

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

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

*На правах рукописи
УДК 661.183.12*

ЗАЙНИТДИНОВА БАРНО ЗУХРИТДИНОВНА

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ
КАРБОКСИЛЬНОГО ИОНООБМЕННОГО ПОЛИМЕРА
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО ТИПА**

**05.17.06 – Технология и переработка пластических масс
и стеклопластиков**

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

ТАШКЕНТ – 2011

Работа выполнена на кафедре «Промышленная экология» Ташкентского химико-технологического института

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Турсунов Тулкун Турсунович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Таджиходжаев Зокирхужа Абдусаттарович

кандидат технических наук, доцент
Адилов Равшан Иркинович

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан

Защита диссертации состоится «___» _____ 2011 г. в ____ часов на заседании специализированного совета Д 067.24.02 при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: г.Ташкент, 100011, ул. А.Навои 32.

Е-mail: txti_info@mail.ru, тел: 244-79-22, факс: (99871) 244-79-17

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ташкентского химико-технологического института.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направить по адресу: 100011, г.Ташкент, ул. А.Навои 32, ТашХТИ, ученому секретарю специализированного совета Д.067.24.02.

Автореферат разослан «___» _____ 2011 г.

**Ученый секретарь объединенного
специализированного совета
доктор технических наук**

А.С.Ибадуллаев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. Современное развитие науки и техники требует создания ионообменных полимеров, обладающих высокими показателями эксплуатационных свойств, а также разработки научных основ управления свойствами природных и синтетических полимеров используемых в качестве основного сырья при синтезе ионитов. Необходимость исследований в области создания ионообменных полимеров обусловлена решением многих технических задач, а также расширением сырьевой базы для их получения. Однако, несмотря на достигнутые успехи в области синтеза ионитов многие из них, особенно, поликонденсационного типа не удовлетворяют задачи и требования, таких отраслей промышленности, как водоподготовка, гидрометаллургия и др., по доступности, эффективности и избирательности действия, что вызывает необходимость поиска получения новых ионообменных полимеров. Проблемы получения новых ионитов на основе отходов промышленности и регулирование их свойств, в частности, при очистке различных вод, должны обеспечить повышение технико-экономических показателей, условий работы соответствующих отраслей промышленности и имеет экономическое, экологическое и социальное значение. В свете сказанного, исследования по утилизации производственных отходов, получение новых ионообменных полимеров на их основе, с дальнейшим использованием их в процессах очистки производственных и сточных вод является главной задачей для организации безотходных технологических процессов. В этом плане большую актуальность представляет использование в качестве основного мономера при синтезе ионитов продукта гидролизной промышленности-фурфурола. Исходя из вышеизложенного, синтез новых ионообменных полимеров на основе вторичного сырья- фурфурола, исследование сорбционных и эксплуатационных свойств их, а также изыскание конкретных объектов практического и эффективного использования для очистки производственных и сбросных вод различных химических производств, в том числе, гидрометаллургических, представляет большой научно-технический и практический интерес.

Степень изученности проблемы. Синтезирован, ранее не описанный в литературе, карбоксильный катионит с применением химических методов анализа (алкалометрическое титрование, элементный анализ и др.) в сочетании с физико-химическими методами анализа (полярография, потенциометрия, фотоколориметрия, инфракрасная (ИК)-спектрометрия и др.) подробно изучен способ получения катионита, исследованы его эксплуатационные свойства и установлены оптимальные условия его получения.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Данная работа является одним из разделов научно-исследовательской работы кафедры «Промышленная экология» - Очистка сточных, производственных и сбросных вод от сопутствующих и мешающих ионов некоторых металлов методом ионообменной хроматографии.

Цель исследования: Получение, изучение свойств и применение карбоксильного катионита.

Задачи исследования:

- совместной поликонденсацией акриловой кислоты с фурфуролом в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса получение монофункционального карбоксильного катионита;
- выявление влияния температуры реакции, соотношения исходных веществ, концентрации катализатора и др. на свойства синтезированного катионита;
- выявление оптимальных условий синтеза карбоксильного катионита;
- исследование сорбционных и основных физико-химических свойств: обменная емкость, монофункциональность, степень диссоциации функциональных групп, сорбция ионов меди, никеля, кальция, магния, уранила и др., механическая прочность и термостойкость;
- изыскание и оценка возможности практического применения синтезированного катионита на конкретных объектах.

Объект и предмет исследования. Синтезирован карбоксильный катионит путем поликонденсации акриловой кислоты и фурфурола, обладающий высокими показателями свойств: достаточно высокая обменная емкость к ионам натрия, кальция, магния, меди, никеля, уранила и др. при высоких показателях термо-химостойкости и механической прочности.

Использование синтезированного катионита в процессах очистки производственных и сбросных вод гидрометаллургических производств и в водоподготовке в процессах умягчения технических и бытовых вод.

Методы исследования: Химические методы анализа – элементный анализ, трилометрия, йодометрия, алкалометрическое титрование, физико-химические методы – фотоэлектроколориметрия, ИК-спектрометрия, потенциометрическое титрование, рН-метрия, полярография, термогравиметрия, нефелометрия и др.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Синтез и исследование нового монофункционального карбоксильного катионита;
- влияние различных факторов (температуры реакции, концентрации катализатора и исходных веществ и др.) на свойства синтезированного катионита;
- подробное изучение сорбционных и физико-химических свойств полученного катионита с целью изыскания конкретных объектов его практического применения в некоторых областях различных производств.

Личный вклад автора состоит в непосредственном синтезе нового карбоксильного катионита поликонденсационного типа, в проведении

лабораторных экспериментов по определению основных физико-химических и сорбционных свойств, анализе и обобщении результатов, в разработке предполагаемой технологической схемы получения карбоксильного катионита.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- предложены научные основы синтеза нового, ранее неопisanного в литературе, карбоксильного катионита путем использования в качестве основного мономера для его получения фурфурола;
- проведено комплексное исследование химических закономерностей получения карбоксильного катионита в зависимости от температуры реакции, концентрации катализатора и исходных веществ и др.;
- установлены оптимальные условия получения катионита: используя химические методы анализа в сочетании с физико-химическими методами анализа (ИК-спектрометрия, потенциометрия, фотоколориметрия, термогравиметрия, хроматография и др.);
- установлено, что полученный катионит, слабокислотный, монофункциональный, содержит только карбоксильные группы, исследованы сорбционные, селективные и физико-химические свойства синтезированного катионита;
- показано, что синтезированный карбоксильный катионит отличается достаточно высокой обменной емкостью как в статических, так и в динамических процессах сорбции ионов некоторых щелочных, редкоземельных и цветных металлов, термо-химостойкостью и механической прочностью.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Полученные данные по исследованию и изучению свойств карбоксильного катионита свидетельствуют о существенной практической значимости синтезированного катионита, который может быть использован в различных процессах поглощения ионов кальция, магния, меди, никеля, уранила из производственных и сбросных вод многих химических и гидрометаллургических производств, а также в процессах умягчения технических и бытовых вод нашей республики. Результаты лабораторных исследований по синтезу карбоксильного катионита позволили разработать технологическую схему синтеза катионита и на его основе технологический регламент получения катионита.

Реализация результатов. Выпущена опытная партия данного карбоксильного катионита в технологической лаборатории Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан. Полученная опытная партия была отдана для испытания в процессах умягчения воды на Кунградском содовом заводе, на экспериментальном заводе «Бектемир-спирт» и Алмалыкском горно-металлургическом комбинате.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих

конференциях: научно-практическая и техническая конференция студентов Ташкентского химико-технологического института (Ташкент, 1997 г.), научно-практическая и техническая конференция профессорско-преподавательского состава, аспирантов и научных сотрудников Ташкентского химико-технологического института (Ташкент, 1998 г.), Республиканская научно-техническая конференция посвященная 70-летию академика А.Г.Ганиева (Термез, 2002 г.), республиканская научно-техническая конференция «Технологии переработки местного сырья и продуктов» (Ташкент, 2009 г.), республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений» (Бухара, 2010 г.), международная научно-техническая конференция «Современная техника и технология горно-металлургической отрасли и пути их развития» (Навай, 2010 г.), республиканская научно-техническая конференция «Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефтегазовой, и пищевой промышленности» (Ташкент-Кунград, 2010 г.), научно-техническая конференция «Гармонично развитое поколение – основа развития науки» (Ташкент, 2010 г.), «Умидли кимёгарлар-2011» XX-научно-техническая конференция молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата (Ташкент, 2011 г.), работа обсуждалась на семинаре при Специализированном Совете Д.067.24.02 при Ташкентском химико-технологическом институте.

Опубликованность результатов. По теме диссертационной работы опубликовано 12 статей, из них 3 научные статьи и 9 тезисов доклада.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 110 страницах компьютерного текста содержит 15 рисунков и 11 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературных источников, экспериментальной части, результатов исследований и их обсуждения, выводов и списка цитированной литературы из 161 библиографических названий и приложений.

Выражаю глубокую благодарность и признательность доц. Муталову Ш.А. за оказанную мне помощь в проведении экспериментов и оформлений диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении приводится краткий обзор существующих работ, обоснована актуальность работы, сформулирована цель работы, определены научная новизна и практическая ценность работы, дана краткая аннотация работы по главам.

В первой главе дается практический анализ опубликованных за последние 20 лет работ по синтезу и исследованию карбоксильных катионитов полимеризационного и поликонденсационного типов, а также показаны и обсуждены результаты научных работ по использованию фурфурола в качестве сшивающего агента при синтезе ионообменных материалов.

Вторая глава диссертации посвящена методикам синтеза и методам изучения основных свойств полученного катионита. В ней также приведены основные характеристики используемых исходных веществ.

Третья глава диссертационной работы посвящена результатам и обсуждению закономерностей образования карбоксильного катионита путем поликонденсации фурфурола с акриловой кислотой, а также изложены исследования сорбционных, избирательных и эксплуатационных свойств полученного ионообменника: статическая и динамическая обменная емкость, степень диссоциации ионогенных групп в зависимости от pH среды с использованием потенциометрического титрования, устойчивость катионита в воде и на воздухе с применением термогравиметрического метода анализа, а также сорбционная и избирательная способность к ионам меди, никеля, уранила с применением фотоколориметрического метода и др. методов анализа.

Исследование закономерностей образования поликонденсационного карбоксильного катионита на основе акриловой кислоты и фурфурола

Представлялось целесообразным установить оптимальные условия синтеза катионита с помощью кинетических исследований, было изучено влияние температуры, концентрации катализатора и соотношения акриловой кислоты и фурфурола на процесс поликонденсации.

Для выявления влияния температуры реакции на процесс поликонденсации акриловой кислоты с фурфуролом, реакцию проводили при температуре 60, 70, 80 °C. Мольное соотношение акриловой кислоты к фурфуролу было 1:1, количество катализатора $ZnCl_2$ соответственно 0,05 молей на 1 моль фурфурола.

На рис. 1 представлена зависимость степени превращения полимера от продолжительности реакции при различных температурах.

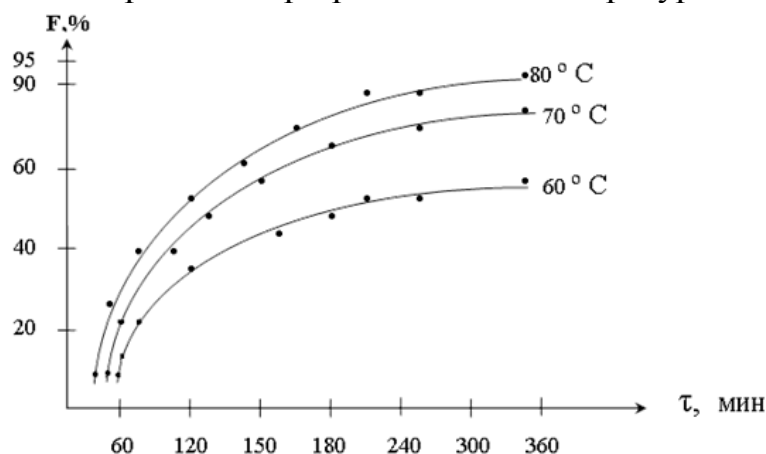


Рис. 1. Зависимость степени превращения (F) поликонденсации акриловой кислоты с фурфуролом от продолжительности реакции при различных температурах

На основании полученных данных был определен характер логарифмической зависимости изменения концентрации реагирующих

веществ по времени при различных температурах. Для расчета принимались результаты степени превращения до 20 % (рис. 2). Линейный характер зависимости, представленный на рис.2 свидетельствует о том, что реакция поликонденсации акриловой кислоты с фурфуролом протекает как реакция второго порядка. Из значений констант скоростей реакции поликонденсации при различных температурах и графической зависимости $\lg K$ от $1/T$ и по уравнению Аррениуса была определена энергия активизации реакции поликонденсации акриловой кислоты с фурфуролом, которая соответствовала 12,8 ккал/моль.

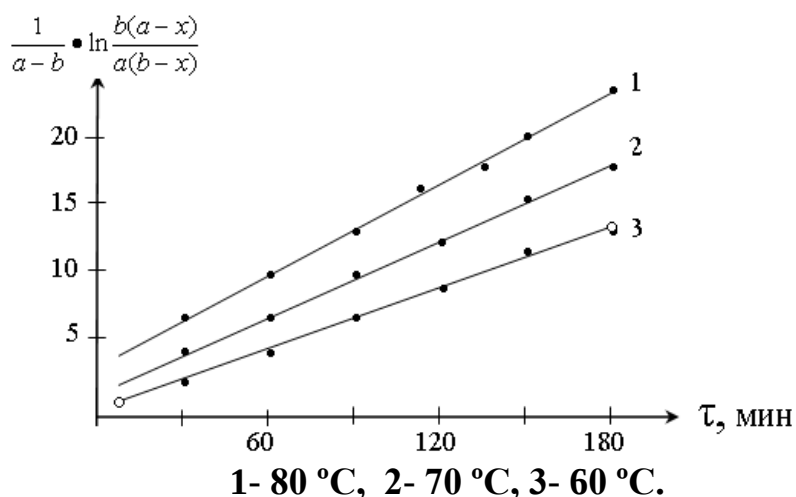


Рис.2. Изменение логарифма концентрации реагирующих веществ во времени в зависимости от температуры

Было также изучено влияние температуры реакции на продолжительность реакции и на свойства полученного катионита (табл.1) Из данных таблицы 1 видно, что катионит с хорошими показателями свойств получен при температуре $t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таблица 1

Влияние температуры реакции на свойства полученного катионита

Температура реакции, $^{\circ}\text{C}$	Время течения реакции, час	Удельный объем ионита, мл/г	СОЕ по 0,1 н. раствору NaOH, мг-экв/г
60	6	2,7	5,5
70	5	2,8	5,7
80	3	3,8	6,5
90	2-3	2,78	5,6

Поликонденсацию акриловой кислоты с фурфуролом проводили в присутствии катализатора ZnCl_2 с концентрацией 0,025; 0,05; 0,075 молей на моль фурфурола. Реакцию проводили при температуре $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и мольные соотношения акриловой кислоты к фурфуролу было 1:1. Выявлено, что увеличение концентрации катализатора ускоряет процесс

поликонденсации. Линейный характер зависимости $\frac{1}{a-b} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} - \tau$ имеет прямолинейный характер при степени превращения полимера до 20 %.

Фурфурол при взаимодействии с акриловой кислоты является не только конденсирующим агентом, но и мостиобразователем, поэтому, от его концентрации зависят сорбционные и физико-химические свойства полученных катионитов. Меняя соотношения фурфурола к акриловой кислоте были получены катиониты с различными свойствами (табл.2, рис.3)

Таблица 2

Влияние соотношения исходных веществ на свойства полученного катионита

Показатели	Мольное соотношение акриловой кислоты к фурфуролу		
	1:1	1:2	1:2,5
Насыпной вес, г/мл	0,58	0,55	0,51
Удельный объем набухшего катионита, мл/г	3,8	3,4	2,6
Статическая обменная емкость (СОЕ) по 0,1 н раствору едкого натрия, мг-экв/г	5,8-6,5	4,75-5,5	4,1-4,2
СОЕ по 0,1 н. раствору хлористого кальция, мг-экв/г	3,5-4,2	2,6-2,8	2,2-2,4
СОЕ по 0,1 н. раствору магния хлорида, мг-экв/г	3,0-3,2	2,8	2,4
СОЕ по CuSO_4 , ($C_{\text{исх}} = 1$ г/л)	2,2-2,4	0,8-1,1	0,4-0,65
СОЕ по NiSO_4 ($C_{\text{исх}} = 1$ г/л)	1,8-2,2	2,0-2,2	1,2-2,0
Механическая прочность, %	85-90	90-95	95-100

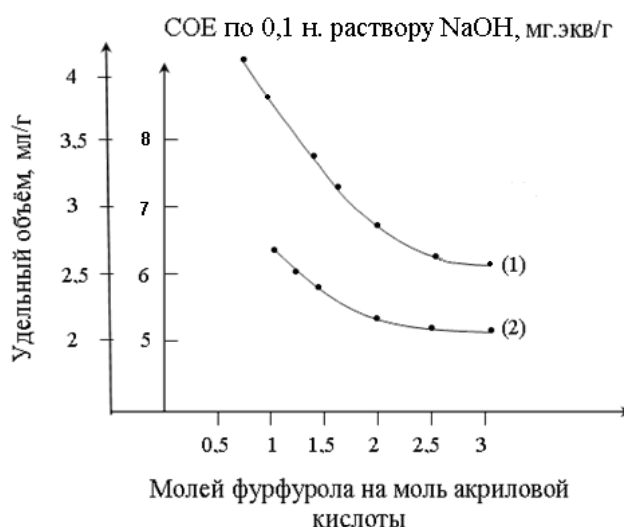


Рис. 3. Влияние мольного отношения фурфурола к акриловой кислоте на удельный объем ионита (1) и обменную емкость по 0,1 н. раствору NaOH (2)

Из рис. 3 и таблицы 2 видно, что статическая обменная емкость и удельный объем катионита увеличиваются с уменьшением количества фурфурола в реакционной смеси. Увеличение концентрации фурфурола приводит к повышению числа поперечных связей, вследствие чего повышается механическая прочность, но уменьшается обменная емкость. На основании проведенных исследований за оптимальное соотношение в молях акриловая кислота к фурфуролу приняли 1:1, температура - 80°C, количество катализатора 0,05 молей на моль фурфурола, что обеспечивает достаточно хорошие показатели сорбционных и физико-механических свойств.

Структура полученного катионита

Ввиду того, что полученный катионит имеет сложную трехмерную структуру при изучении его структуры наряду с химическими методами анализа были использованы физико-химические методы анализа (потенциометрия, ИК-спектроскопия, термогравиметрия, фотоколориметрия и др.). Для установления функциональности и степени диссоциации ионогенных групп полученного катионита была снята кривая потенциометрического титрования, которая характеризуется монотонно ниспадающей кривой, указывающей, что катионит является слабокислотным, диссоциирующим, в основном, в щелочной среде (рис.4).

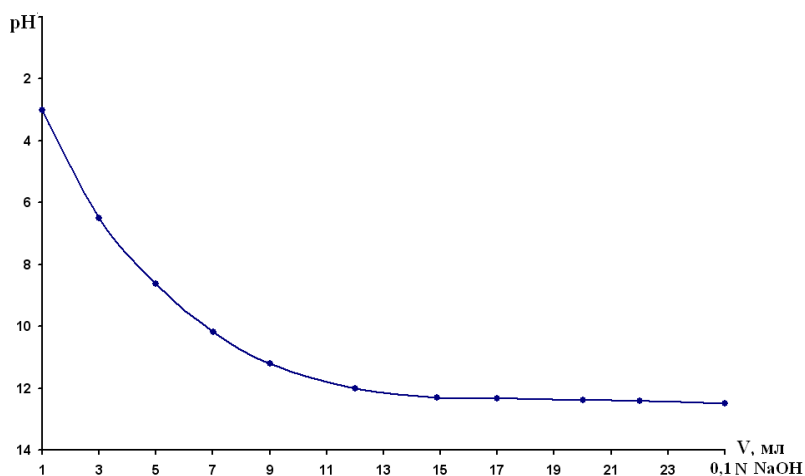
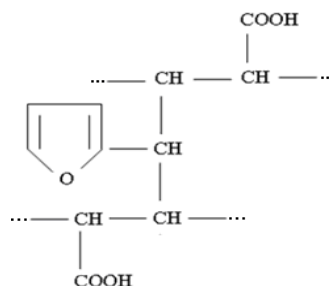


Рис. 4. Кривая потенциометрического титрования полученного катионита

Наличие ионогенных групп исследовали также с помощью ИК-спектроскопического исследования катионита. Присутствие карбоксильной группы характеризуется интенсивной полосой поглощения в области 3400 см^{-1} и слабой полосой в области $3200\text{--}2600\text{ см}^{-1}$. Отсутствие полос поглощения в области $2400\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об отсутствии гидроксильных групп в структуре катионита.

На основании полученных экспериментальных и анализа литературных данных предполагаемую структуру полученного катионита можно представить следующим образом:



Физико-химические и сорбционные свойства полученного катионита

Обменная емкость. Одним из основных химических свойств ионитов важное практическое значение имеет ионообменная способность, которая характеризует иониты с целью оценки их эксплуатационных свойств. Величина ее, в основном зависит от количества ионогенных групп и степени их диссоциации, pH среды, природы и концентрации обмениваемых ионов. Теоретическую обменную емкость полученного катионита рассчитывали по формуле:

$$E_{\text{теор}} = \frac{1000}{a}, \text{ мг-экв/г}$$

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

a – молекулярная масса элементарного звена полученного катионита.

Известно, что карбоксильные катиониты обладают относительно слабыми кислыми свойствами и в растворах с pH=3 и ниже находятся в недиссоциированном состоянии. Этим и объясняется отсутствие ионообменной емкости по водным растворам нейтральных солей полученного катионита. По мере уменьшения pH раствора степень диссоциации карбоксильных групп растет, вследствие чего увеличивается обменная емкость катионита. Принимая во внимание, что ионообменные процессы в промышленности проводятся, в основном, в динамических условиях, была также определена динамическая емкость катионита путем пропускания 0,1 н раствора NaOH через слой 100 мл набухшего ионита (табл. 3).

Таблица 3

Обменная емкость полученного катионита

Ионит	Рассчи- танная теор. обменная емкость мг-кв/г	Статичес- кая обменная ёмкость по 0,1н. раствору NaOH мг-экв/г	Динамическая обменная ёмкость мг-экв/г		Удельный объем набухшего ионита мл/гр	
			по 0,1 н. раствору NaOH			
			до проскока	полная	Н- форма	Na- форма
Получен- ный катионит	5,8	5,8-6,5	1100	1480	3,6- 3,8	5-5,5

Основные свойства полученного катионита в оптимальных условиях представлены в таблице 4, где для сравнения приведены свойства поликонденсационного катионита на основе салициловой кислоты и фурфурола и полимеризационного катионита КБ-4, полученного на основе дивинилбензола (ДВБ) и метакриловой кислоты.

Таблица 4

Основные свойства катионитов

№	Свойства ионитов	Катионит на основе:		
		акриловой кислоты и фурфурола	салициловой кислоты и фурфурола	ДВБ и метакриловой кислоты, КБ-4
1.	Насыпной вес, г/мл	0,58	0,75	0,58-0,55
2.	Удельный объем набухшего в воде ионита, мл/г			
	Н – форма	3,6-3,8	2,5	2,5-2,3
	Na – форма	5,0-5,5	3,5-4,0	4,0-4,2
3.	Ионогенные группы	COOH	COOH, OH	COOH
4.	Статическая обменная емкость (COE) по 0,1 н. раствору NaOH, мг-экв/г	5,8-6,5	4,6-6,7	4,5-5,0
5.	COE по 0,1 н. раствору MgCl ₂			
	Н – форма, мг-экв/г	3,2-3,0	2,8	2,8-3,0
	Na – форма, мг-экв/г	4,5-5,0	3,8-4,0	4,2-4,5
6.	COE по 0,1 н. раствору CaCl ₂			
	Н-форма, мг-экв/г	3,5-4,2		3,2-4,0
	Na-форма, мг-экв/г	6,0-6,5		6,2-6,6
7.	COE по CuSO ₄ , (C _{исх} = 1 г/л)	2,8-3,0	1,62	2,1-1,8
8.	COE по NiSO ₄ (C _{исх} = 1 г/л)	2,6-2,8	1,08	2,6-3,0
9.	Механическая прочность %	95-98	96-98	96-98

Исследование термической устойчивости синтезированного ионита

Всестороннее изучение термической устойчивости ионитов имеет важное практическое значение, так как позволяет определить допустимые пределы температур, а также рекомендовать ионообменные полимеры для работы при повышенных температурах. Термостойкость полученного ионита исследовали на воздухе, в воде, в водных растворах щелочей и кислот, а также методом дифференциально-термического анализа. Термическую устойчивость определяли по изменению обменной емкости, набухаемости, потери веса катионита, окисляемости фильтрата.

Термическая устойчивость катионита в воде. Образцы катионита подвергалась термообработке в водной среде при температуре кипения воды в течении определенного времени. Мерой термической неустойчивости катионита служила величина относительной потери

емкости, рассчитанная по результатам алкалометрического титрования смолы.

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

где E_0 - обменная емкость катионита до нагревания.

E - обменная емкость катионита после нагревания.

Обменная емкость катионита на основе акриловой кислоты и фурфурола в результате термообработки в течение 30 часов не меняет своего значения, а дальнейшее нагревание в воде снижает величину обменной емкости незначительно (100 часов – потеря емкости $\approx 1\%$) и по своей устойчивости к высокой температуре не уступает катиониту на основе салициловой кислоты и фурфурола.

Термическая устойчивость катионита на воздухе. Термическую устойчивость на воздухе карбоксильного катионита исследовали при 150° и 180°C . Для сравнительных данных использовали также карбоксильный катионит на основе салициловой кислоты и фурфурола и сульфокатионит на основе пара-толуолсульфокислоты и фурфурола.

Обменная емкость испытуемого катионита не меняется при температуре 150°C в течение длительного воздействия (24 часа), а незначительные потери веса связаны с выделением сорбированной воды. Заметное изменение свойств синтезированных катионитов наблюдается при температуре 180°C .

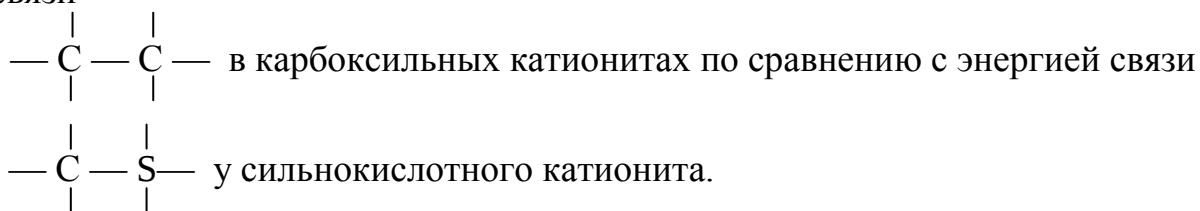
В таблице 5 приводятся данные, характеризующие влияние высокой температуры на изменение обменной емкости и набухаемости испытуемых катионитов.

Таблица 5

Зависимость свойств катионитов от длительности термообработки на воздухе при температуре 180°C

№	Тип катионита	Обменная емкость ионитов по 0,1н. раствору NaOH, мг-экв/г	Удельный объем набухшего катионита, мл/г	Относительная потеря емкости Р, % изменение удельного объема набухшего катионита –Н, %					
				6 часов		12 часов		24 часов	
				Р	Н	Р	Н	Р	Н
1.	Катионит на основе фурфурола и акриловой кислоты	5,8	3,8	0	0,8	0,9	1,2	4,6	1,8
2.	Катионит на основе фурфурола и салициловой кислоты	5,8	2,7	0	1,3	1,1	2,3	12,0	3,5
3.	Катионит на основе фурфурола и п-толуолсульфокислоты	2,9	3,0	1,7	1,9	2,0	2,8	17,8	6,5

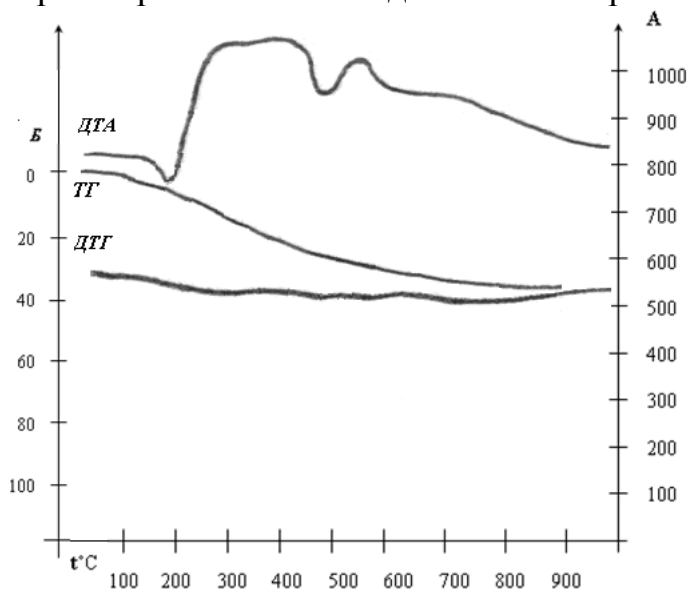
Из данных таблицы 5 видно, что карбоксильные катиониты более термостойки, чем сульфокатионит. Это обусловлено высокой энергией связи



Термическую устойчивость полученного катионита на воздухе исследовали также термогравиметрическим методом анализа. Воздушно-сухие образцы синтезированного катионита подвергались дифференциально-термическому анализу на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей.

На рис.5 представлены дифференциально-термические кривая исследуемого катионита. Кривые нагревания характеризуется двумя эндотермическими пиками. Первый эндотермический эффект можно отнести к обезвоживанию ионита который имеет место при 100°C–140°C.

Отщепление функциональных групп катионита начинается при температурах порядка от 280°C до 450° которому соответствует второй эндотермический пик. Каркас катионита устойчив к действию температур. При нагреве катионита до 800°C потери в весе достигают 30-40%.



А – Температура, °С, Б – Потери веса, %

Рис.5. Кривая дифференциально-термического анализа полученного карбоксильного катионита

Химическая устойчивость.

Химическая устойчивость ионитов является одним из важных показателей при оценке их физико-химических свойств и имеет практическое значение, так как дает возможность заранее определить области применения ионитов, условия их эксплуатации и хранения. Химическая устойчивость исследуемого катионита определяли по изменению обменной емкости после воздействия 5 н. растворов серной кислоты, едкого натрия и 10 %-ного раствора перекиси водорода, а также

по окисляемости фильтратов после определения обменной емкости.

Как показало исследование химической устойчивости полученного карбоксильного катионита, величина обменной емкости катионита после обработки 5н. раствором H_2SO_4 сохраняла первоначальное значение, а

после обработки 5н. раствором NaOH потеря емкости составило 2,6%, потеря емкости по 10%-ному раствору H_2O_2 составила 4,2%. Окисляемость фильтрата после определения обменной емкости по 0,1н. раствору NaOH составила 4,3 мг- O_2 /г.

Механическая прочность. Изучение механической прочности полученного катионита проводили двумя способами. Первый способ заключается в том, что 10 грамм катионита с диаметром зерна $d_3=0.25$ см. помещали в колбу со 100 мл. дистиллированной воды, затем помещали колбу на вибрационный аппарат и встряхивали в течении 10 часов. Второй способ заключается в том, что 10 грамм катионита с диаметром зерна $d_3=0.25$ см подвергали чередованию процессами сорбции и элюирования (десорбции) и регенерации. Эти процессы чередовали 20 раз. В обоих случаях сравнительную оценку механической прочности производили сопоставлением гранулометрического состава до и после испытания. Гранулометрическую стойкость оценивали в процентах после отсеивания измельченной фракции.

Полученные данные свидетельствуют, о высоких механических показаниях синтезированного катионита.

Исследование сорбции ионов некоторых металлов полученным катионитом

Среди известных ионообменных полимеров особое внимание заслуживают карбоксильные катиониты из-за возможности использовать их в процессах избирательной сорбции. Особенностью этих ионитов является ярко выраженная зависимость ионообменных свойств от pH среды и валентности обменивающихся ионов.

На полученном карбоксильном катионите были исследованы сорбционные свойства ионов некоторых металлов в зависимости от ионной формы катионита (табл. 6).

Таблица 6

Сорбция ионов тяжелых металлов карбоксильным катионитом

№.	Исходная концентрация исследуемых ионов, $C_{исх}=1$ г/л	Н-форма, СОЕ-мг-экв/г	Na-форма, СОЕ-мг-экв/г
1.	Магний хлорид	3,0 – 3,2	4,5 – 5,0
2.	Хлорид кальция	3,5 – 4,2	6,0 – 6,5
3.	Никель серноокислый	1,8 – 2,1	2,2 – 2,5
4.	Сульфат меди	2,2 – 2,5	3,2 – 3,6

Из данных таблицы 6 видно, что используемый катионит в Na-форме обладает большей сорбируемостью к исследуемым ионам, чем в Н-форме, что согласуется с литературными данными.

В таблице 4 представлены основные свойства полученного катионита. Из данных таблиц 4 и 6 видно, что полученный катионит обладает достаточно хорошими показателями сорбционных свойств по ионам меди, никеля, кальция и магния. С этой точки зрения, представлял интерес исследование сорбции этих ионов полученным катионитом в зависимости от pH среды и ионной формы ионита. На катионите в H- и Na- формах, исследовали сорбцию ионов магния, кальция, меди и никеля с исходной концентрацией этих ионов 1г/л. В таблице 7 приведены результаты сорбции ионов кальция, магния, меди и никеля в зависимости от pH среды.

Таблица 7

Сорбция ионов некоторых металлов катионитом в зависимости pH среды. ($C_{исх}=1\text{г/л}$)

Ионы металлов		Сорбировано	
		pH=5,6	pH=11
Кальций	Na-форма	3,5-4,0	6,0-6,5
	H-форма	3,0-3,5	3,8-4,2
Магний	Na-форма	2,6-2,8	4,5-4,8
	H-форма	1,4-1,6	2,1-2,2
Медь	Na-форма	3,2-3,6	4,0-4,5
	H-форма	2,2-2,5	2,5-3,0
Никель	Na-форма	2,5-2,8	3,5-4,0
	H-форма	1,6-1,8	3,0-2,8

Из данных таблицы 7 видно, что полученный катионит достаточно хорошо сорбирует ионы исследуемых металлов в Na-форме и слабокислых и щелочных растворов. Как видно из таблицы 7 достаточно хорошие показания дают значения величины сорбции по ионам меди. С этой точки зрения нами были изучены влияние pH среды на сорбцию ионов меди.

Таблица 8

Влияние pH среды и формы катионита на сорбцию ионов меди

Форма катионита	Сорбция ионов меди, мг-экв/г ($C_{исх} \text{ CuSO}_4 = 1\text{г/л}$)			K _{расп} , мг-экв/г.	
	pH=5,5	pH=9	pH=11	pH=5,5	pH=9
H-форма	2,2	2,4	3,0	116	175
Na-форма	3,3	3,6	4,5	400	450

Из данных приведенных в таблице 8 видно, что с увеличением pH раствора увеличивается величина сорбционной способности катионита с 3,3 до 4,5 мг-экв/г и селективность, о чем свидетельствует значение величины коэффициента распределения ($K_{расп}$).

Кроме статической обменной емкости, нами также была исследована сорбция ионов меди в динамических условиях, в зависимости от ионной формы катионита, скорости потока и др. Сорбция ионов меди при одной и той же скорости потока в Na-форме больше чем в H-форме, 170,6 мг/г и 148 мг/г соответственно. Десорбцию поглощенных ионов меди проводили пропусканием через слой ионита, поглощенного ионы меди двунормальный раствор серной кислоты. Десорбции ионов меди составил 92 %.

Данные по исследованию сорбции ионов Mg, Ca, Cu, Ni, свидетельствуют о возможности использования его в процессах сорбции ионов этих металлов из различных вод.

Сорбция ионов уранила на полученном катионите. На полученном катионите в H и Na-формах исследовали сорбцию ионов уранила, из раствора $UO_2(CH_3COO)_2$ в статических условиях. Величина сорбции ионов уранила на катионите составила в H-форме 150 – 200 мг/г, а в Na-форме 350 – 395 мг/г. Было изучено влияние pH среды на сорбцию ионов уранила катионитом в H и Na – формах.

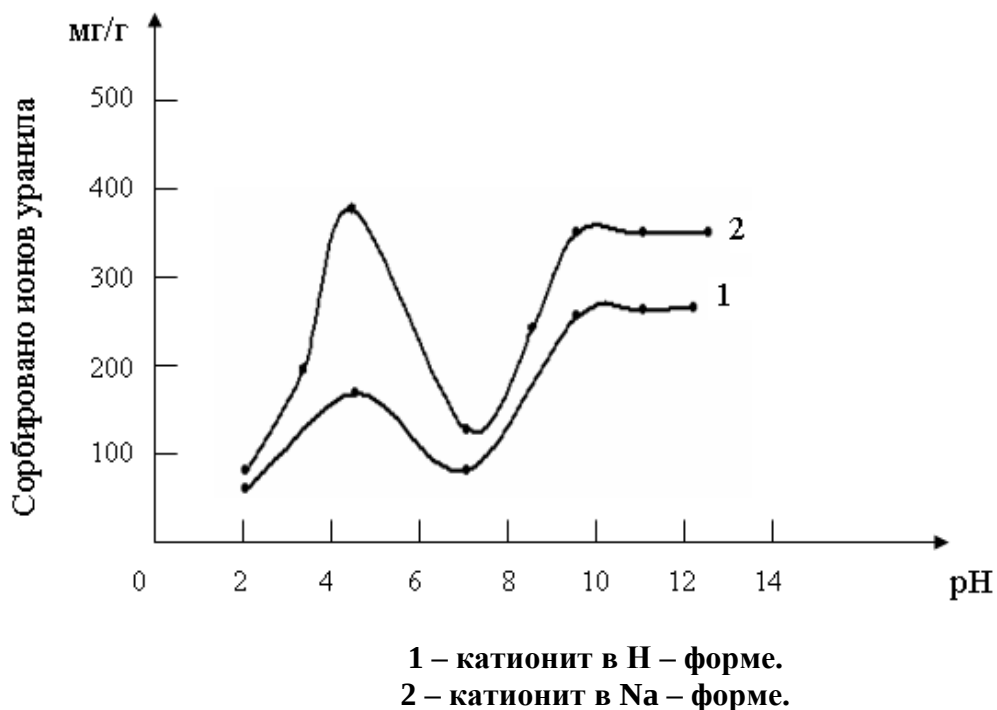


Рис. 6. Влияние pH – раствора на сорбцию ионов уранила полученным катионитом из 0,1 н. Раствора $UO_2(CH_3COO)_2$

Из рис. 6 видно, что катионит в Na – форме достаточно хорошо сорбирует ионы уранила в исследуемом интервале pH, тогда как в

Н – форме уранил-ион сорбируется в основном, из щелочных растворов. Максимальная сорбция уранил-иона в Na – форме доходит до 395 мг./г. при pH=4,75. Десорбцию ионов уранила проводили 1 н. раствором соды. При этом, процент элюирования ионов уранила составил 95 %. Полученные, предварительные данные по сорбции ионов уранила говорят о возможности использования синтезированного катионита в процессах извлечения ионов уранила из различных вод.

Применение полученного карбоксильного катионита в процессах умягчения некоторых вод

Одним из самых доступных и экономически эффективных способов умягчения различных вод является метод ионообменной хроматографии. Известно, что во многих регионах нашей республики используемая вода (питьевая и бытовая) имеет достаточно высокую жесткость (до 11-13 мг-экв/л).

Нами была сделана попытка умягчить некоторые воды с использованием полученного катионита. Результаты представлены в таблице 9.

Таблица 9

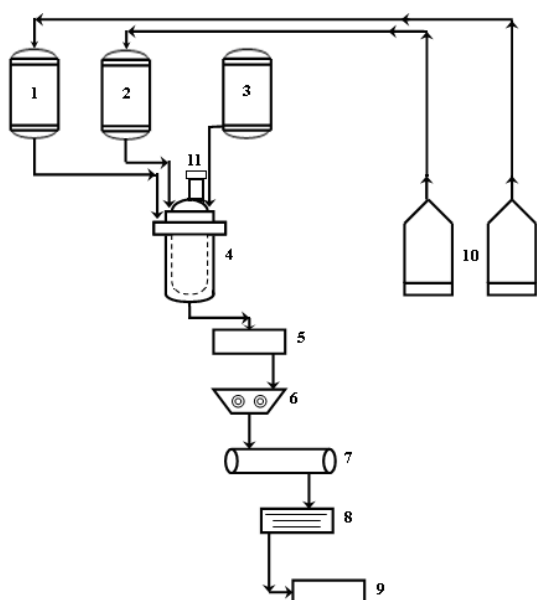
Применение катионита в процессах умягчения некоторых вод

№	Синтезированный катионит	Умягчение воды в котельном цехе Экспериментального завода «Бектемир-спирт»		Кашкадарьинская область Камашинский район		Навоинская область г.Навои седьмой микрорайон	
				Артезианская вода			
		Жесткость мг-экв/л					
		до	после	до	после	до	после
1.	в Н - форме	4,5	0,8	11,9	5,5	11,5	5,8
2.	в Na - форме	4,5	0,5	11,9	3,2	11,5	2,8

Из данных таблицы 9 видно, что полученный катионит в Na-форме может быть использован в процессах умягчения бытовых и технических вод.

Описание предполагаемого процесса получения карбоксильного катионита

Изучение сорбционных, физико-химических и механических свойств полученного катионита в лабораторных условиях позволили разработать предполагаемую технологическую схему и на основании этой схемы разработать технологический регламент получения карбоксильного катионита (рис. 7).



1. Мерник акриловой кислоты.
2. Мерник фурфурола.
3. Мерник катализатора ZnCl_2 .
4. Реактор, снабженный обратным холодильником и терморубашкой.
5. Камера отверждения.
6. Валовые дробилки.
7. Ленточные сушилки.
8. Вибрационные сита.
9. Склад готовой продукции.
10. Перегоночные аппараты для фурфурола и акриловой кислоты
11. Приёмник

Рис. 7. Технологическая схема получения катионита

Периодический процесс получения карбоксильного катионита на основе акриловой кислоты и фурфурола состоит из следующих операций: Перегонка фурфурола и акриловой кислоты, загрузка их в мерники и затем в реактор, в котором протекает реакция взаимодействия фурфурола и акриловой кислоты. Затем перевод образовавшегося геля в сушилку, сушка, грануляция полученного катионита. Акриловая кислота и фурфурол из мерников 1, 2 в определенном количестве подаются в реактор 4, снабженный обратным холодильником и водяной рубашкой для нагрева реакционной смеси. Катализатор хлористый цинк подается в реактор 4 из мерника 3. Затем температуру реакционной массы повышают до 80°C , продолжительность процесса образования катионита составляет 3 часа.

Образовавшаяся гелеобразная масса из реактора поступает в камеру отверждения 5, где отверждения при $t = 90\text{--}100^\circ\text{C}$. Отвержденная масса затем поступает в валовые дробилки 6. После дробилки масса поступает для дополнительной сушки на ленточные сушилки 7. Высушенный ионит поступает в бункер суши, затем на вибрационные сита 8, а оттуда в склад готовой продукции 9.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Поликонденсацией акриловой кислоты и фурфурола получен новый катионит с высокими показателями эксплуатационных свойств. Изучено влияние соотношения исходных веществ, температуры реакции поликонденсации на процесс образования катионита и его свойства. На основании проведенных исследований определены оптимальные условия синтеза ионита.

2. Применением химических методов анализа в сочетании с физико-химическими методами анализа (ИК-спектрометрия, потенциометрическое титрование, полярография, фотоколориметрия и др.), установлено, что полученный катионит монофункциональный, содержит только карбоксильные группы.
3. С применением химических методов анализа в сочетании с термогравиметрическим методом анализа установлено, что синтезированный катионит характеризуется повышенной термостойкостью на воздухе, в воде, и водных растворах кислот и щелочей и по своим свойствам не уступает полимеризационному карбоксильному катиониту КБ-4.
4. Исследованы сорбционные свойства полученного катионита к ионам кальция, магния, меди, никеля и уранила в зависимости от ионной формы ионита, pH среды и концентрации исследуемых ионов. Установлено, что полученный ионит обладает достаточно хорошими показателями сорбционных свойств в Na – форме в широком интервале pH среды. Так сорбция ионов меди составляет 3,5-4,0 мг-экв/г, а ионов уранила до 395 мг/г.
5. Исследована и показана возможность практического использования полученного катионита в процессах умягчения вод некоторых регионов нашей Республики с целью дальнейшего использования его в процессах умягчения бытовых и промышленных вод.
6. Лабораторные исследования эксплуатационных свойств полученного катионита, позволили разработать предполагаемую технологическую схему процесса получения карбоксильного катионита и на его основании технологический регламент получения катионита.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Зайнитдинова Б.З., Турсунов Т.Т. Исследование свойств карбоксильных катионитов // ТошКТИ талабаларининг илмий-назарий ва техникавий конференцияси. –Тошкент, 1997. 29 б.
2. Зайнитдинова Б.З., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Исследование сорбции тяжелых металлов карбоксильным катионитом на основе акриловых кислот // ТошКТИ профессор-ўқитувчилари, аспирантлари, илмий ходимларининг илмий-назарий ва техникавий конференцияси. – Тошкент, 1998. 43 б.
3. Зайнитдинова Б.З., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Карбоксильные катиониты селективные к ионам цветных металлов. //1-Республиканская научно-практическая Конференция посвященная 70-летию акад. А.Г. Ганиева. –Термез, 2002. – с. 165.
4. Зайнитдинова Б.З., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Муталов Ш.А. Исследование свойств карбоксильного катионита поликонденсационного типа. // Махаллий хом-ашёлар ва махсулотларни қайта ишлашнинг технологиялари. Республика Илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. –Тошкент, 2009. 22-23 б.

5. Зайнитдинова Б.З., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Исследование свойств карбоксильных катионитов на основе продуктов взаимодействия акриловой кислоты с фурфуролом // «Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений» Республиканская научно-практическая конференция. –Бухара, 2010. –с. 33-34.
6. Зайнитдинова Б.З., Туробжонов С.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Синтез и исследование карбоксильных катионитов на основе продуктов взаимодействия акриловой кислоты с фурфуролом. // «Современные техника и технология горно-металлургической отрасли и пути их развития» Международная научно-техническая конференция. –Навои, 2010. – с. 318-319.
7. Зайнитдинова Б.З., Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Исследование возможности применения карбоксильного катионита в процессах деминерализации сточных вод. // “Кимё, нефт-газ қайта ишлашнинг ва озиқ-овқат саноатларини инновацион технологияларини долзарб муаммолари” Республика илмий-техника анжуманининг мақолалар тўплами. –Тошкент-Қўнғирот, 2010. 218-219 б.
8. Зайнитдинова Б.З., Туробжонов С.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Муталов Ш.А. Карбоксильные катиониты поликонденсационного типа. // Композиционные материалы. –Ташкент, 2010. –№4. – с. 47- 49.
9. Туробжонов С.М., Зайнитдинова Б.З., Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Исследование кинетики реакции поликонденсации акриловой кислоты с фурфуролом. // Химия и химическая технология. –Ташкент, 2010. –№4. –с. 26-27.
10. Зайнитдинова Б.З., Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Применение нового карбоксильного катионита в процессах деминерализации сточных вод. // «Баркамол авлод илм-фан тараққиёти таянчи» илмий-техникавий конференцияси материаллари, –Тошкент, 2010. –с.48-49.
11. Зайнитдинова Б.З., Абдутаалипова Н.М, Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Ионообменные полимеры на основе вторичных материальных ресурсов // Всероссийский журнал научных публикаций. –Москва. Апрель, 2011. –с. 13-14.
12. Zaynitdinova B.Z., Yuldashev A.A. Yangi ion almashinuvchi polimerlarni olish va ularni tadqiq qilish. // «Умидли кимёгарлар-2011» ТКТИ ёш олимлари, магистратрантлар бакалавриат талабаларининг XX-илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами “. I том., –Тошкент, 2011. 78-79 б.

Р Е З Ю М Е

диссертации Зайнитдиновой Барно Зухритдиновны на тему **«Разработка метода получения и исследование карбоксильного ионообменного полимера поликонденсационного типа»** на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка пластических масс и стеклопластиков»

Ключевые слова: фурфурол, акриловая кислота, хлористый цинк, карбоксильный катионит, сорбция, десорбция, натрий, магний, кальций, медь, никель, уранил, жесткость воды, термо-химостойкость, набухаемость.

Объекты исследования: очистка производственных вод от ионов тяжелых металлов, деминерализация производственных вод в теплоэнергетике, в водоподготовке, а также умягчения жесткости воды в различных регионах нашей Республики с последующим использованием этих вод в быту.

Цель работы: Получение, изучение свойств и применение карбоксильного катионита:

Методы исследования: элементный анализ, трилометрия, йодометрия, алкалометрическое титрование, фотоэлектрокалориметрия, ИК-спектрометрия, потенциометрическое титрование, рН-метрия, полярография, термогравиметрия, нефелометрия и др.

Полученные результаты и их новизна: получен и исследован новый не описанный в литературе карбоксильный катионообменник путем поликонденсации акриловой кислоты с фурфуролом:

- использование в качестве мостикообразователя фурфурола обусловлено доступностью его в условиях нашей Республики и повышенной термо-химостойкостью полученного катионита.

Практическая значимость: разработан метод получения нового карбоксильного катионита, обладающего достаточно высокой обменной емкостью в Na-форме по отношению к ионам кальция, магния, меди, никеля, уранила и др. в широком интервале рН-среды, что дает возможность использовать его в процессах очистки производственных вод от ионов тяжелых металлов и в умягчении различных вод.

Степень внедрения и экономическая эффективность: результаты лабораторных исследований основных эксплуатационных свойств полученного катионита позволяет использовать его в теплоэнергетике, водоподготовке и во многих предприятиях в процессах умягчения различных вод не только при обычной, но и повышенной температуре, а также в процессе очистки производственных вод от ионов тяжелых металлов,.

Область применения: в водоподготовке и во всех предприятиях народного хозяйства нашей Республики, где требуется деминерализация различных вод и в очистке производственных вод от ионов меди, никеля, уранила и др..

Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Зайнитдинова Барно Зухритдиновнанинг 05.17.06 - “Пластик масса ва шишапластиклар технологияси ва уларни қайта ишлаш” ихтисослиги бўйича **“Поликонденсацион карбоксил ион алмашинувчи полимер олиш усулини ишлаб чиқиш ва уни тадқиқ қилиш”** мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч сўзлар: фурфурол, акрил кислота, рух хлорид, карбоксил катионит, сорбция, десорбция, натрий, магний, кальций, мис, никел, уранил, сувнинг қаттиқлиги, термо-кимёвий барқарорлик, бўкувчанлик.

Тадқиқот объектлари: оқова сувларни огир металл ионларидан тозалаш ва иссиқлик энергетикасида сувларни деминераллаштириш, қолаверса кейинчалик маиший хўжаликда ишлатиш мақсадида Республикамизнинг турли туманларидаги қаттиқ сувларни юмшатиш.

Ишнинг мақсади: карбоксил катионитни олиш, хоссаларини ўрганиш ва уни қўлланилиши.

Тадқиқот усули: кимёвий таҳлил усулларида – элементар анализ, трилонометрия, йодометрия, алкаиметрик титрлаш, физик-кимёвий усуллардан - фотоэлектрокалориметрия, ИҚ-спектрометрия ва потенциометрик титрлаш, рН-метрия, полярография, термогравиметрия.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: фурфурол билан акрил кислотасининг узаро поликонденсацияси асосида адабиётларда келтирилмаган, янги карбоксил гурухли катионит олинди ва тадқиқ қилинди:

- кўприк ҳосил қилувчи сифатида фурфуролни қўллаш, бир томондан, унинг бизнинг Республикамиз шароитида топиш мумкинлиги ва бошқа томондан, олинган катионитнинг термик ва кимёвий барқарорлиги юқори бўлиши билан шартланади;

Амалий аҳамияти: На-шаклда рН-муҳитининг кенг оралиқларида кальций, магний, никел, мис, уранил ва бошқа ионларга нисбатан юқори алмашинув сиғимларга эга бўлган янги карбоксил катионит олиш усули ишлаб чиқилди. Бу эса уни турли оқова сувларни огир металл ионларидан тозалаш ва сувларни юмшатиш жараёнларида қўллашга имкон беради.

Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: олинган катионитнинг асосий эксплуатацион хоссаларини ўрганиш бўйича олиб борилган тажриба тадқиқотлари натижалари уни оқова сувларни огир метал ионларидан тозалашда, иссиқлик энергетикасида, сувларни тайёрлашда, ва бошқа корхоналарда турли сувларни юмшатишда нафақат оддий, балки юқори ҳароратларда, ҳамда оқова сувларни огир металл ионларидан тозалашда қўллаш имконини беради.

Қўлланиш соҳаси: сувларни тайёрлаш ва турли сувларни деминераллаштириш эҳтиёжи бўлган Республикамиз халқ хўжалигининг барча корхоналарида ва оқова сувларни мис, никел ва уранил ионларидан тозалашда.

RESUME

Thesis of Zaynitdinova Barno Zukhritdinovna on the scientific degree competition of the doctor of philosophy (PhD) in technical science on specialty 05.17.06 – “Technology, processing of plastics and fibreglasses”, subject: “Development of a method of obtaining and researching of carboxylic ion-exchange polymer polycondensation type”

Key words: Furfural, acrylic acid, zinc chloride, carboxylic cation, sorption, desorption, sodium, magnesium, calcium, copper, nickel, uranium, water hardness, thermal and chemical stability, swelling capacity.

Subjects of research: Purification of water from heavy metal ions, demineralization water production in the heat energetics, in water treatment, as well as softening the water hardness in different regions of our Republic with the subsequent use of these waters in life.

Purpose of work: Production, study properties and application of carboxylic cation.

Research methods: Elemental analysis, trilonometriya, iodimetry, alkalometric titration photoelectrocalorimeter, infrared spectrometry, potentiometric titration, pH-metry, polarography, thermogravimetry, nephelometry, etc.

The achieved results and their novelty: Obtained and investigated a new not described in the literature carboxylic cation by polycondensation of acrylic acid and furfural polymer:

- Use as brige-formative furfural due to its availability in conditions of our Republic, and high thermo-chemical stability of obtained cation.

Practical value: Developed the method for obtaining a new carboxyl cation, which has a sufficiently high exchange capacity in the Na-form with respect to ions of calcium, magnesium, copper, nickel, uranium and others in a wide range of pH-environment, which makes it possible to use it during purification and removing heavy metal ions from industrial waters and in processes of softening various waters.

The degree of embed and economic efficiency: the results of laboratory studies of fundamental performance properties of the obtained cation can be used in heat-energetics, water-preparation in different water softening processes not only normal but in higher temperature too, also in the process of purification of industrial water from ions of heavy metals.

Field of application: water treatment and in all enterprises of national economy of our Republic, where required water demineralization and purification of water from ions of copper, nickel, uranium and others.