля в растворе , мг/л;

V – объём раствора , содержащий никель , мг/л;

V_a – объём аликвоты , мл.

На основании полученных данных строят калибровочный график.

Определение химической устойчивости катионитов по отношению к растворам кислот и щелочей ГОСТ 10899-75. Две навески катионита по 1.0 г каждая в пересчёте на сухой продукт в Н – форме помещали, в круглодонные колбы на 250 мл, снабжённые обратным холодильником, и заливали одну 100 мл 5 N раствором серной кислоты, а другую - 100 мл 5 N раствором едкого натра. Содержимое колб выдерживали в течении 5 часов на кипящей водяной бане. Затем смесь охлаждали на воздухе до комнатной температуры, отделяли фильтрат от ионита. Катионит переводили в гидроксильную форму и определяли полную обменную ёмкость в статических условиях, а также удельный объём и окисляемость фильтрата.

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

$$X = \frac{E_1}{E_0} \cdot 100, \quad (2.10)$$

где E_0 - полная обменная ёмкость ионита до контакта с кислотой или щёлочью;

E_1 - полная обменная ёмкость ионита после контакта с кислотой или щёлочью.

Механическую прочность определяли методом встряхивания набухшего в воде ионита на вибрационном аппарате со скоростью 100 ходов в минуту в течении 6 часов. После мокрого просева фракцию ионита, прошедшего через сито $d = 0,25$ мм, отбрасывали измеряли объём оставшегося ионита. Механическую прочность в % находили по формуле:

$$X = \frac{V_1}{V_0} \cdot 100, \quad (2.11)$$

где V_0 - объём ионита до встряхивания;

V_1 - объём ионита оставшийся после просева.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Исследование ионита полученного на основе дифенилоксида и фурфурола

Для создания производства ионообменных полимеров в Узбекистане имеется огромная сырьевая база – химическая, сельскохозяйственная, хлопкоочистительная и др. промышленности. В этом аспекте большой интерес представляют полимеры на основе фурфурола, для производства которого у нас имеются огромные запасы отходов хлопкоочистительной промышленности. Известно, что полимерные материалы, полученные на основе фурфурола являются высокотермостабильными и инертными по отношению к агрессивным средам. Необходимо также отметить, что фурфурол менее токсичен, чем формальдегид, который часто используется при получении различных полимеров.

Высокая термическая и химическая устойчивость, механическая прочность и ряд других ценных свойств полимеров на основе фурфурола дают возможность использовать последний для получения ионообменных полимеров.

Промышленные поликонденсационные иониты, в основном, получают из фенолов и формальдегида. Применение вместо формальдегида фурфурола и вместо фенолов дифенилоксида позволит кардинально решить проблему повышения термо-химо-радиационной устойчивости и механической прочности ионитов.

С целью получения термо-химостойкого и механически прочного ионита нами в качестве полимерной матрицы для введения ионогенных групп был использован продукт поликонденсации дифенилоксида и фурфурола. Выбор вместо фенолов дифенилоксида обусловлен тем, что:

- 1) наличие ароматических ядер и отсутствие гидроксильных групп позволяет получить полимеры с высокой термо-химостойкостью;

2) молекула дифенилоксида (ДФО) содержит 6 подвижных атомов водорода, что позволит, получить ионит с высоким содержанием активных групп;

3) наличие кислородного мостика между ароматическими циклами способствует повышению избирательности к ионам некоторых металлов;

4) ДФО- сравнительно не дорог и доступен.

Поликонденсацию ДФО и фурфурола проводили в трёхгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, механической мешалкой и водяной баней. В колбу вносили определенное количество ДФО, добавляли 45% раствор серной кислоты и затем при 30°C прикапывали определенное количество фурфурола. Затем температуру реакции постепенно повышали до 80°C и при этой температуре через 90 минут образуется гель, который переносили в фарфоровую чашку и помещали в сушильный шкаф для сушки сначала при 90-80°C, затем при 100°C до воздушно-сухого состояния. Высушенный полимер измельчали до размера диаметра зерна $d_3 = 0,25-0,5$ мм, отмывали от непрорегированных веществ растворами - 1% раствором HCl, дистиллированной водой, 1% раствором NaOH, и снова дистиллированной водой последовательно до нейтральной реакции. Затем полимер сушили до воздушно-сухого состояния. После определенную навеску полимера заливали концентрированной серной кислотой на 2 часа, после чего кислоту отделяли, а полимер помещали в трёхгорлую колбу снабженной обратным холодильником, механической мешалкой и водяной баней. В колбу вносили определенный объём концентрированной серной кислоты и постепенно повышали температуру до 75-80°C, при постоянной работе мешалки в течение 6 часов, затем полимер отделяли от серной кислоты и промывали его постепенно уменьшающей концентрацией кислоты последовательно 70, 50, 25, 10% и, наконец, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученный продукт высушивали до воздушно-сухого состояния и определили его свойства. Присутствие ионогенных групп определяли кислотно-основным титрованием, по процентному содержанию

серы, методами потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии (таблица 1).

Таблица 1

Обменная емкость полученного катионита

Полученный сульфокатионит на основе фурфура и ДФО	Обменная емкость, мг-экв/г					pK ₁	pK ₂
	по 0,1 н раствору NaCl	по 0,1 н раствору NaOH	по содержанию серы, %	по кривым потенциометрического титрования			
				по SO ₃ H группам	по COOH группам		
	мг-экв/г						
	1,85-2,0	5,7-6,0	1,6	1,58-1,6	4,0-3,8	2,2-2,4	7,4-7,6

Для достаточно полной характеристики полученного ионита использовали метод потенциометрического титрования, предложенный Ф.Гриссбахом [62]. Определены отвшенные количества катионита в Н-форме помещали в колбочки. Затем заливали 0,1н NaCl уменьшающими порциями и 0,1 н раствором NaOH увеличивая порции так, что суммарный объем в каждой колбе оставался равным 25 мл, растворы с навесками ионита оставляли на 7 суток. Затем измеряли рН раствора в каждой колбе. Полученные результаты представляли графически как зависимость рН от количества добавляемой щелочи. Полученная кривая позволяет характеризовать ионит, с одной стороны по его обменной емкости и с другой стороны по кислотности и тем, самым позволяет оценить рабочий интервал, т.е. область рН где ёмкость ионита остаётся постоянной. Обменную ёмкость катионита рассчитывали по точке пересечения кривой и прямой, параллельной оси абсцисс и проходящей через точку перегиба кривой.

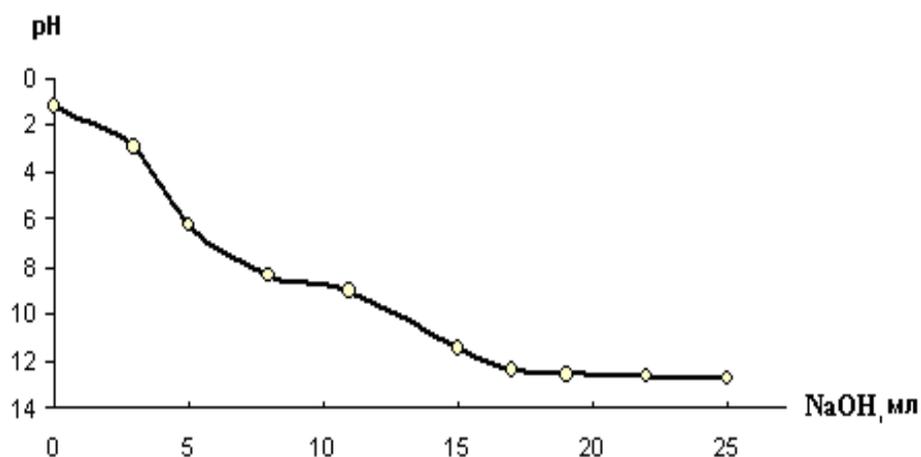


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования полученного катионита

На рис. 1 представлена кривая потенциометрического титрования полученного катионита. Полученная кривая имеет два перегиба, это свидетельствует о том, что полученный катионит полифункциональный, кроме сульфогрупп содержит также карбоксильные группы, которые образуются в результате окисления карбонильной группы фурфурола. Значение величин обменной ёмкости по SO_3H и COOH - группам найденные по кривым титрования представлены в таблице 1.

2. Сорбция ионов тяжелых металлов полученным катионитом

целью устранения внутренних напряжений и улучшения кинетических и механических характеристик перед сульфированием полимер подвергали набуханию в различных растворителях: дихлорэтане, толуоле, бензоле, диметилформамиде (ДМФА) этиловом, метиловом, изоамиловом спиртах и серной кислоте. На основании проведенных экспериментов оптимальной средой для набухания выбрана серная кислота.

Также были опробованы различные сульфорирующие агенты – 5% олеум, хлорсульфоновая кислота химически чистая и техническая серная кислота. Учитывая то обстоятельство, что полимер перед сульфированием выдерживали в серной кислоте мы выбрали наиболее мягкий сульфорирующий агент – концентрированную серную кислоту.

Данные экспериментов приведены в таблице 4.

При использовании хлорсульфоновой кислоты полная обменная ёмкость достаточно высокая, однако повышение емкости очевидно, связано с образованием карбоксильных групп в составе полимера. К тому же использование 5% олеума и хлорсульфоновой кислоты приводит к ухудшению механической прочности ионита. Наиболее приемлемыми в качестве сульфорирующего агента принята химически чистая, либо техническая серная кислота. При этом полученные катиониты обладают термической, химической и радиационной устойчивостью при достаточно высокой обменной емкости.

Дальнейшие наши исследования направлены на более детальное изучение сорбционных и физико-химических свойств полученного катионита, с целью изыскания конкретных объектов их практического применения.

Во многих случаях выбор ионита зависит от его способности к избирательному поглощению тех или иных ионов или веществ. Известно, что иониты на основе оксисбензойных кислот селективны к ионам цветных и других металлов [62].

Исследование сорбционной и избирательной способности катионита проводили в зависимости от pH и ионной формы ионита из 0,1 н растворов NiSO₄, CuSO₄, CoCl₂ (таблица 2, рисунок 2).

Таблица 2.

Сорбция ионов некоторых металлов полученным катионитом

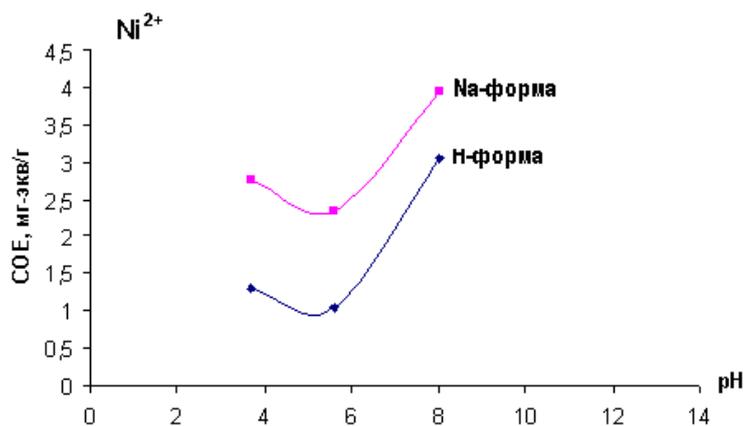
Форма ионита	pH		C _{исх} , мл	C _{рав} , мл	СОЕ, мг-экв/г	K _{расп} , мг/г
	до	после				
Сорбция ионов Cu²⁺						
H-форма	4,91	2,40	1,2	0,55	1,3	59
	3,70	2,37	1,4	0,4	2,0	125
	8,83	7,15	1,4	0,5	1,8	90
Na-форма	4,91	4,78	1,2	0,7	1,0	36
	3,70	4,41	1,4	0,4	2,0	125
	8,83	8,75	1,4	0,1	2,6	650

Сорбция ионов Co^{2+}

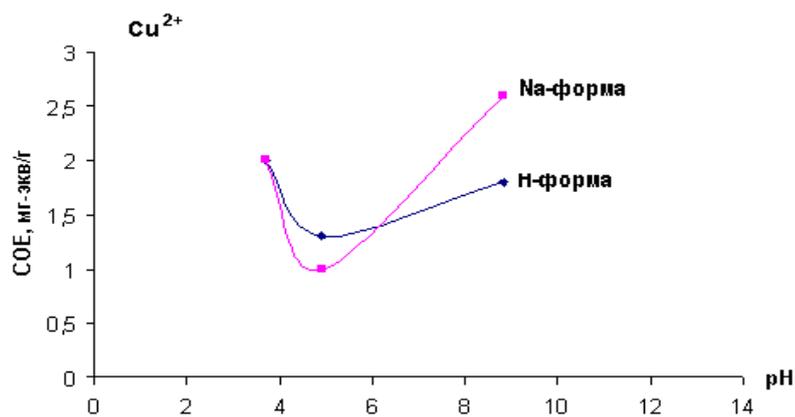
H-форма	6,48	2,38	11	9	1	10,2
	3,70	2,34	9,2	8,9	0,15	1,68
	8,04	7,25	7,2	3,2	2,0	62,5
Na-форма	6,48	6,90	11	9,3	0,85	9,14
	3,70	5,05	9,2	8,4	0,4	4,76
	8,04	7,84	7,2	3,8	1,7	44,7

Сорбция ионов Ni^{2+}

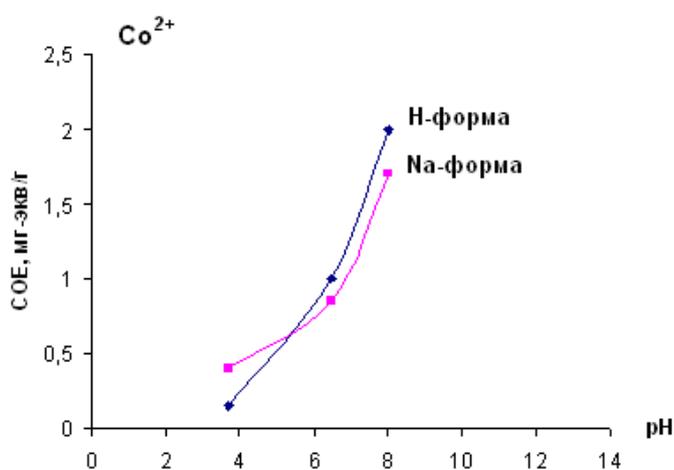
Форма ионита	pH		$C_{\text{исх}}$, мЛ	$C_{\text{рав}}$, мЛ	COE, мг-экв/г	$K_{\text{расп}}$, мг/г
	до	после				
H-форма	5,60	3,42	13,1	11	1,05	9,55
	3,70	2,31	13,1	10,5	1,3	12,38
	8,0	7,15	13,2	7,1	3,05	42,95
Na-форма	5,60	6,3	13,1	8,4	2,35	28
	3,70	5,24	13,1	7,6	2,75	36,2
	8,0	7,92	13,2	5,3	3,95	74,5



а)



б)



в)

Рис.2 Влияние рН-среды на сорбцию ионов: а) никеля, б) меди, в) кобальта катионитом СКДФ

Исследуемый катионит СКДФ наряду с сульфогруппами содержит также карбоксильные группы, которые образуются в результате окисления карбонильной группы фурфурола в ходе сульфирования полимера.

Полученные экспериментальные данные были использованы для вычисления коэффициента распределения K_p :

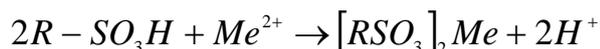
$$K_p = \frac{m}{C_{\text{равн}}} \quad (3.1)$$

где, m - содержание ионов металлов в твердой фазе, мг-экв/г;

$C_{\text{равн}}$ - содержание ионов металлов в жидкой фазе, мг-экв/мл

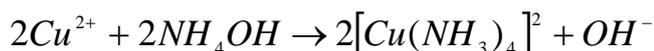
Согласно, литературным данным значение K_p показывает избирательную способность ионита к ионам тех или иных металлов [59].

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что ионы меди, никеля и кобальта при низких значениях $pH=3,5 \div 5,2$ поглощаются за счет ионного обмена по реакции:



Me-ионы меди, никеля, кобальта

С увеличением $pH=9 \div 11$ ионы испытуемых металлов поглощаются в виде аммиачного комплекса:



Из рисунка 1 и данных таблица 1 видно, что с увеличением степени нейтрализации и изменением формы ионита сорбция ионов исследуемых металлов увеличивается почти в 2 раза. По значению K_p в ряду исследуемых ионов металлов избирательные свойства катионита СКДФ изменяются следующим образом:



Полученные данные указывают на перспективность использования катионита СКДФ в процессах сорбции ионов меди.

Нами исследована скорость протекания ионного обмена на гелиевом катионите SKDF, полученным путем сульфирования дифенилоксид-фурфурольного полимера при их мольном соотношении 1:1.5 соответственно [60].

Для изучения скорости обмена ионов $H^+ \rightarrow Na^+$ и $Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$ из 0.1 н растворов NaOH и CaCl₂ соответственно, использовали метод ограниченного объёма. Для этого 1 г набухшего ионита помещали в заранее приготовленный раствор электролита объёмом 1 л при постоянном перемешивании и

крупности зерен. Анализы растворов на наличие элементов проводились титриметрическим методом. Объем отобранных проб за время опыта не превышал 2%.

Для сравнения исследовались кинетические свойства подобных поликонденсационных сульфокатионитов полученных на основе β -нафталинсульфокислоты и фурфурола, *p*-толуолсульфокислоты и фурфурола и промышленного катионита КУ-1 [60].

Были определены обменные ёмкости всех испытуемых катионитов в H-форме по 0.1 н раствору NaOH, которые оказались следующими: для КУ-1 – 3.3 мг-экв/г; для катионита на основе β -нафталинсульфокислоты и фурфурола – 3.1 мг-экв/г; для катионита на основе *p*-толуолсульфокислоты и фурфурола – 2.95 мг-экв/г и катионита SKDF – 4.3 мг-экв/г. Также определена обменная емкость катионита SKDF в Na-форме по ионам Ca^{2+} – 2.56 мг-экв/г.

На рис.1 представлены кинетические кривые обмена ионов $\text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ (кривые 1,2,3,4) и $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ (кривая 5) на испытуемых ионитах.

Из кривых представленных на рис. 5, видно, что за 15 минут протекания процесса сорбции степень насыщения катионита КУ-1 ионами натрия составила – $F=0.38$; катионита на основе β -нафталинсульфокислоты и фурфурола – $F=0.41$; катионита на основе *p*-толуолсульфокислоты и фурфурола – $F=0.48$; катионита SKDF – $F=0.56$. Степень насыщения катионита SKDF за то же время ионами кальция составила $F=0.62$.

Исходя из вышеизложенного видно, что полученный нами катионит SKDF по кинетическим свойствам превосходит испытуемые катиониты.

Далее для установления механизма сорбции ионов Na^+ и Ca^{2+} полученным катионитом SKDF, мы основывались на общей теории, развитой Бойдом, Адамсоном и Майерсом [59], что процесс переноса массы при ионном обмене состоит из пяти стадий, однако может быть сведен к трем основным:

- а) перенос массы из раствора к поверхности зерен ионита (пленочная диффузия);
- б) диффузия внутри зерен ионита (диффузия в зерне);
- в) «химический» обмен ионов.

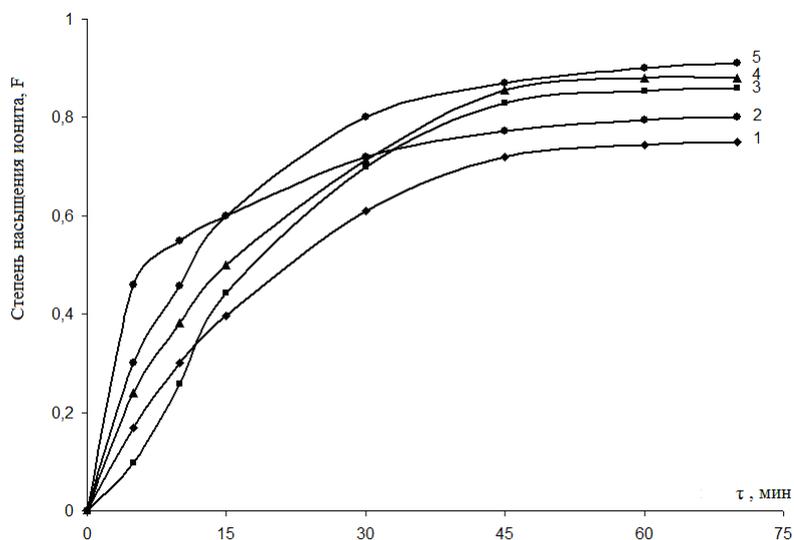


Рисунок 3. Скорость сорбции ионов Na^+ и Ca^{2+} на катионитах:
 1- КУ-1; 2 -на основе п-толуолсульфокислоты и фурфурола;
 3-на основе β-нафталинсульфокислоты и фурфурола; 4,5- SKDF.

F – степень насыщения ионита, масс. долях

τ – время насыщения ионита, мин.

Значение F определяли по уравнению:

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

где: m_{τ} - количество сорбированного иона Na^+ (Ca^{2+}) за единицу времени;

m_{∞} - количество сорбированного ионов Na^+ (Ca^{2+}) при равновесии.

Химический обмен (стадия в), обычно протекает очень быстро. Известно всего несколько случаев, когда скорость процесса определяется этой стадией [59]. Обычно скорость процесса лимитируется либо пленочной диффузией, либо диффузией в зерне, либо обеими этими стадиями [59]. Для уточнения механизма обмена ионов $\text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ и $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ использовали известные

зависимости скорости ионного обмена от времени $\lg(1 - F) = f\tau$ – для пленочной и $F = k(\sqrt{\tau})$ для гелевой кинетики, где F- степень достижения равновесия [61]. Несмотря на то что, эти уравнения приведены для проведения сорбции в динамических условиях, их можно использовать и в статических, при большом содержании жидкой фазы к иониту (в наших опытах Ж:Т =1000:1).

На основании исследуемых экспериментальных и расчетных данных были построены кинетические кривые. При построении графика зависимости $\lg(1 - F)$ от τ экспериментальные точки для катионита SKDF в H- и Na- формах не укладываются на прямой линии. Это можно объяснить тем, что по всей вероятности, на скорость сорбции доминирующее влияние оказывает внутридиффузионный механизм кинетики. О лимитирующем влиянии гелевой кинетики также, можно судить по линейной зависимости в координатах $F = f\sqrt{\tau}$ для начальной стадии процесса когда $F \leq 0,4$ (рис.2) и по кривым зависимости $Bt = f(\tau)$ для всего хода процесса, где в первом приближении экспериментальные точки укладываются на прямой линии (рис 3). Здесь, Bt – безразмерный параметр или критерий гомохромности Фурье. Значения Bt для различных F табулированы [61,62].

Важной кинетической характеристикой процесса сорбции является коэффициент диффузии в ионите, значение его определяют по формуле:

$$\bar{D} = \frac{Bt \cdot r^2}{\tau \cdot \pi^2} \quad (3.2)$$

где: \bar{D} -коэффициент диффузии, см²/сек

τ -время контакта раствора с ионитом, сек

r -радиус зерна ионита в набухшем состоянии, см.

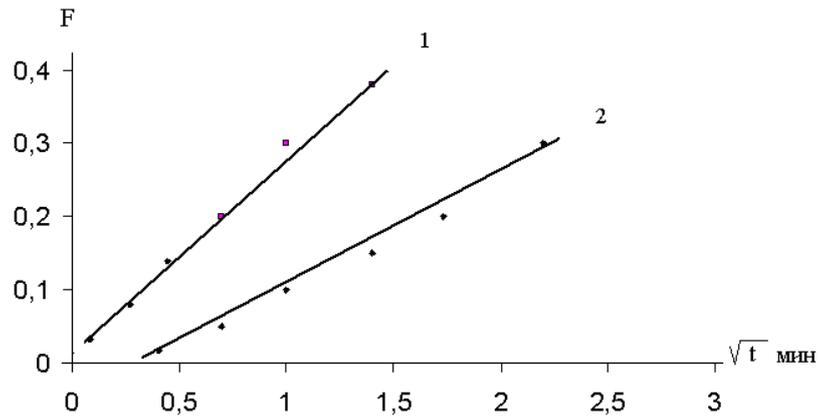


Рисунок 4. Приложимость уравнения диффузии к обмену ионов на катионите SKDF: 1) $H^+ \rightarrow Na^+$; 2) $Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$

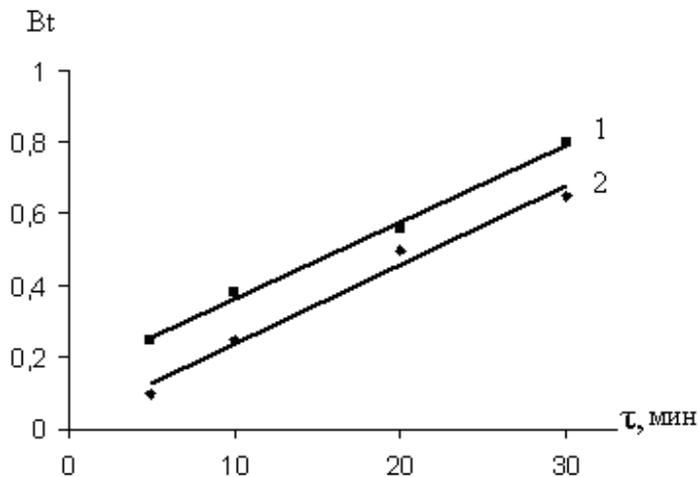


Рисунок 5. Приложимость уравнения диффузии к обмену ионов на катионите SKDF: 1) $H^+ \rightarrow Na^+$; 2) $Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$

Из данных приведенных в таблицах 6,7 видно, что коэффициенты диффузии в начальный период сорбции возрастают, затем, снижаясь, приближаются к постоянной величине. Рост коэффициента диффузии объясняется тем, что на первых стадиях сорбция осложняется набуханием частиц ионита (в начале мы использовали навески в воздушно-сухом состоянии). Время набухания ионита, а, следовательно, рост коэффициента диффузии, определяется условиями опыта, природой сорбируемых ионов ионита, степени сшивки и др. В случае обмена ионов $H^+ \rightarrow Na^+$ это время - 60 минут, а $Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$ - 30 минут.

Таблица 3.

Сорбция ионов Na^+ из 0.1 н раствора NaOH на катионите SKDF в
H-форме

№	Время, мин	Статическая обменная емкость, мг-экв/г	F, степень насыщения	Vt, критерий гомохромности Фурье	D, коэффициент диффузии
1	5	2.0	0.46	0.25	$5.3 \cdot 10^{-6}$
2	10	2.2	0.51	0.38	$3.16 \cdot 10^{-6}$
3	20	2.8	0.65	0.6	$3.16 \cdot 10^{-6}$
4	30	3.1	0.72	0.8	$2.8 \cdot 10^{-6}$
5	60	3.35	0.78	1.0	$1.76 \cdot 10^{-6}$
6	120	3.95	0.92	2.0	$1.76 \cdot 10^{-6}$
7	180	4.13	0.96	2.6	$1.52 \cdot 10^{-6}$

Этот эффект в литературе объясняется следующим образом: в начальный период обмена, вследствие малой диссоциаций обменных групп имеет место перенос раствора в ионит (не обменное поглощение) в процессе обмена количество ионизированных групп в катионите увеличивается. В связи с этим начинается перенос воды в катионит, что должно привести к росту коэффициента диффузии [62].

Имеющиеся в настоящее время сульфокатиониты поликонденсационного типа зачастую непригодны для обессоливания и деминерализации жестких вод. Нами была предпринята попытка получения новых катионитов с использованием местного сырья, обладающих улучшенными показателями свойств [63].

ОХРАНА ТРУДА

В последние годы наблюдается улучшение условий труда на промышленных предприятиях. Однако, существуют производственные недостатки, под воздействием которых происходят несчастные случаи, отравления, заболевания людей. Практические работы по претворению в жизнь решения Правительства Узбекистана в области охраны труда определяются в значительной мере общим трудовым законодательством его - составной частью - законодательством об охране труда. Трудовое законодательство в Узбекистане основано на системе правовых мероприятий, осуществляемых в соответствии с Конституцией Республики.

Основные законодательные акты по охране труда:

1. Конституция Республики Узбекистан, принятая 8 декабря 1992 года;
2. Закон Республики Узбекистан «Об охране труда», принятый 6 мая 1993 года;
3. Трудовой Кодекс Республики Узбекистан, введенный в действие в 1 апреля 1996 года.

Задачи охраны труда в Республика определяет закон «О охране труда» от 6.05.03 года. В нашей Республике развиты тяжелая лёгкая промышленность а также частные предприятия. Закон "Охране труда обязывает соблюдения и выполнения независимого от формы собственности и гражданство определяет права работающих на охрану труда и их обязанности; функции ведомственного, общественного государственного контроля по соблюдения правил охраны труда.

Вся предприятия обязаны соблюдать и обеспечивать согласно закона

- 1) Строительство, монтаж предприятия вести по проекту.
- 2) Проектные организации при проектировании предприятия обязаны руководствоваться строительными, санитарными правилами и нормами и правилами агентство "Узбекназорат, техназорат" отраслевых правилами и инструкциями, и проекта должна согласоваться технических экологических государственных органах Республики.

3) Разрешение на пуск предприятия после строительства и монтаж производится после всесторонних проверок общественных организации, государственных органов на ведомственного контроля, всех рабочих мест на соответствия с требованием безопасности труда.

4) Предприятия должны обеспечить работающих, правилами, инструкциями, регламентами, санитарно-гигиеническими устройствами пыли газозащитными установками канализацией противопожарными установками, обученными людьми средствами индивидуальной защиты, спецодеждой, обувью, противогазами респираторами очками.

5) Общественных государственных органы надзора за безопасными ведением работ обязаны, осуществляют контроль за правильным ведением процессов протекаемых на предприятии.

6) Закон определяет ответственность руководителями за нарушение правил норм охраны труда дисциплинарно, административные и уголовном порядке.

7) Закон о охране труда обсуждён на Олий Мажлисе Республики Узбекистан, председателем Олий Мажлиса и президентом Республики.

8) На одно предприятие на соответствующее требованиям стандартов, правил норм инструкции охраны труда, санитарно гигиеническим нормам, правил пожарной безопасности, экологическим нормам не подлежат к дальнейшей эксплуатации.

Кафедра «Промышленная экология» Ташкентского химико-технологического института расположена на Мирзо Улугбекском районе г.Ташкента по улице Мирзо Улугбека, 41, общая площадь здания составляет 19758 м². Имеется ограждение выполненное из металлических решеток. По степени пожароопасности относится к группе Д. Здание трех этажное, железобетонной конструкции, здания с большой площадью остекленные. Электроснабжение осуществляется от городской сети. Коммуникационная сеть подключена к городской сети. Отопление подключен к Центральной городской магистрали, имеется телефонная связь.

Под влиянием интенсивного шума и вибрации поступает повышенная утомляемость и раздражительность, головная боль, ослабление памяти, внимание и остроты зрения, что ведет к снижению производительности труд.

Освещение

Одним из важнейших элементов условий труда является освещение. При правильном освещении повышается производительность труда, улучшается условия безопасности. При недостаточном освещении человек плохо видит окружающие предметы и плохо ориентируется в производственной обстановке. Для освещения производственных, служебных, бытовых помещений используют естественный свет и свет от источников искусственного освещения.

Искусственное освещение предусматривается в помещениях, в которых недостаточно естественного света, или для освещения помещения в часы суток, когда естественная освещенность отсутствует.

Освещение в здание естественное боковое все комнаты освещаются с боку. Система искусственного освещения общая. В качестве ламп используются лампы дневного освещения типа «ЛД».

Вентиляция

Вентиляция – обеспечение нормальных метеорологических условий и чистоты воздуха на рабочих местах в значительной степени зависит от правильно организационной системы вентиляции. Общие требования к системам вентиляции, кондиционирования воздуха и воздушного отопления производственных, складских, вспомогательных и общественных зданий и помещений определены ГОСТ 12.1.021-75 ССБТ. В зависимости от способа перемещения воздуха вентиляция бывает естественной и механической. Системам вентиляции принадлежит важная роль в предупреждении образования пожаро взрывоопасных смесей горючих газов, паров, пыли с

воздухом путем их постоянного разжижения до безопасного уровня при нормальных режимах работы технологического оборудования.

Отопление

Отопление в здании осуществляется горячей водой которая поступает в отопительные батареи от центральной городской магистрали.

Действие электрического тока на человека носит многообразный характер. Проходя через организм человека, электрический ток вызывает термическое, электрическое, а также биологическое действие.

Сопротивление тела человека при сухой, чистой и неповрежденной коже колеблется от 3 до 100 кОм и более, а сопротивление внутренних слоев тела составляет всего 300-500 Ом.

Электробезопасность в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 обеспечивается.

- конструкция электроустановок;
- техническими способами и средствами защиты;
- организационными и техническими мероприятиями.

Таким образом электробезопасность – представляет собой систему организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электрического тока и электрической дугой.

Задачи защитного заземления – устройство опасности поражения током в случае прикосновения к корпусу и других токоведущим металлическим частям электроустановки, оказавшимися под напряжением.

Индивидуальными средствами защиты являются:

- фильтрующие противогазы различных марок.
- каски
- рукавицы защитные
- герметичные очки
- сапог или ботинки.

Хозяйственно-питьевые водоснабжения должно обеспечивать подачу доброкачественной воды для хозяйственно-бытового потребления.

Показатели пожаро и взрывоопасности используется при категорировании помещений и здании.

Обеспечение пожарной безопасности является государственной задачей в связи с этим на предприятиях, учреждениях, организациях организует работы по предупреждению будущих пожаров с осуществлением Госпожарнадзора. В Узбекистане осуществляется пожарный надзор при подчинении МВД РУз и упр. ГУПО.

При разработке систем для обеспечения пожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004-85 ССБТ и ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ. Эти ГОСТы определяют требования к системам предотвращения пожара и взрыва, требования к системам пожарной взрывозащиты, организационные и технические мероприятия для обеспечения пожарной безопасности и взрывобезопасности.

Для тушения небольшого пожара в учебном заведении имеются огнетушители: химические пенные ОХП-10 и углекислотные ОУ-2.

Средства пожарной сигнализации и извещения подразделяются на автоматическую и охранно-пожарную сигнализацию и на пожарную связь.

Автоматические системы электрической пожарной сигнализации состоят из автоматических извещателей, линии связи, приемной станции и источника питания.

Число эвакуационных выходов из зданий, помещений и с каждого этажа следует принимать по СНиП, но не менее двух.

В полу на путях эвакуации не допускается перепад высот менее 45 см и выступы, за исключением порогов в дверных проемах. Двери на путях эвакуации должны открываться по направлению выхода из здания. В лестничных клетках не допускается предусматривать помещения любого назначения, промышленные газопроводы с горючими жидкостями, электрические кабели и провода.

Все здания, сооружения, склады располагаются по зонам в соответствии с производственными принципами, характером опасности и режимом работы.

Пожарная связь и сигнализация имеют большое значение для осуществления мер по предупреждению пожаров, способствуют своевременному их обнаружению и вызову пожарных подразделений к месту возникновения пожара, а также обеспечивают управление и оперативное руководство работами при пожаре.

ГРАЖДАНСКАЯ ЗАЩИТА

Республика Узбекистан расположена в центральном азиатском регионе стран СНГ с территорией 447.4 тыс. км² и населением более 30 млн человек. Административное устройство: 12 областей и Республика Каракалпакстан в составе Узбекистана.

Узбекистан обладая автономными энергетическими и водными системами, является связывающим звеном между государствами региона. Огромные богатства, наземные и подземные, дают возможность в корне изменить и в дальнейшем расширить те отрасли, которые обеспечивают республики вход на мировой рынок.

По ландшафту 40% территория Узбекистана расположена в предгорных и горных районах на которой проживает более 18 млн. человек, Республика имеет большую разветвленную ирригационную сеть и водохранилища с большими объемами воды. В промышленном отношении Узбекистан занимает одно из первых мест в центрально-азиатском регионе. Территория Республики связывает большое количество транспортных, как внутренних, так и внешних коммуникаций; трубопроводных, энергетических, воздушных, железнодорожных, автомобильных.

На территории Узбекистана имеются регионы опасные в экологическом, а значит и в эпидемиологическом отношении, такие как Приаралье.

Обобщая все вышеперечисленное, можно сделать вывод, что причинами возможных ЧС в Узбекистане могут быть:

1. Техногенного характера
2. Природного характера
3. Экологического характера.

При проявлении террористической деятельности преступных организаций на территории предприятия, могут выйти из строя механизмы основных сооружений, нарушится технологический режим деятельности объекта, в последствии чего может усложниться экологическая и эпидемиологическая обстановка в городе Ташкенте.

По сейсмическому районированию территория предприятия относится к зоне с сейсмичностью 9 баллов.

В результате землетрясения силой 9 баллов при полном разрушении, прогнозируемый объем разрушений составит 20 % от первоначального объема зданий и сооружений.

Очаги пожара могут возникнуть вследствие землетрясения, неосторожного обращения рабочими и служащими с легковоспламеняющимися веществами материалами, а также вследствие замыкания линий электропередачи, электронагревательных приборов, нарушения правил пожарной безопасности и вследствие грозových разрядов.

При возникновении пожаров, рабочие и служащие могут получить ожоги разной степени. Кроме того, распространение дыма может травмировать дыхательные пути и нарушить нормальную производственную деятельность.

Основными факторами, способствующими повышению риска распространения инфекционных заболеваний является разрушение коммуникационных сетей, водоснабжения и канализации, в результате стихийных бедствий, производственных аварий, и т.п., а также вывода из строя предприятия.

При возникновении производственной аварии с выбросом максимального количества СДЯВ (нефтепродукты) в атмосферу на предприятии при благоприятных метеоусловиях (инверсия, скорость ветра 1 м/сек) произойдет заражение территории предприятия и ближайшая территория вокруг предприятия, распространение облака зараженного воздуха с поражающей концентрацией (Г) 1,7 км, шириной зоны химического заражения (Ш) 0,05 км, площадь зоны возможного заражения составит (S) 0,05 км², в зону заражения попадут производственный персонал и жилые массивы.

Ураганов и бурь разрушительной силы на территории предприятия могут сопровождаться разрушениями ветхих строений (помещения скважин),

сносом крыш с производственных зданий и навеса гаража, разрушениями линий электропередачи и связи, что может привести к остановке деятельности сооружения.

В целях предупреждения или снижения последствий крупных производственных аварий, катастроф и стихийных бедствий на объекте организуется:

- совершенствование системы оповещения и связи в ЧС;
- подготовка к эвакуации работников, членов их семей и материальных ценностей;
- поддержание в постоянной готовности формирований ГЗ объекта;
- создание резервов материальных средств, необходимых для предупреждения и ликвидации последствий крупных производственных аварий, катастроф и стихийных бедствий;
- подготовка работников объекта к действиям в различных ситуациях и при стихийных бедствиях;
- выполнение мероприятий по обеспечению устойчивого функционирования существующих систем очистки и обеззараживания сточных вод при разрушении отдельных элементов технологического оборудования;
- создание запасов гипохлорита-натрия, обеспечивающих 10-ти дневную работу.

С получением сигнала оповещения (соответствующей информации, предупреждения) об угрозе возникновения чрезвычайной ситуации Начальник ГЗ вводит режим повышенной готовности.

Кафедра «Промышленная экология» Ташкентского химико-технологического института расположена на Мирзо Улугбекском районе г.Ташкента по улице Мирзо Улугбек 41, общая площадь здания составляет 19758 м². Имеется ограждение выполненное из металлических решеток. По

степени пожароопасности относится к группе Д. Здание трех этажное, железобетонной конструкции, здания с большой площадью остекленные.

Возможную угрозу помещению могут представлять воздействие следующих бедствий:

- землетрясение;
- аварии и катастрофы;
- пожары, загорания;
- неблагоприятная эпидемиологическая обстановка.

Землетрясения

Кафедра «Промышленная экология» расположено в зоне с сейсмичностью 8 баллов. В основном здания и сооружения не подвергнутся значительным разрушениям.

Вследствие землетрясений силой 8 баллов возможны аварии на коммунально-энергетических сетях, линий связи. Из-за замыкания в электросетях возможны возникновения пожаров в зданиях. При землетрясении могут быть частичные разрушения зданий: трещины в стенах и перегородках, перекосы перекрытий, выпадение оконных и дверных блоков, осыпание штукатурки. Часть рабочих и служащих могут получить ушибы, ожоги, оказаться под завалами.

Действия рабочих и служащих при землетрясении:

Почувствовав подземные толчки или получив сигнал оповещения о землетрясении необходимо как можно быстрее покинуть здание. На улице следует отойти от зданий, освещения, деревьев.

Рабочим и служащим, оставшимся в здании при землетрясении необходимо:

- встать у внутренней стены в дверном проеме;
- держаться подальше от окон, зеркал, стенных картин, светильников;
- как только стихнут толчки, как можно быстрее покинуть здание и сооружение.

В ходе ликвидации последствий землетрясений и обязательном порядке выполняются следующие работы:

- извлечение пострадавших из под завалов, спасение людей находящихся в разрушенных и охваченных пожарами зданиях и сооружениях;
- оказание первой медицинские учреждения;
- локализация и тушение пожаров; устранение аварий на коммунально-энергетических сетях, последствия которых угрожает жизни рабочих и служащих;
- оборудование или укрепление конструкций зданий и сооружений находящихся в аварийном состоянии и угрожающих обвалом.

Важно знать, какое число рабочих и служащих необходимо отыскать. Основной метод розыска пострадавших- сплошное обследование участка (объекта), повторный обход.

Все работы по спасению людей, материальных ценностей ведут формирования защиты, а также рабочие и служащие.

В вследствие землетрясений силой 8 баллов возможны аварии на коммунально-энергетических сетях, линией связи. Из-за замыкания в электросетях возможны возникновения пожаров в зданиях, сооружениях, складах. При землетрясения могут быть частичные разрушения зданий и сооружений: трещины в стенах и перегородках, перекосы перекрытий, выпадение оконных и дверных блоков, осыпание штукатурке.

При лабораторном исследовании использовались следующие сильнодействующие ядовитые вещества (СДЯВ), как фурфурол, диметилформамид, антрацен, серная кислота и т.д.

Индивидуальными средствами защиты являются:

- фильтрующие противогазы различных марок.
- каски
- рукавицы защитные
- герметичные очки
- сапог или ботинки.

Хозяйственно-питьевые водоснабжения должно обеспечивать подачу доброкачественной воды для хозяйственно-бытового потребления.

Показатели пожаро и взрывоопасности используется при категорировании помещений и здании.

Обеспечение пожарной безопасности является государственной задачей в связи с этим на предприятиях, учреждениях, организациях организует работы по предупреждению будущих пожаров с осуществлением Госпожарнадзора. В Узбекистане осуществляется пожарный надзор при подчинении МВД РУз и упр. ГУПО.

При разработке систем для обеспечения пожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004-85 ССБТ и ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ. Эти ГОСТы определяют требования к системам предотвращения пожара и взрыва, требования к системам пожарной взрывозащиты, организационные и технические мероприятия для обеспечения пожарной безопасности и взрывобезопасности.

Для тушения небольшого пожара в учебном заведении имеются огнетушители: химические пенные ОХП-10 и углекислотные ОУ-2.

Средства пожарной сигнализации и извещения подразделяются на автоматическую и охранно-пожарную сигнализацию и на пожарную связь.

Автоматические системы электрической пожарной сигнализации состоят из автоматических извещателей, линии связи, приемной станции и источника питания.

Число эвакуационных выходов из зданий, помещений и с каждого этажа следует принимать по СНиП, но не менее двух.

В полу на путях эвакуации не допускается перепад высот менее 45 см и выступы, за исключением порогов в дверных проемах. Двери на путях эвакуации должны открываться по направлению выхода из здания. В лестничных клетках не допускается предусматривать помещения любого назначения, промышленны газопроводы с горючими жидкостями, электрические кабели и провода.

Характеристика и физико-химические свойств исходных веществ

C₅H₄O₂ - Фурфурол

Бесцветная жидкость, быстро буреющая на воздухе, с запахом свежего ржаного хлеба. Т. плавления – 35,6⁰С, т. кип. - 162⁰С, плотн. 1,1594, давл. паров 8 мм.рт.ст. Нервный яд, вызывающий судороги и параличи. Обладает раздражающим действием.

Порог восприятия запаха 0,01-0,0015 мг/л. При минутном вдыхании 3 мг/л – раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей; 10-минутное вдыхание 0,5 мг/л вызывает слабое раздражение слизистой носа, слюнотечение, легкую тошноту. При длительном контакте с фурфуролом – сильное желтовато-коричневое окрашивание рук и ног (в особенности подошв), иногда экземы и дерматиты, а также хронический насморк с ослаблением обоняния. ПДК 0,5 мг/м³.

Серная кислота H₂SO₄

Маслянистая, в том числе виде прозрачная бесцветная жидкость. Температура плавл. 10,35⁰С; т.кип. 330⁰С; плотн. 1,834. Довольно сильный окислитель.

Раздражает и прижигает слизистые верхних дыхательных путей, поражает легкие. При попадании на кожу вызывает тяжелые ожога. Аэрозоль H₂SO₄ обладает более выраженным токсическим действием, чем SO₂.

Раздражающие действия тумана серной кислоты проявляется уже при 1 мг/м³. У здоровых людей в лабораторных условиях рефлекторные изменения дыхания отмечались при 0,35-5 мг/м³. Кроме раздражения верхних дыхательных путей, затруднения дыхания, спазма голосовой щели, жжения в глазах, при более высоких концентрациях могут появиться кровавая мокрота, рвота, позже тяжелые воспалительные заболевания бронхов и легких. ПЖК 1 мг/м³.

Индивидуальная защита. Меры предупреждения. Фильтрующие промышленные противогазы марок В (с фильтром), БКФ, М; шланговые противогазы ПШ-1, ПШ-2. Защитные очки или маски и щитки из оргстекла и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Подробно изучены физико-химические свойства полученных ионитов.

2. Установлено, что синтезированные иониты отличаются повышенной термической устойчивостью в воде, в водных растворах кислот и щелочей и на воздухе.

3. Исследована сорбция ионов тяжелых металлов на испытуемых катионитах.

4. На синтезированных ионитах изучена сорбция ионов меди, никеля, кобальта и др. в зависимости от различных параметров (рН среды, ионной формы)

5. Установлена возможность практического применения испытуемых ионитов в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов водоподготовке, деминерализации технической воды.

6. Разработаны мероприятия по охраны труда и гражданской защиты.

Список использованных литератур

1. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Е. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука., 1969. – С.148-160.
2. Сб. статей «Ионный обмен и иониты» / Под ред. проф. Самсонова Г.В. Л.: Наука., 1960. – 335 с.
3. Синявский В.Г. Селективные иониты. К.: Техника, 1967. – С. 85-88.
4. Сб. «Химические активные полимеры и их применение» / Под ред. Салдадзе К.М. М.: Химия., 1969. – 350 с.
5. Зеликман А.Н. Молибден. М.: Metallургия, 1970. – С.52-56.
6. Шостак Ф.Т., Любман Н.Я. и др. «О применении солевых вод». М.: Наука, 1966. – С. 25-28.
7. Тулупов П.Е., Быков М.М., Касперович А.И. и др. Сб. «Синтез и свойства ионообменных материалов». М.: Наука, 1971. – С.120-122.
8. Андронов Е.А., Лукачева Т.М., И.А.Кузин. // Журнал прикл. химии. - Т.46. - №8, 1973. – С.1011-1014.
9. Суворовская Н.А., Караваева С.Д. Сб. Ионообменные и экстракционные методы в химико-обогачительных процессах. М.: Наука, 1965. – С.39.
10. Ласкорин Б.Н., Токарев Н.Н., Водолазов Л.И. Сб. Ионообменная технология. М.:Наука, 1965. – С.55.
11. Асамбадзе Г.Д. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1970. 24 с.
12. Гельферих Ф. Иониты. М.: ИЛ, 1962. – С.54-58.
13. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат, 1960. – С.52-63.
14. Черных Г.П., Черных Е.А., Емельянов И.С.. Синтез и изучение хроматографических свойств сульфокатионитов. //Журнал прикл. химии, 1997. - Т.70. - №12. – С.1970-1974.
15. Солдатов В.С., Шункевич А.А, Марцинкевич В.В.. Сравнительные исследования процесса умягчения воды гранульными и волокнистыми ионитами. //Журнал прикл. химии, **2001**. - Т.74. - №9. – С.1477-1480.

16. Печенюк С.И., Кондакова А.А., Кашулина Т.Г. К вопросу о динамике ионного обмена катионов меди(II), никеля(II), и железа(III) // Журнал прикл. химии, **2002**. - Т.75. - № 11. – С.1820-1822.
17. Синякова М.А. и др. Особенности сорбции меди(II) и алюминия(III) различными катионитами // Журнал прикл. химии, **2000**. - Т.73. - №3. – С.388-390.
18. Егiazаров Ю.Г., Кравчук Л.С. и др. Влияние природы обменного катиона на дегидратацию и термостабильность волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1.// Журнал прикл. химии, **2002**. – Т.75. - №.1. – С. 34-38.
19. Богатырев В.Л., Юрьев Г.С., Яхин В.С. Рентгенография ионитов. Новосибирск: Наука, 1982. – 62 с.
20. Гантман А.И.// Журнал физич. химии, 1986. - Т.60. - №2. – С.454-460.
21. Тулупов П.Е., Гантман А.И. // Журнал физич. химии, 1986. - Т.60. - №6. – С.1404-1408.
22. Емельянов И.С., Черных Г.П., Е.А.Черных. Синтез сульфокатионитов с взаимопроницающими полимерными сетками.// Журнал прикл. химии. **1998**. - №11.– С.2210-2212.
23. Рассказова А.А., Тарасова Т.И. и др. Исследование процессов сорбции кадмия из промывных вод гальванического производства.// Журнал прикл. химии. 1991. - №12. – С.2609-1213.
24. Чернова М.В., Шашнина Г.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Ионохроматографическое определение констант ионного обмена некоторых неорганических катионов и аминов на сульфоацилированномкатионообменнике.// Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. **2004**. - Т.45. - №1. – С.27-30.
25. Пирогов А.В., Чернова М.В., Немцева Д.С., Шпигун О.А. Влияние сульфорирующего реагента на методику синтеза и ионохроматографические свойства сульфированных стирол-дивинилбензольных сорбентов высокой степени сшивки.// Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. **2002**. - Т.43. -№3. – С.172-177.

26. Soldatov V.S., Sosinovich Z.I., Korshunova T.A. Fast potentiometric titration of ionits// Doclady of Academy of sciences of Belarus, **2001**. - №2. - Т.45. – С.71-75.
27. Мазур С.Г., Злобина А.С. и др. Авторское свидетельство №1810354. Сополимерстирола, Nвинил-3/5-метилпиразола, дивилбензолаи этилстирола в качестве продукта для получения сульфокатионита. 23.04.1993. Бюл. №15.
28. Burkhard Köhler, Olaf Halle. Патент США № 6472479. Сульфированные гранулированные полимеры на основе стирола, винилпиридина и сшивающих агентов. **2002**.
29. Schmid C.L. и др. Заявка на патент США №2002/0195392. Способ получения монодисперсного катионообменникагелевого типа. **2002**.
30. Dimotsis G.L., Podszun W.K, Klipper R. Заявка на патент США №2004/0006145. Процесс получения катионообменниковгелевого типа. **2004**.
31. Bachman R., Lotlar F., Seidel R. Патент США № 6384092. Способ получения сыпучих сильнокислотных катионообменников. **2002**.
32. Степанов В.Н., Злобина А.С., Петрова Н.А., Имагулова О.С. Патент РФ №2050367. Способ получения сульфокатионита. **1995**.
33. Рубене М.Х., Кузнецова Н.Н., Папукова К.П. и др. Авторское свидетельство №480729. Способ получения сульфокатионитов. 1976.
34. Deufel P., Schöl A. Патент Великобритании № GB1595169. Способ получения ионообменных гранулированных полимеров и их подготовка. **2005**.
35. Paliuras M., Feord D, Frey J. Патент США № 6740684. Способ получения сильнокислотных катионитов. **2004**.
36. Цирупа М.П. Структура и свойства полимерных сорбентов на основе сверхсшитого полистирола. Дис.... докт. хим. наук. Москва, 1988. -220 с.
37. Sakura Katsuhiko, Ueda Hingo,Takeuchi Haruki и др. Патент Японии № JP2000279825. Катионообменные смолы. **2000**.

38. Поконова Ю.В. Радиационно-стойкие сульфокатиониты из нефтяных остатков. // Перспективные материалы, **1997**. - №4. – С.45-48.
39. Fernanda M. B. Coutinho Rosane R. Souza and Ailton S. Gomes. Синтез, характеристика и использование сульфокатионитов как катализаторы // [European Polymer Journal](#), **2004**. - Vol. 40. - Iss. 7. – С.1525-1532.
40. Замбровская Е.В., Дитикова Т.В., Салдадзе Г.К. и др. Патент РФ №2059660. Способ получения сульфокатионита особой чистоты. **1996**.
41. Паршина И.Н., Стряпков А.В. Сорбция ионов металлов органическими катионитами из карьерных растворов // Вестник ОГУ, **2003**. - №5. – С.107-109.
42. Паршина И.Н., Стряпков А.В. Исследование процесса десорбции меди и цинка из катионита КУ-2×8 // Вестник ОГУ, **2004**. - №1. – С.97-100.
43. Л.С. Кравчук, Г.Н. Лысенко, С.Е. Богушевич и другие. Влияние ионов хрома на деструкцию волокнистого сульфокатионита Фибан К-1 // Химические волокна, **2003**. - №3. – С.52-55.
44. Bachman R.E., Feistel L.D. и др. Патент США №6228896. Способ получения сильнокислотных катионитов. **2001**.
45. Данилина А.Н., Рязанов Н.И., Журавлев П.И. Патент РФ №2089510. Способ обработки воды. **1997**.
46. Мамченко А.В., Ставицкий В.В. Патент Украины №2163569. Способ подготовки воды. **2001**.
47. Кольчевский А.К., Егорушкина Н.Н., Соколянский Д.А. Патент РФ №2133708. Способ очистки промывных вод от солей металлов. **1999**.
48. Бектенов Н.А., Ергожин Е.Е., Мекебаева А.К., Аловитдинов А.Б., Кариева Г.А. Сульфокатионит на основе глицидилметакрилата и альфа-фенилвинилфосфорной кислоты // Известия вузов. Химия и химическая технология. **2003**. - Т. 46. - № 8. – С.79-82.
49. Бектенов Н.А., Ергожин Е.Е., Бостанова Ж.Л., Акимбаева А.М. Сшитый сульфокатионит на основе сополимера глицидилметакрилата и феноксиэтилакрилата. // Пластические массы, **2001** - №9. – С.40-42.

50. Вислогузов А.Н., Гейвандов И.А. и др. Исследование ионообменного равновесия при натрий-катионитовом умягчении минерализованных вод. // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. Серия «Физико-химическая». №1 (7), Ставрополь: СевКавГТУ, 2003. – С.35-40.
50. Гейвандов И.А., Вислогузов А.Н. и др. Основные технологические показатели и характеристики процесса натрий-катионитного умягчения минерализованных вод // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. Серия «Физико-химическая». №1 (8), Ставрополь: СевКавГТУ, **2004**. – С.58-62.
51. Гейвандов И.А., Вислогузов А.Н. и др. Расчет концентраций ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ в катионите и равновесном с ним растворе по данным экспериментальных исследований. // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. Серия «Физико-химическая». №1 (8), Ставрополь: СевКавГТУ, **2004**. – С.84-90.
52. Стоянов Н.И., Гейвандов И.А. и др. повышение эффективности натрий-катионитового умягчения минерализованных вод для нефтепромысловых парогенераторов //Тез.докл. Всеросс.конф. «Проблемы повышения газонефтеотдачи месторождений на завершающей стадии их разработки и эксплуатации ПХГ», Ставрополь: СевКавГТУ, **2005**. – С.52-58.
53. Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т. Влияние отходов целлюлозосодержащего сырья на физико-химические и механические свойства ионообменных композиционных материалов // *Kimyo va kimyo texnologiyasi*, **2003**. - №3-4. – С.30-33.
54. Чохонелидзе А.Н., Луцик В.Н. и др. Оптимизация режима регенерации катионита при обессоливании воды// Сб. трудов XV Международной конференции «Математические методы в технике и технологиях» ММТТ-15. Том 5., Тамбов,**2002**. – С.7-8.
55. Галикеев А.Р. Использование твердых продуктов термокаталитического пиролиза в химической подготовке котловой воды // Тез.докл.

- Всероссийской конф. «Проблемы повышения газонефтеотдачи месторождений на завершающей стадии их разработки и эксплуатации ПХГ», Ставрополь: СевКавГТУ, **2005**. – С.86-90.
56. Фрумина Н.С., Кручкова Е.С., Муштакова С.П.. Аналитическая химия кальция. М.: Наука, 1974. - 252с.
 57. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. М.: Наука 1990. - 279с.
 58. Пешкова В.М. Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. М.: Наука, 1966. - 205с.
 59. Щербаков А.А. Фурфурол.-К: Гостехиздат, 1962.-240 с.
 60. Назирова Р.А. Разработка методов получения исследование и применение ионообменных материалов на основе фурановых соединений: Дисс. док.техн. наук. – Ташкент, 1995. – 48 с.
 61. Гриссбах Ф. Теория и практика ионного обмена. – М.: ИЛ, 1963. - 499с.
 62. К.Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. - М.: Мир, 1965. – 216с.
 63. Рахимова Л.С., Абдудалипова Н.М., Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Поликонденсационные катиониты, содержащие ароматические ядра и гетероциклические циклы // Композиционные материалы, 2012.- №3. - С.55-58
 64. Гельферих Ф. Иониты.- М.: ИЛ, 1962.- 490 с.
 65. Рахимова Х.Х., Аъзамов А.А., Турсунов Т.Т. Меҳнатни муҳофаза қилиш. Т.: Ўзбекистон, 2003.
 66. Қудратов О. ва бошқ. Ҳаёт фаолияти ҳавфсизлиги. Т. 2009.

Приложение