

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ,
ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ
МАРКАЗИ, ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ВА
ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
16.07.2013.К/Т.14.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

МУТАЛОВ ШУХРАТ АХМАДЖОНОВИЧ

**МАҲАЛЛИЙ ХОМАШЁДАН ЯНГИ СОРБЕНТЛАР ВА РЕАГЕНТЛАР
АСОСИДА ОҚАВА СУВЛАРНИ ТОЗАЛАШНИНГ САМАРАЛИ
УСУЛЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

11.00.05 – Атроф муҳитни муҳофаза қилиш ва табиий ресурслардан
оқилона фойдаланиш
(кимё фанлари)

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент - 2016 йил

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата докторской диссертации
Content of the abstract of doctoral dissertation

Муталов Шухрат Ахмаджонович

Маҳаллий хомашёдан янги сорбентлар ва реагентлар асосида оқава сувларни тозалашнинг самарали усулларини ишлаб чиқиш..... 3

Муталов Шухрат Ахмаджонович

Разработка эффективных методов очистки сточных вод на основе новых сорбентов и реагентов из местного сырья..... 27

Mutalov Shuhrat

The development of effective methods of sewage treatment on the basis of new sorbents and reagents from local raw materials..... 53

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works..... 78

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ,
ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ
МАРКАЗИ, ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ВА
ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
16.07.2013.К/Т.14.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

МУТАЛОВ ШУХРАТ АХМАДЖОНОВИЧ

**МАҲАЛЛИЙ ХОМАШЁДАН ЯНГИ СОРБЕНТЛАР ВА РЕАГЕНТЛАР
АСОСИДА ОҚАВА СУВЛАРНИ ТОЗАЛАШНИНГ САМАРАЛИ
УСУЛЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

11.00.05 – Атроф муҳитни муҳофаза қилиш ва табиий ресурслардан
оқилона фойдаланиш
(кимё фанлари)

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент - 2016 йил

3

Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида 31.03.2016/В2016.1.К121 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) веб-саҳифанинг www.tkti.uz ҳамда «ZIYONET» ахборот-таълим портали www.ziynet.uz манзилига жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Расмий

оппонентлар:

Хамраев Сайфулла Садуллаевич кимё
фанлари доктори, профессор

Абдусаттарович техника фанлари
доктори, профессор

Акбаров Хамдам Икромович
кимё фанлари доктори, профессор

Тоджиходжаев Зокирхўжа

Етакчи ташкилот: Фарғона политехника институти

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти, Полимерлар кимёси ва физикаси илмий-тадқиқот маркази, Тошкент кимё-технология институти ва Тошкент давлат техника университети ҳузуридаги 16.07.2013.К/Т.14.01 рақамли илмий кенгаш асосидаги бир марталик илмий кенгашнинг “_____” _____ 2016 йил соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100170, Тошкент ш., М.Улуғбек кўч., 77а. Тел: (99871) 262-56-60, факс (99871) 262-79-90, E-mail: ionxanruz@mail.ru).

Докторлик диссертацияси ЎзР ФА Умумий ва ноорганик кимё институти Ахборот ресурс марказида №____ рақам билан рўйхатга олинган, диссертация билан Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин. Манзил: 100170, Тошкент ш., М.Улуғбек кўч., 77а. Тел: (99871) 262-56-60.

Диссертация автореферати 2016 йил «____» _____ куни тарқатилди.

(2016 йил «____» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

Б.С.Закиров

Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш раиси, к.ф.д.

А.М.Реймов

Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш илмий котиби, т.ф.д.

С.С.Хамраев

Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси,
к.ф.д., профессор

4

КИРИШ (докторлик диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳонда бугунги кунда саноатни жадал ривожлантириш, экологик муаммоларни ҳал этиш, рақобатбардош ва экологик тоза маҳсулотларни ишлаб чиқаришда замонавий технологияларни қўллаш тобора долзарб масалага айланиб бормоқда. Охирги йиллар давомида янги ишланмалар орқали инновацион ёндашув асосида саноатга зарур бўлган маҳсулотлар ишлаб чиқариш ошмоқ да. Бу технологик жараёнларда кимёвий фаол моддалар қўллаш орқали охава сувларни тозалаш учун катионит ва анионитларни яратиш, уларнинг физик кимёвий, адсорбцион хоссаларини янада яхшилаш муҳим илмий-амалий аҳамият касб этади.

Жаҳонда кон-металлургия ва кимё саноатида сув ресурсларининг кўп миқдорда ишлатилиши, ишлаб чиқаришда экологик жиҳатдан асосланган, кам чиқитли технологияларни жорий қилиш, табиий муҳитнинг ифлос ланишини камайтириш тадбирлари комплексини амалга оширишни талаб этади. Металлургия, кимё ва бошқа саноат соҳаларида саноат сувларини тозалашда ҳамда баъзи металл ионларини ажратишда сорбцион хусусиятли ионалмашувчи сорбентлар ва реагентлар кенг қўлланилади.

Республикада турли ассортиментдаги ионалмашувчи сорбентларга бўлган талабни ортиши сабабли уларни маҳаллий хомашё асосида ишлаб чиқишни жорий этишга алоҳида эътибор қаратилган. Саноат оқава сувларини тозалаш муаммоси ҳамда сувларни деминераллаш нафақат атроф муҳитни муҳофаза қилишни, балки импорт ўрнини босувчи ионалмашувчи сорбентлар ва реагентлар ишлаб чиқиши орқали мамлакатимиз хомашё ва материал ресурсларидан янада самарали фойдаланилади.

Ишлаб чиқариш корхоналарини модернизациялаш ва реконструкциялаш, экологик тоза ва ресурсларни тежайдиган технологияларни, шу жумладан қайта тикланувчан энергия манбаларини татбиқ қилиш орқали атроф муҳитга таъсирни камайтириш ва табиий ресурслардан оқилона ва комплекс фойдаланиш самарадорлигини ошириш, саноат ва ичимлик сувларини юмшатиш усулларини такомиллаштириш, эритмалардан металл ионларини ва кимёвий бирикмаларни ажратиб олиш технологияларини яратиш, юқори

сорбцион хусусиятли табиий ва синтетик сорбентлардан самарали фойдаланиш, саноатда сув ресурсларидан кўп мартаба фойдаланиш имкониятларини такомиллаштириш, оқова сувларини тозалаш учун реагентлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш, технологик жараёнлар ва табиатни муҳофаза қилиш фаолиятини такомиллаштиришнинг асосий вазифаларидир.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442 сон «Ўзбекистон Республикаси саноатини 2011-2015 йилларда устувор ривожлантириш ҳақида»ги ва Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 2013 йил 27 майдаги 142-сон «Ўзбекистон Республикасида атроф-муҳит муҳофазаси бўйича ҳаракатлар дастури тўғрисида»ги (2013- 2017 йй.) Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуку-

5

кий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VI. «Табиатдан оқилана фойдаланиш ва экология» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи. Ионалмашувчи сорбентлар ёрдамида саноат сувларини тозалашга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, Institute for Global Environment Strategies (IGES) (Japan), Nanyang Technological University (NTU) (Singapore), Environment Canada's National Water Research Institute (NWRI) (Canada), National Research Council (US) Safe Drinking Water Committee, Belhim (Беларус Республикаси), Technical Adviser (Chemical) Government of Gujarat Industries commissioner (India), VVP Engineering College (India), United States Environment Protection Agency, Institute of Chemical Engineering, Bulgarian Academy of Science (Bulgaria) Умумий ва ноорганик кимё (Ўзбекистон) институтида олиб борилмоқда.

Табиий ва синтетик сорбентлар ёрдамида саноат сувларини тозалаш ва юмшатишга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: эритмалардан мис, рух, кадмий, мышьяк каби металл ионларини сорбцион усулда ажратиб олиш усуллари ишлаб чиқилган (National Research Council (US) Safe Drinking Water Committee, NTU); саноат ва ичимлик сувларини юмшатишда сорбентлардан фойдаланиш яратилган (VVP Engineering College, Belhim); активланган кўмир асосида термик ва реагентли ишлов бериш усулларида сувларни органик ва ноорганик бирикмалардан тозалаш усуллари ишлаб чиқилган Environment Canada's National Water Research Institute (NWRI) (Canada), Bulgarian Academy of Science (Bulgaria); фаол сорбцион хусусиятли табиий сорбентлар сифатида лигнит, бентонит ва цеолитларни қўллаш усуллари ишлаб чиқилган ва жорий этилган Technical Adviser (Chemical) Government of Gujarat Industries

commissioner.

Дунёда саноат сувларини ионалмашувчи сорбентлар ёрдамида тозалаш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда олиб борилмоқда: саноат ва ичимлик сувларини юмшатиш; эритмалардан металл ионларини ва кимёвий бирикмаларни ажратиш олиш; юқори сорбцион хусусиятли табиий ва синтетик сорбентлардан самарали фойдаланиш; саноатда сув ресурс ларидан кўп маротаба фойдаланиш имкониятларини такомиллаштириш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дисперс системаларни яратиш, ионалмашувчи полимерларни олиш, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш ва бошқариш масалалари бўйича М.М.Дубинин, Ф.Д.Овчаренко, Ю.И. Тарасевич, А.В. Киселев, К.И. Чмутов, А.Б. Пашков, К.М.Салдадзе, К.Б.Мусабеков, Ш.Б.Батталова, Ю.А.Эльтеков, V.Tacana, Y.Iemuro, S.Nonako, K.Sugino, K.Cirai, R.Kitavaki, R.Heping, G.Bayd, A.Lurre,

6

G.Maneske, H.Heller, G. Yander, V.Slater, C.Harland, H.Hofman, B.Rivas, M. Jara, E.Pereira, К.С.Ахмедов раҳбарлигида Э.А.Арипов, Ф.Л.Глекель, С.С. Хамраев, С.Н.Аминов, А.А.Агзамходжаев, У.К.Ахмедов, Г.У.Рахматқориев, С.З. Мўминов, Б.Н.Хамидов, Г.Р.Нарметова, В.П.Гуро, И.К.Сатаев, О.К. Бейсенбаев, А.С.Султонов, Н.У.Ризаев, М.А.Асқаров, А.Т.Джалилов, Ф.А. Магруппов, Р.А.Назирова, С.М.Туробжоновлар илмий изланишлар олиб боришган.

Кимё ва кон-металлургия саноатида сув ресурсларининг кўп миқдорда ишлатилишини ҳисобга олиб, уларни тозалашда ҳамда баъзи металл ионларини ажратишда сорбцион хусусиятли ионалмашувчи сорбентлар ва реагентлар олиш ва қўллаш технологияларини яратишган.Ишлаб чиқариш корхоналарини модернизациялаш ва реконструкциялаш, экологик тиоза ва ресурсларни тежайдиган технологияларни ҳамда қайта тикланувчи энергия манбаларини тадбиқ қилиш фаолиятларни олиб боришган.

Саноат объектларида атроф муҳитни муҳофаза қилиш муаммосини ечиш учун саноат сувларини юмшатиш усуллари такомиллаштириш; эритмалардан металл ионларини ва кимёвий бирикмаларни ажратиш олиш технологияларини яратиш; юқори сорбцион хусусиятли табиий ва синтетик сорбентлардан самарали фойдаланиш; саноатда сув ресурсларидан кўп маротаба фойдаланиш имкониятларини такомиллаштириш, оқова сувларини тозалаш учун реагентлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш долзарб, илмий-амалий аҳамиятга эга.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг «Саноат оқова сувларини металл ионларидан ионалмашиниш усули билан тозалаш» (2012-2015 йй.) ҳамда ИТД-6. (ЁА 6-1) Тўқимачилик саноати оқова сувларини бўёқ моддалардан тозалашнинг самарали технологиясини ишлаб чиқиш (2014-2015 йй.) мавзусидаги амалий лойиҳа доирасида

бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади фурфурол асосида янги самарали ионалма шувчи сорбентлар ва саноат чиқиндисидан реагентлар олиш усуллари ишлаб чиқиш ҳамда кимё ва металлургия саноати охава сувларини металл ионларидан тозалаш, деминераллаш жараёнларида қўллаш имкониятларини очиб беришдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

ионалмашувчи сорбентлар ва реагентлар олишга яроқли бўлган бошланғич хомашёларнинг кимёвий таркиби, физик-кимёвий ва адсорбцион хоссаларини аниқлаш;

фурфуролни бензогуанидин билан полиэтиленполиамин (ПЭПА) иштирокида поликонденсациялаш йўли билан комплекс ҳосил қилувчи, рангли ва камёб металллар (мис, молибден) ионларига нисбатан танловчан сорбцион хусусиятли кучсиз асосли анионит – сорбентлар олиш;

7

фурфуролни акрил кислотаси билан поликонденсациялаш йўли билан монофункционал карбоксил гуруҳли катионит – сорбент олиш; реакция ҳарорати, бошланғич моддалар нисбати, катализатор концен трацияси ва бошқаларни олинган ионалмашувчи сорбентлар хоссаларига таъсирини аниқлаш ва анионит, катионит – сорбентлар олишнинг оптимал шароитларини аниқлаш;

олинган ионалмашувчи сорбентлар ва реагентларнинг физик-кимёвий, сорбцион ва текстура хоссаларини (кальций, магний, мис, никель, молибден ва бошқа ионларни сорбцияси, сорбцион сифими, монофункционаллиги, функционал гуруҳларнинг диссоциацияланиш даражаси) ионалмашувчи сорбентлар ва реагентлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти фурфурол ва Қўнғирот сода заводи чиқиндиси. **Тадқиқотнинг предмети** рангли металл ионларига селектив бўлган янги термокимёвий барқарор комплекс ҳосил қилувчи анионитлар ва монофункционал карбоксил катионит.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда физик-кимёвий таҳлил усуллари: элемент таҳлили, алкалометрик титрлаш, полярография усули билан фурфурол миқдорини аниқлаш, Кнопп усулида бром сонини аниқлаш, трилометрия, йодометрия, ИҚ спектроскопия, потенциометрик титрлаш, термогравиметрия ва газ-суюқлик хроматографияси каби таҳлил усуллари қўлланган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қўйидагилардан иборат:

фурфуролни бензогуанидин, дифенилгуанидин билан поликонденсациялаб полифункционал кучсиз асосли, термокимёвий барқарор, танловчанлик хусусиятли, рангли металл ионлари билан комплекс ҳосил қилиш хоссасига эга бўлган анионит - сорбентлар олинган;

фурфуролни акрил кислотаси билан поликонденсациялаш йўли билан

монофункционал, саноат эритмаларидан рангли металл ва уранил ионларини танлаб сорбциялаш хоссасига эга бўлган карбоксил катионит – сорбент олинган;

жараёни кинетик тадқиқ қилиш асосида реакциянинг тезлик константи, активланиш энергияси, олинаётган сорбент хоссаларининг ҳароратга, бошланғич моддаларнинг концентрациясига, катализатор миқдорига ва бошқа омилларга боғлиқлиги аниқланган;

импорт ўрнини босувчи ионалмашувчи сорбентларнинг асосий кимёвий ва физик-кимёвий хоссаларининг (кальций, магний, мис, никель, молибден ва бошқа ионларни сорбцияси, сорбцион сиғими, монофункционаллиги, функционал гуруҳларнинг диссоциацияланиш даражаси) бошланғич хомашёларнинг кимёвий таркиби, физик-кимёвий ва адсорбцион хоссаларига корреляцион боғлиқлиги кўрсатилган;

фурфурол ва Қўнғирот сода заводи чиқиндиси асосида саноат оқава сувларини тозалаш ва юмшатишда ҳамда рангли металл ионларини ажратишда қўлланиладиган турли функционалли ионалмашувчи полимер сорбентлар ва кальций гидросиликат реагентини олиш технологияси ишлаб чиқилган.

8

Тадқиқотнинг амалий натижалари

фурфуролни бензогуанидин, дифенилгуанидин билан поликонденсациялаб полифункционал кучсиз асосли, термокимёвий барқарор анионит олиш усули ишлаб чиқилган;

фурфуролни акрил кислотаси билан поликонденсациялаш асосида монофункционал карбоксил катионит олиш усули ишлаб чиқилган; фурфурол ва Қўнғирот сода заводи чиқиндиси асосида кальций гидро силикат реагентини олиш технологияси ишлаб чиқилган.

фурфурол асосида олинган сорбентларни сувларини тозалаш ва юмшатишда қўллаш технологик жараёни такомиллаштирилган. **Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги** тадқиқотни хулосалари ва тавсияларнинг асосланганлиги замонавий кимёвий, физик-кимёвий усуллар ва кимёвий тадқиқотлар қўлланилганлигида ва ишлаб чиқилган сорбентлар, реагентларни олиш технологияси, уларнинг қўлланиши тажриба-саноат синовларида апробация қилинган ҳамда ишлаб чиқаришга қўлланилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти ионалмашувчи сорбентларнинг асосий кимёвий ва физик-кимёвий хоссаларининг (кальций, магний, мис, никель, молибден ва бошқа ионларни сорбцияси, сорбцион сиғими, монофункционаллиги ва ғоваклиги) уларни олиш учун яроқли бўлган бошланғич хомашёларнинг кимёвий таркиби, физик-кимёвий ва адсорбцион хоссаларига корреляцион боғлиқлигининг аниқланганлиги ҳамда поликонденсацион турдаги сорбентлар ассортиментини кенгайтиришга имкон яратиши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, маҳаллий фурфурол ва саноат чиқиндиси асосида олинган импорт ўрнини босувчи янги ионалмашувчи сорбентлар ва реагентларни саноат сувларини тозалашда, юмшатишда қўлланиши, аниқланган сорбцияланиш қонуниятлари саноат сувларини тозалаш технологияларини такомиллаштиришда, фурфурол асосида ионалмашувчи сорбентларни олиниши ва қўлланишига хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Маҳаллий хомашёдан олинган янги сорбентлар ва реагент асосида оқава сувларни тозалашнинг самарали усулларини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

ишлаб чиқилган карбоксил катионит олишнинг техник шартлари (Ts14825224-01:2015) «Ўзстандарт» агентлиги томонидан тасдиқланган.

Техник шарт технологик жараёнда ишлатилаётган катионитлар ўрнига маҳаллий хомашёлардан олинган катионитни ишлатиш имконини беради;

фурфуролни акрил кислотаси билан поликонденсациялаш асосида монофункционал карбоксил катионит олиш усулига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтирога патенти олинган (№ IAP 03458, 2007). Монофункционал карбоксил катионит олиш усули

9

эритмалардан рангли металл ва уранил ионларини сорбциялаш имконини беради;

фурфурол асосида олинган катионит ва анионитлар озиқ-овқат, кимё ва металлургия саноати ишлаб чиқариш корхоналари сувларини тозалаш ва юмшатиш жараёнига тадбиқ этилган («Ўзвиносаноат-холдинг» компанияси нинг 2016 йил 17 майдаги АА-02/1-1042 сонли хати). Натижада корхонанинг технологик линиясини ихчамлаштиришга; энергия сарфини камайтиришга; саноат оқава сувларини такрорий ишлатишга; четдан олиб келинаётган адсорбентларни маҳаллийлаштиришга; технологик жараёни бир хил режимда бошқаришга эришилади.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 11 та анжуманда, жумладан: ФА ёш олимлар илмий конференцияси (Тошкент 2004); I ва II-Республика илмий-амалий конференцияда (Термез 2002, 2005); «Кимё, нефтгаз ва озиқ-овқат саноати инновацион технологияларининг долзарб муаммолари» Республика илмий-техникавий конференцияси (Бухоро, 2010); «Тоғ-металлургия соҳаси замонавий техника ва технологиялари ва уларнинг ривожланиш йўллари» Халқаро илмий техникавий конференцияси (Навоий, 2010); «Кимё ва нефткимё саноатида ресурстежамкор ва энергоэффектив технологиялар» Д.И.Менделеев номидаги Россия кимё жамиятининг III-Халқаро конференцияси (Москва, 2011); «Полимерлар ҳақидаги илм» Санкт-Петербург конференцияси (Санкт Петербург, 2013); «Ёшлар ўртасида экологик маданиятни ошириш масалалари» республика илмий-амалий анжумани (Тошкент, 2014);

«Композицион материаллар ва улардан маҳсулотлар олишнинг прогрессив технологиялари» Республика Илмий-техникавий конференцияси (Тошкент, 2015); «Ёшлар ва XXI аср – 2015» Халқаро илмий-техникавий конференцияси (Россия, Курск-2015); Атроф-муҳитни муҳофаза қилиш бўйича Халқаро конференцияси (Қарши, 2015) республика ва халқаро илмий амалий конференцияларда маъруза кўринишида баён этилган ҳамда апробациядан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 46 та илмий иши чоп этилган, шулардан, 1 та монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 15 та мақола, жумладан, 12 таси республика ва 3 таси хорижий журналларда нашр этилган ва 2 та Ўзбекистон Республикаси ихтиролар учун патенти олинган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, олтита боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 190 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Полимер сорбентларни олиш усуллари, хоссалари ва қўлланиш самарадорлиги ҳақидаги замонавий қарашлар**» деб номланган биринчи боби ионалмашувчи сорбентлар ва реагентларни олиш ва қўллаш технологияларининг замонавий ҳолатига бағишланган, уларнинг таркиби ва хоссалари, олиниш усуллари, активланиши ҳамда уларни оқава сувларни тозалаш ва технологик эритмалардан қимматбаҳо металллар ионларини ажратиш олишни ўз ичига оловчи адабиётлар шарҳи келтирилган.

Диссертациянинг иккинчи боби тажрибани қўйиш услуги, хомашё ҳамда олинаётган ионалмашувчи сорбентлар ва реагентларни таҳлилига бағишланган бўлиб, унда қўйилган тажриба ишлари маълумотларидан фаркланувчи хусусиятлари батафсил ёритилган, шунингдек бошланғич ва тозаланган сувларнинг таҳлил натижалари келтирилган. Самарали импорт ўрнини

босувчи ионалмашувчи сорбентларни олиш учун танланган бошланғич хомашёнинг таркиби ва физик-кимёвий хоссалари тавсифланган.

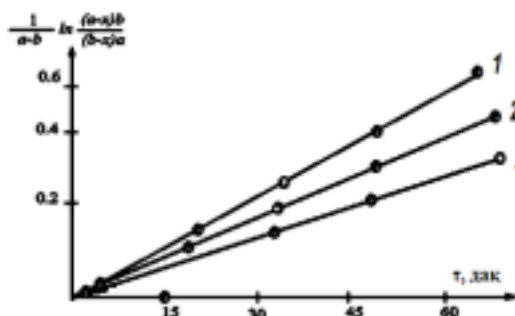
Диссертациянинг «**Ионит сорбентларни олиш**» деб номланган учинчи бобида сорбентларни олиш технологиясини ишлаб чиқиш ва уларнинг физик-кимёвий хоссалари таҳлил қилинган. Анионит сорбентларни синтези ва тадқиқи бўлимида фурфуролни ПЭПА ва гуанидинлар билан поликонденсациялаш йўли билан ионалмашувчи сорбентлар ҳосил бўлиш қонуниятлари тадқиқ қилинган. Бошланғич мономер сифатида таркибида аминокислотаси бўлган гуанидиндан фойдаланилганлиги кимёвий ўзгартиришсиз анионит сорбентларни олиш имкониятини беради, анионит структурасида фурфурол гетероцикли билан биргаликда ароматик ядроларнинг борлиги сезиларли даражада сорбентни кимёвий, термик барқарорлигини ошишига олиб келади. Бундан ташқари структурасида триазин циклининг борлиги анионитни рангли ва нодир металллар ионларига, хусусан молибден ионларига танловчанлик хусусиятини ортишига олиб келади. Анионитни синтезидан ионоген группаларни асосий ташувчиси сифатида ПЭПАдан фойдаланилганлигини назарда тутиб, фурфуролни кўрсатилган амин билан поликонденсация реакцияси кинетикасини тадқиқ қилиш қизиқиш уйғотади. ПЭПАни фурфурол билан поликонденсацияси жараёнига реакция ҳарорати, бошланғич моддалар нисбати, эритувчининг миқдори ва табиати ва бошқа факторлар таъсири ўрганилган. ПЭПА ҳона ҳароратида фурфурол билан иссиқлик ажралиб чиқиши билан шиддатли ўзаро таъсир этади. Ушбу реакцияни экзотермиклигини пасайтириш ва бир маромда бориши учун

11

жараён эритувчи иштирокида олиб борилди. Эритувчилар сифатида этил, изоамил спирти, диметилформамид, толуол ишлатилади. Полимернинг энг кўп чиқиши изоамил спирти ва диметилформамид қўлланилганда бўлди. Бир оғирлик қисм ПЭПАга 0.5-0.6 оғирлик қисм эритувчи қўлланилишида поликонденсация реакциясини шиддат билан боришига олиб келади, бунда механик мустаҳкамлиги паст бўлган мўрт полимер ҳосил бўлади. Эритувчи миқдорини 1.5 дан 2.5 оғирлик қисмгача ортиши реакциянинг массани узок вақт (100-120 соат) қотишига олиб келади. Бир қисм эритуви ва бир қисм ПЭПА қўлланилганда поликонденсация жараёни анча текис бориши ва ҳосил бўлган анионитлар етарли сорбцион сиғимга ва яхши механик мустаҳкамликка эга бўлиши аниқланди.

ПЭПАни фурфурол билан поликонденсация жараёнига ҳароратнинг таъсири. Ушбу жараён тезлиги 80, 90, 100, 110°C ПЭПА ва фурфуролнинг моль нисбати доимий 2:1 бўлди. Тажриба натижалари 1-жадвал ва 1-расмда келтирилган. Фурфурол концентрациясининг ўзгариши бўйича реакция тезлиги константалари ҳисобланганда полимерни ҳосил бўлиши фурфуролнинг карбонил группаси ПЭПAnинг аминокислотаси ҳаракатчан водородлари билан ўзаро таъсири ҳисобига бўлиши тахмин қилинган. Бунда метиллолли ҳосилаларни ҳосил бўлиши реакциянинг биринчи босқичи ҳисобланади. Шу усул билан ҳосил бўлган метиллолли ҳосилалар сувни ажратиб ва

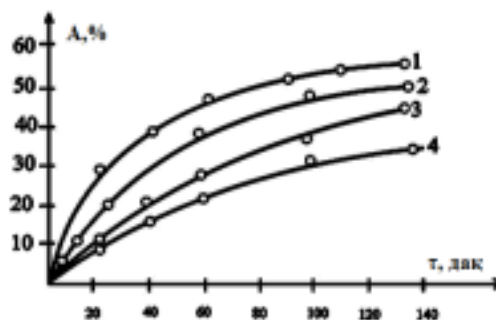
алоҳида амин молекулаларини боғлаб, кўндаланг кўприклар ҳосил қилиб бири билан таъсирлана бошлайди. Тажриба натижалари бошланғич моддалар ва олинган полимернинг ИҚ-спектроскопик тадқиқот маълумотларига тўғри келади. Фурфуролнинг группасига тўғри келадиган 1670 см^{-1} соҳадаги ютилиш чизиклари ва ПЭПАнинг —NH_2 ва —NH— группаларига тўғри келадиган $1480, 1580, 1150, 650\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ютилиш чизиклари полимерни ўзгариш даражасини ортиб бориши билан бирга ўзининг интенсигини камайтиради. Олинган полимерни ИҚ-спектрида альдегид группасига тегишли ютилиш чизиклари деярли йўқ, шу сабабли, ПЭПАни фурфурол билан таъсирланиши альдегиднинг карбонил группасини ПЭПАнинг аминогруппаси ҳаракатчан водородлари билан ўзаро таъсирлашиши ҳисобига боради.



1 – 110°C, 2 – 100°C, 3 – 90°C, 4 – 80°C.

**1-расм. Турли ҳароратларда
фурфуролни ПЭПА билан
поликонденсациясини
тугалланиш даражаси (А, %).**

1 – 110°C, 2 – 100°C, 3 – 90°C



**2-расм. Турли ҳароратларда реакцияга
киришувчи моддалар
концентрацияларининг
логарифмик ўзгариши.**

12

1-расмда полимерни ўзгариш даражасини турли ҳароратларда жараённинг давомийлигига боғлиқлиги келтирилган. Ушбу натижалар асосида турли ҳароратларда реакцияга киришаётган моддалар концентрациясини вақт бўйича ўзгаришининг логарифмик боғлиқлиги аниқланган. Ҳисоблаш учун 20% дан ортиқ бўлмаган ўзгариш даражасига тўғри келадиган натижалар қўлланилган. 2-расмдан кўриниб турибдики, $-\tau$ --

¹ координаталарида

$$\begin{aligned} & \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \\ & a \times b \\ & a b () \\ & - b \times a \end{aligned}$$

чизикли боғлиқлик борлиги, ушбу жараённи иккинчи даражали тенглама бўйича борадиган реакцияларга таълуқлигини кўрсатади.

Тезликлар константаларининг ҳароратга боғлиқлиги Аррениус тенграмасига бўйсунди. ПЭПАни фурфурол билан поликонденсация реакциясини $\lg k$ от $1/T$ график боғлиқлигидан аниқланган активланиш энергияси 13.5 ккал/моль ни ташкил қилди. 1-жадвалдан кўриниб турибдики, 80°C ҳароратда поликонденсация реакцияси давомийлиги 13 соатни статик

алмашинув сиғими (САС) 4,0 мг-экв/г ни ташкил этади. Реакцион муҳит ҳарорати ортиши билан секин-аста САС ортади, лекин 110°C да САСнинг сезиларли даражада 4.9 мг-экв/г гача камайиши кузатилди. 120°C да жараён давомийлиги 90⁰С га нисбатан деярли 3 марта қисқаради, лекин бир вақтда САСнинг 4,2 мг-экв/г гача камаяди. Шунинг учун, тажриба маълумотлари асосида ПЭПАни фурфурол билан поликонденсация реакциясини оптимал ҳарорати деб 100°C қабул қилинди, бунда реакциянинг бориши бир текис ва 8 соатда физик-кимёвий ва механик хоссалари кўрсаткичлари билан фарқланувчи анионит сорбент ҳосил бўлади.

1-жадвал

**Поликонденсация реакцияси ҳароратининг анионитлар
физик-кимёвий хоссаларига таъсири**

Реакция ҳарорати, °С	Реакция давомийлиги, и, соат	ОН-шаклидаги бўккан анионитни солиштирма ҳажми, мл/г	Статик алмашинув сиғими (САС) (НС1 0.1N эритмаси бўйича), мг-экв/г
80	13	3,9	4,0
90	11	3,6	4,6
100	8	3,2	5,5-6,0
110	5,5-6	2,8	4,9
120	4,5	2,6-2,7	4,2

Фурфурол концентрациясини поликонденсация жараёнига таъсири.

Анионитларни синтезида бошланғич моддалар концентрацияси уларнинг физик-кимёвий хоссаларига таъсир этувчи муҳим фактор ҳисобланади. Бошланғич моддаларни турли нисбатларда қўлланиши физик-кимёвий хоссалари билан фарқланувчи анионитлар ҳосил бўлишига олиб келади. Анионитлар олишда фурфурол конденсирловчи тикувчи агент ҳисобланади ва шунинг учун реакция аралашмадаги унинг концентрацияси нафақат тикишга, балки актив группаларнинг миқдорий нисбатига ҳам таъсир этади. (2-жадвал).

13

2-Жадвал

**Анионитлар хоссаларини реакция реакция фазадаги фурфурол
концентрациясига боғлиқлиги**

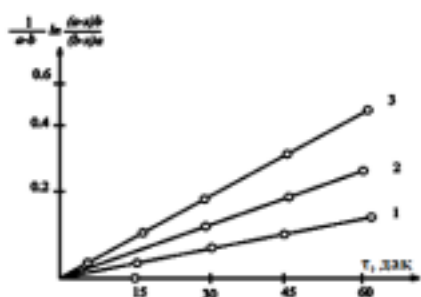
Реакцион аралашмадаги фурфурол моллари	Статик алмашинув сиғими (0.1N HCl эритмаси бўйича), мг-экв/г	Сувда бўқувчанлиги, и, %	Механик мустаҳкамлиги, и, %
--	---	--------------------------------	-----------------------------------

1,5	3,3 – 3,8	124	94,0
2,0	5,5 – 6,0	158	97,0
2,5	5,8 – 6,5	173	87,0

ПЭПАнинг ҳаракати водород атомлари фурфуролнинг альдегидли группаси билан ўзаро таъсирланадилар, натижада бир қисм бошланғич бирламчи группалар иккиламчига, иккиламчиси эса учламчига ўтади. Фурфурол миқдори ортиб бориши билан алмашилиш сиғими ва бўкувчанлик қиймати пасаяди. 1,5 моль фурфурол олинганда анионитлар юқори алмашилиш сиғимига эга бўладилар, лекин кислота эритмасининг рангини бўйлиши кузатилади, бу сорбентни қisman эриши билан изоҳланади. Бу фурфуролни ПЭПА билан таъсирланишини тўлиқ эмаслигига асосланган.

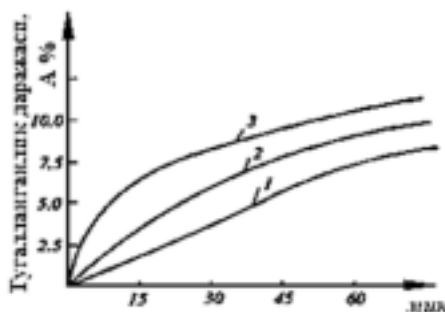
2-жадвалга биноан фурфуролнинг энг оптимал нисбати 2 моль ҳисобланади. *Фурфуролни бензогуанидин билан поликонденсациялаш йўли билан анионитлар олиш ва тадқиқ қилиш.* Поликонденсация жараёнига турли факторларнинг таъсирини аниқлаш мақсадида полярография усулида реакцияга киришмай қолган фурфуролни миқдори бўйича фурфуролни бензогуанидин билан ўзаро таъсирланиш реакциясини кинетик тадқиқлари ўтказилди. Поликонденсация жараёнига ҳароратнинг таъсирини 90-100-110°C да тадқиқ қилинди.

Фурфурол ва бензогуанидин молли нисбати 1,0 : 1,25 олинди.



1 – 90°C; 2 – 100°C; 3 – 110°C.

3-расм. Фурфуролни бензогуанидин билан поликонденсацияси тугалланганлик даражаси.



1 – 90°C; 2 – 100°C; 3 – 110°C.

4-расм. Реакция жараёнида реакцияга киришувчи моддалар концентрацияси логарифмик ўзгариши.

Поликонденсация реакциясининг кинетик кўрсаткичлари 20 фоизгача ўзгариш даражасида олинган натижалар асосида ҳисобланди. 3, 4-расмда фурфуролни бензогуанидин билан поликонденсация реакциясини тугалланганлик даражаси ва реакция давомийлигига қараб реакцияга киришувчи моддалар концентрацияларининг логарифмик ўзгариши келтирилган. 1

$\ln \frac{a \times b}{a - b \times a -}$ координаталарида ҳосил қилинган

чизиқли боғлиқлик шуни кўрсатадики, бензогуанидин ва фурфуролни

14

поликонденсация реакцияси II-тартибли кинетик тенглама билан ифодаланади. $\lg K$ ни $1/T$ график боғлиқлигидан ҳисоблаб топилган активланиш энергияси 17.23 ккал/моль га тенг. Шу сабабли, бензогуанидинни фурфурол билан ўзаро таъсири фурфуролни ПЭПА билан таъсирига нисбатан кўпроқ энергия сарфланиши билан боради. 3-жадвалда ПЭПА ва фурфуролни доимий нисбатида анионит хоссаларига бензогуанидин концентрациясининг таъсири маълумотлари келтирилган.

3-жадвал

Реакцион муҳитда анионит хоссаларини бензогуанидин концентрациясига боғлиқлиги

Реакцион аралашмада бензогуанид ин миқдори, моль	0.1N HCl бўйича САС, мг-экв/г	ОН-шаклда бўккан анионит солиштира сиғими, мл/г	Молибден бўйича сорбцион хоссаси ($C_{\text{бощ}}=1$ г/л Мо), мг/г	
			Аммоний молибдатнинг тоза эритмасидан	Аммоний молибдат ва 48 г/л SO_4^{2-} – иони
1,0	4,7-4,9	3,9	220	236
1,25	5,5-6,0	3,2-3,5	180	294
1,5	4,6	3,0	170-190	190
2,0	3,8-4,2	2,4-2,7	164	158

3-жадвал маълумотлари шуни кўрсатадики бензогуанидин концентрациясини ортиши анионитни молибденга танлаш қобилиятини оширади, лекин анионитнинг сувдаги солиштира сиғими қиймати пасаяди. Бу шубҳасиз бензогуанидиннинг катта молекуляр массага эга бўлганлиги сабаблидир ва реакцион аралашмада унинг концентрациясини ортиши полимерни ошишига ёрдам беради. 1,25 моль бензогуанидиндан фойдаланишда анионит аммоний молибдатнинг тоза эритмаларидан ҳам конкурент SO_4^{2-} ионлари бор бўлганда ҳам молибден ионларига етарли юқори сорбцион ва танловчанлик қобилиятига эга бўлади. Шунинг учун, бензогуанидинни оптимал концентрациясини фурфурол оғирлиги нисбатан 1,25 моль қабул қилинди. Шундай қилиб, олиб борилган тадқиқотлар асосида молибден ионларига юқори танловчан сорбент бензогуанидин ва фурфуро лни 1:1,25 моль нисбатида ПЭПА иштирокида 4,5 соат давомида 100°C да, диметилфорфамид муҳитида ҳосил бўлади. 4-жадвалда олинган анионит ларнинг асосий хоссалари келтирилган.

4-жадвал

Текширилаётган анионит билан молибденни сорбцияси

Анионитлар	Тоза эритмадан ютилган молибден, мг/г	Тақсимлани ш коэффициент и, мг/л	1N Na ₂ SO ₄ эритмаси иштирокида ютилган молибден, мг/г
ФБГ , ОН-форма	201	-	168
SO ₄ -форма	285	374	252
C1-форма	230	-	195
ФА-С , ОН-форма	78	-	60
SO ₄ -форма	115	212	60
C1-форма	68	-	60
АН-2Ф , C1-форма	230	320	62

15

Акрил кислотаси ва фурфуролни ўзаро таъсири асосида карбоксил катионит синтези ва тадқиқи. Акрил кислотасини фурфурол билан поликонденсациялаб карбоксил катионит ҳосил бўлиш жараёни тадқиқ қилинган. Катионит синтезининг оптимал шароитларини кинетик тадқиқотлар ёрдамида реакция ҳарорати, катализатор концентрацияси ва бошланғич моддалар нисбатлари ва бошқа омилларга боғлиқлиги аниқланди.

Фурфурол акрил кислотаси билан ўзаро таъсирланганда нафақат конденсирловчи агент, балки кўприк ҳосил қилувчи ҳам ҳисобланади. Шунинг учун унинг концентрациясига олинаётган катионитларнинг сорбцион ва физик-кимёвий хоссалари боғлиқдир. Фурфуролни акрил кислотасига нисбатини ўзгартириб, турли хоссали катионитлар олинган. Фурфурол миқдорининг ошиши кўндаланг боғлар сонини ортишига олиб келади, бунинг натижасида механик мустаҳкамлик ортади, лекин алмашилиш сифими камаяди.

5-жавдал

Бошланғич моддалар нисбатининг катионит хоссаларига таъсири

Кўрсаткичлар	Акрил кислотасини фурфуролга нисбатан моль нисбати		
	1:1	1:2	1:2.5
Сочилувчан оғирлик, г/мл	0,58	0,55	0,51
Бўккан катионитнинг солиштира сифими, мл/г	3,8	3,4	2,6
Статик алмашилиш сифими (САС)	5,8-6,5	4,75-5,5	4,1-4,2

0,1N натрий эритмаси бўйича, мг-экв/г			
CAC 0,1N CaCl ₂ эритмаси бўйича, мг-экв/г	3,5-4,2	2,6-2,8	2,2-2,4
CAC 0,1N MgCl ₂ эритмаси бўйича, мг-экв/г	3,0-3,2	2,8	2,4
CAC CuSO ₄ , эритмаси бўйича (C _{бош} =1 г/л)	2,2-2,4	0,8-1,1	0,4-0,65
CAC NiSO ₄ эритмаси бўйича (C _{бош} =1 г/л)	1,8-2,2	2,0-2,2	1,2-2,0
Механик мустаҳкамлиги, %	85-90	90-95	95-100

5-жавал маълумотларидан кўринадик, 1 моль фурфуролга 1 моль акрил кислотаси нисбатида олинган катионит энг кўп алмашилиш сиғимига эга, шунинг учун кейинги тадқиқотларни шу нисбатда олиб борилди. Олиб борилган тадқиқотлар асосида етарли даражада яхши сорбцион кўрсаткичлар ва физик-механик хоссаларни таъминловчи акрил кислотасини фурфуролга нисбатан оптимал нисбати 1:1, 80°C ҳароратда ва катализатор миқдори 1 моль фурфуролга нисбатан 0,05 моль қабул қилинди.

Диссертациянинг «**Олинган ионитли сорбентларнинг сорбцион ва физик-кимёвий хоссалари**» деб номланган тўртинчи бобида олинган сорбентларнинг физик-кимёвий, сорбцион хоссаларини ўрганиш, уларнинг термик, кимёвий барқарорлиги ва механик хоссаларини аниқлашга бағишланган.

Анионит сорбентларнинг асосий хоссаларини тадқиқи. Ионалмашувчи полимерларни қўлланиш соҳаларини аниқлаш, синтез қилинган анионитларни афзаликлари ва камчиликларини аниқлаш имконини берувчи физик кимёвий ва механик хоссаларини тадқиқ қилиш муҳим аҳамиятга эга. Бошқа тарафдан ионалмашувчиларни физик-кимёвий тадқиқи ионитларнинг баъзи хоссаларини модификациялаш йўларини аниқлаш имконини беради. Шу

16

мақсадда олинган ионалмашувчи полимерларни физик-кимёвий ва механик хоссалари тадқиқи олиб борилган. Адабиётларда тикувчи агент сифатда фурфуролдан фойдаланиб олинган ионитларни кимёвий технологиянинг турли соҳаларида қўлланиши бўйича маълумотлар амалда йўқ, буни саноат намуналари билан солиштирилганда уларни халқ хўжалигида қўлланиш соҳасини аниқлаш имконини берувчи мувозанатли ва кинетик характеристикасини аниқлаш бўйича кенг тадқиқотларни чегараланганлиги билан изоҳлаш мумкин. Шу мақсадда биз олинган ионалмашувчи полимерларни физик-кимёвий, сорбцион ва механик хоссаларини ўрганиш учун батафсил тадқиқотлар олиб бордик. ПЭПА, фурфурол, бензогуанидин асосида – (ФБГ) ва ПЭПА, фурфурол, дифенлигуанидин асосида – (ФДГ) поликонденсация йўли билан олинган анионитларда текширилаётган анионитларни физик кимёвий характеристикаси учун асос бўла оладиган ионалмашиниши алоҳида қонуниятлари тадқиқотлари ўтказилган. Уларнинг сорбцион қобилиятининг

катталиги асосан ионитнинг ионоген группалари сони, уларни диссоция ланиш даражаси, шунингдек алмашинаётган ионлар табиати ва концен трациясига боғлиқ. Статик алмашиш сиғимини (САС) одатда саноат эритмаларида бўладиган минерал кислоталар (хлорид, сульфат, нитрат) эритмаларида аниқланди. Текширилаётган анионитларнинг олинган мувоза натли ва кинетик кўрсаткичларини саноат поликонденсацион анионитлари АН-31, АН-2Ф ва АН-1 билан солиштирилди.

6-жадвал

Олинган ионитларнинг асосий физик-кимёвий хоссалари

Кўрсаткичлар	Ўлчов бирлиги	ФБГ анионити	ФДГ анионити
Сочилувчан оғирлиги	г/мл	0,65	0,55
Бўккан анионит солиштирма сиғими ОН-шаклда	мл/г	2,8	3,8
САС, 0.1N HCl эритмаси бўйича	мг-экв/л	4,8-5	6,5-12
САС, 0.1N HNO ₃ эритмаси бўйича	мг-экв/л	4,6	6.2
САС, 0.1N H ₂ SO ₄ эритмаси бўйича	мг-экв/л	4,5	6,3
Механик мустахкамлиги	%	99,9	99,9

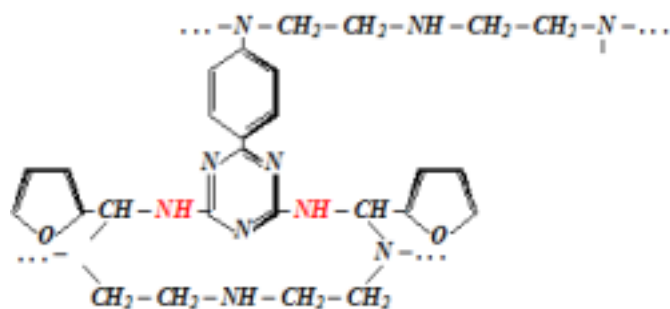
Тадқиқотларда шунингдек, потенциометрик титрлаш усулида олинган анио нитларнинг алмашилиш қобилятини муҳит рН ва ионоген группалар-нинг бошланғич шаклига боғлиқлиги таҳлил қилинган. Потенциометрик титрлаш эгрилари асосида анионларнинг ютилиши асосан нордон ва кучсиз нордон муҳитларда содир бўлиши аниқланган.

Бошланғич ПЭПА ИҚ-спектрида 660-890 см⁻¹, 3500-3000 см⁻¹ соҳа ларида бирламчи ва иккиламчи аминогруппа билан боғланган валентли тебранма ютилиш чизиклари кузатилади. ФБГ анионити спектрларида 900-600 см⁻¹, 3300 см⁻¹ бирламчи ва иккиламчи аминогруппалар тебранишлари билан боғланган ютилиш чизиклари кузатилади, лекин бу чизиклар интенсивлиги бирмунча камайган. 3100, 3600, 1010, 878 см⁻¹ соҳаларда фуран циклининг –СН=СН– группаси валентли тебранишлари билан боғлиқ ютилиш чизиклари олинган анионитлар структурасида фуранли халқа борлигини билдиради. Ионитлар спектрида альдегид группасига таалукли 1695-1670 см⁻¹ соҳасида ютилиш чизикларини йўқлиги фурфуролни

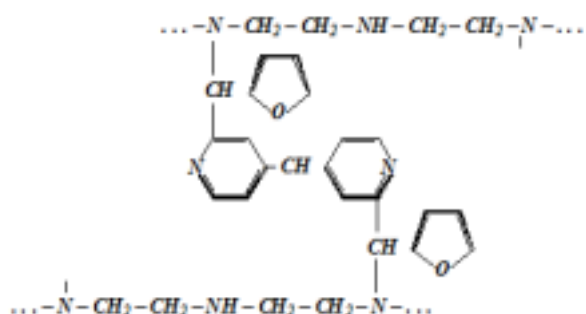
17

бензогуанидин, дифенилгуанидин ва ПЭПА билан карбонил группаси ҳисобига таъсирланишини билдиради.

Олинган анионитлар структурасини алколометрик ва потенциометрик титрлаш ва ИҚ-спектроскопия асосида қуйидагича тақдим қилиш мумкин:



фурфурол, бензогуанидин ва
ПЭПА асосида



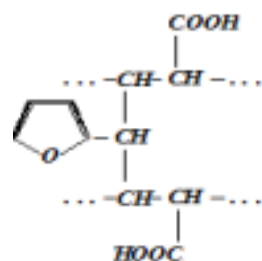
фурфурол, дифенилгуанидин ва
ПЭПА асосида и

Олинган карбоксил катионитнинг асосий хоссалари тадқиқи. Олинган ионитнинг функционаллиги ва ионоген группаларини диссоциацияланиш даражасини аниқлаш учун потенциометрик титрлаш эгриси ўрганилган. Катионитнинг потенциометрик титрлаш эгриси муҳит рН ни ортиб бориши билан алмашишни сиғимини кўрсатувчи монотон равишида пасайиб боровчи эгри билан характерланади. Ионоген группалари борлигини ва катионитнинг структурасини яна катионит ва фурфуролни ИҚ-спектроскопия усули ёрдамида тадқиқ қилинди. Карбоксил группасини борлиги 3400 см^{-1} соҳадаги интенсив ютилиш чизиғи ва $3200\text{-}2600\text{ см}^{-1}$ соҳадаги кучсиз чизиқ билан характерланади. $2400\text{-}2100\text{ см}^{-1}$ соҳада ютилиш чизиқларини йўқлиги катионит структурасида гидроксил группалари йўқлигини билдиради.

Олинган тажриба натижалари ва адабиёт таҳлили маълумотлари асосида акрил кислотаси ва фурфурол асосида олинган катионит структурасини тавсия этиш мумкин:

Сорбентларнинг термик барқарорлигини ўрганиш катта амалий аҳамиятга эга, чунки у ҳароратларни чегара кўрсаткичларини аниқлаш ҳамда ионалмашувчи полимерларни юқори ҳароратларда қўллаш имкониятини беради.

Ионитлар намуналарига маълум вақт давомида сувни қайнаш тепературасида сувли муҳитда термик ишлов берилди. Ионитларнинг термик беқарорлиги ўлчови сифатида ионитни алкалометрик титрлаш натижалари бўйича ҳисоблаб топилган сиғимни нисбий йўқотилиши катталиги хизмат қилади. Олинган катионитнинг алмашилиш сиғими 30 соат давомида термик ишлов натижасида ўзининг қийматини ўзгартирмайди, ҳароратни янада оширилиши алмашилиш сиғими катталигини озгина пасайтиради



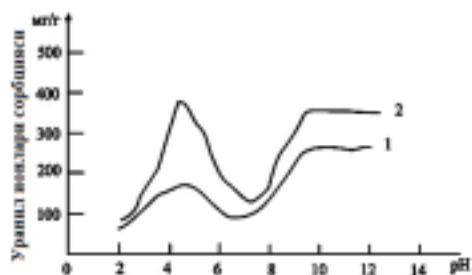
(100°C-сиғимни йўқотилиши 1-3%) ва ўзининг юқори ҳароратга барқарорлиги билан салицил кислотаси ва фурфурол асосида олинган катионитлардан устундир, бу олинган катионитлар структурасида гидроксил группаси йўқлиги билан изоҳланади.

18

Катионитни ҳаводаги термик барқарорлиги 150 ва 180°C да тадқиқ қилинди, солиштириш учун салицил кислотаси ва фурфурол асосидаги карбоксил катионит ва пара-толуолсульфо кислота ва фурфурол асосидаги сульфаткатионитлар олинди. Катионитларга термик ишлов бериш таъсирини алмашиш сиғимини йўқотилиш, бўйиш даражаси ва оғирликни термик ишлов давомийлигига боғлиқ равишда ўзгариши бўйича ўрганилди. Текширилаётган катионитнинг алмашилиши сиғими, узоқ вақт давомида (24 соат) 150°C да таъсир кўрсатилганда, ўзгармайди, оғирликнинг озгина йўқотилиши сорбцияланган сувни ажралиши билан боғлиқ. Синтез қилинган катионитлар хоссасини сезиларли ўзгариши 180°C ҳароратда кузатилди.

Анионитни сувдаги термик барқарорлиги яъни термогидролизга чидамлилигини сувни қайнаш ҳароратида 48 соат ушлаб туриш билан аниқланди. Сўнг анионитни сувдан чиқариб, ҳаволи-куруқ ҳолатгача қуритилиб, тортилди ва алмашилиш сиғими, солиштирама сиғими ва сочилувчан оғирлиги ўлчанди. Аниқландики, қайнаш ҳароратида текширилаётган анионитларнинг хоссалари термик ишлов бериш давомийлигини ортиши билан озгина ўзгаради. Бу анионитнинг солиштирама сиғимини термик ишлов берилгандан сўнг камайиши билан тасдиқланади. Алмашиш сиғимини озгина камайиши қисман термик дезаминланиш жараёни билан боғлиқ бўлиб, у гидролиз реакциясини ифодалайди, бунинг натижасида аминок гуруҳнинг бир қисми сув фазасига ўтади, бунда 48 соат давомида термик ишлов берилгандан кейин ФБГ анионитида алмашиш сиғимини 3% га камайганлиги аниқланди, бу сувдан ажратилган анионитнинг таркибидаги аминок группа миқдорига 0,78 мг-экв/г тўғри келади. АН-2Ф анионитида 48 соат давомида термик ишлов берилгандан сўнг 24% га камайганда, сувли ажратмалар аминок гуруҳга 1,6 мг-экв/г га эга эдилар. Шундай қилиб, олинган анионитларни сувда термик барқарорлигини тадқиқи, бу ионитларни етарли даражада юқори термобарқарорлигини кўрсатди, бу уларнинг структурасида фуранли гетероцикл, ароматик ядролар ва бензогуанидиннинг триазин халқаси мавжудлиги, улар ионоген группалар ни термик таъсирдан сақлайди. Олинган натижалар ФБГ анионитини турли ионлар сорбцияси жараёнида нафақат нормал, балки юқори ҳароратда ҳам қўлланиши имконияти ҳақида гувоҳлик берадилар.

Олинган катионитда уранил ионлари сорбцияси Н ва Na-шаклда статик шароитларда $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ эритмасидан уранил ионларини сорбцияси тадқиқ қилинди. Уранил ионларини эритмадан катионитда сорбцияси қиймати Н-шаклда 150-200 мг/г, Na-шаклда 350-395 мг/г ни ташкил этди. Уранил ионларини сорбциясига муҳит рН таъсири ҳам ўрганилган.



1 – H-шаклдаги катионит,
2 – Na-шаклидаги катионит.

5-расм. 0,1N $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ эритмасидан олинган катионит билан уранил ионлари сорбциясига pH-муҳитнинг таъсири.

19

5-расмдан кўринадики, олинган катионит H-шаклда уранил ионини ишқорий эритмалардан сорбциялаганда, Na-шаклда тадқиқ қилинаётган pH интервали да уранил ионларини етарли даражада яхши сорбциялайди. Na-шаклда уранил ионини максимал сорбцияси pH=4,75 да 395 мг/г га етади. Уранил ионлари десорбциясини 1N сода эритмаси билан олиб борилди. Бунда уранил ионларини элюирланиши 95 фоизни ташкил этди. Уранил ионларини сорбцияси бўйича олинган ижобий натижалар катионитни турли сувлардан уранил ионларини ажратиш жараёнларида қўллаш мумкинлигини кўрсатади.

Олинган ионитларда мис ва бошқа металл ионларини сорбцияси. Маълумки, кўпгина ҳолларда амалда сувли ва органик муҳитларда катионларнинг мураккаб аралашмаларини концентрлаш ва ажратиш металлларни ажратиш учун таркибида кучсиз аминогруппаси бор бўлган, поликонденсацион турдаги юқори молекулали анионитлар анча самаралидир. Анионитлар билан катионларни ютилиш жараёнларидан асосийси бўлган комплекс ҳосил қилиш, кам эридиган чўкмаларни ҳосил бўлиши ва молекуляр сорбция жараёнларини аниқлаш учун функционал группалар табиатини, ионларнинг сифими ва шаклини, катионни ютувчининг табиатини комплекс ҳосил бўлиши ва чўкма ҳосил бўлиши жараёнига таъсирини ўрганиш зарурдир. Шу мақсадда катионлар сорбциясини тадқиқини ФБГ анионитида статик шароитларда мис (0,05N, pH=3,5-3,8), никель (0,1N, pH=6,5), кобальт (0,1N, pH=5,5), рух (0,1N, pH=5,5), кадмий (0,1N, pH=5,5) сульфатлари эритмаларидан олиб борилди. Анионитлар гидратли ва тузли шаклларда қўлланди. Олинган натижаларни шунга ўхшаш фурфурол ва феноль сульфатлари асосида олинган (ФАС) анионити ҳамда АН-1, АН-2Ф саноат намуналари билан солиштирилди.

7-жадвал

Поликонденсацион анионитларда металл ионларининг сорбцияси

№	Анионитнинг тури ва шакли	Ионоген группалари	Ҳаволи-куруқ ионитда сорбцияланган, мг-экв/г					Мувозанатдаги эритмалар pH				
			Cu	Ni	Co	Zn	Cd	Cu	Ni	Co	Zn	Cd
1	ФА-С - ОН	-NH ₂ , =NH, OH	1,40	-	0,80	1,54	1,60	4,00		7,32 7,1		6,25

										2 6,3 3		
2	ФБГ - ОН	-NH ₂ , =NH	1,8 0	0,3 2	0,8 0	1,2 8	1,5 0	3,9 7		7,3 5 7,2 8 6,4 0		6,6 0
3	ФБГ - Cl	-NH ₂ , =NH	1,0 0	-	-	-	1,2 0	2,8 9		5,0 8 5,3 6 5,6 3		4,3 3
4	АН-2Ф - ОН	-NH ₂ , =NH, OH	1,0 0	0,2 0	0,1 0	0,1 0	0,3 0	4,3 0		7,5 0 7,1 6 6,3 1		6,5 0
5	АН-2Ф - Cl	- NH ₂ , =NH, OH	0,8 0	-	-	-	0,2 0	2,7 0		4,1 1 4,2 7 4,6 5		3,0 8
6	АН-1 - ОН	-NH ₂ , =NH	0,4 0	-	0,2 0	-	0,1 2	4,4 0		6,1 4 5,8 0 6,1 8		5,4 6

7-жадвалдаги тақдирот натижалари шуни кўрсатадики анионитларни ОН-шаклда қўлланилганда рН ни ортиши содир бўлади, лекин бунга Cl-шакл қўлланилганда сорбцияланган катионлар миқдори камаяди. Бу шундай изоҳланадики, Cl-шаклда сорбция комплекс бирикмаларини ҳосил бўлиши билан боради бу эса адабиётдаги маълумотларга мос келади. Маълумки, анионитларнинг тузли шакли комплекс ҳосил қилиши реакциясига



қисман гидролизланиши натижасида текширилаётган эритмада ҳар доим ОН-шакл бор бўлади, у баъзи рангли металл катионлари билан координацион бирикмаларни ҳосил қилади бунинг натижасида уларнинг сорбцияси боради. Шуни таъкидлаш керакки, бизнинг тажрибаларимизда Cl шаклдаги анионитлар билан комплекс ҳосил бўлиши фақат мис ва озгина кадмий катионлари билангина кузатилади, бунга шубҳасиз комплекс ҳосил қилувчининг табиати унинг координацион активлиги ҳам комплекс ҳосил бўлиши натижасида катионларни ютилиши кузатиладиган анионитнинг оптимал таркиби ҳам таъсир кўрсатади. Cl-шаклдаги анионитлар билан катионларни сорбциясида мувозанатдаги эритма рН ни камайиши шуни билдирадики фазалар контактлашганда анионитнинг алмашувчи ионлар ва туз анионлари орасида алмашилиши реакцияси боради.

Анионитларнинг алоҳида катионлар бўйича алмашилиш сиғими 7-жадвалга биноан бир хил эмас. Шунинг учун бизнинг кейинги тадқиқотларимизда олинган ФБГ анионитини аниқ амалда қўлланиши объектларни ўрганиш мақсадида мис ионларини ушбу анионитда сорбция жараёнини статик шароитларда бошланғич эритмалар концентрацияси, эритмалар кислоталилиги, муҳит рН ва анионитлар шаклига боғлиқ равишда батафсил тадқиқ қилинди. Бошланғич эритмаларнинг концентрациясини, таъсирини аниқлаш учун мис сульфатнинг тоза эритмасидан мисни сорбциялаш изотермаси олинган. Тажриба йўли билан мис сульфат эритма ларини 4 марта суюлтирилиши мисни ФБГ анионити билан сорбциясига деярли таъсир этмаслиги аниқланди. Мис концентрациясини ортиши билан тақсимланиши коэффиценти (K_T) пасаяди, яъни текширилаётган системада, умумий қонуниятга биноан, ионитни катта валентликли ионларга танловчан лиги камаяди, бу суюлтирилган эритмалардан сорбциялаш жараёни учун характерлидир. Суюлтирилиши билан мисни сорбцияси катталиги қийма тини доимий бўлиши, адабиётлардаги маълумотларга биноан шундай тушун тириладики, фазалар нисбати нафақат алмашинувчи ионлар активлиги, балки концентрация қийматини танлашга ҳам боғлиқдир.

8-жадвал

Анионитларнинг сорбцион хоссаларига эритма рН муҳитининг таъсири

ОН-шаклидаги анионит	Алмашиниш сиғими, мг-экв/г	
	CuSO ₄ *эритмаси	CuSO ₄ +H ₂ SO ₄ **эритмаси
АН-31	1,340	0,134
ФБГ	0,850	0,860
ЭДЭ-10П	0,502	0,0
ФАН	0,334	0,084

*- Cu^{+2} бошланғич концентрацияси - 80,2 мг-экв/л

** - Cu^{+2} бошланғич концентрацияси - 75 мг-экв/л, H_2SO_4 - бўйича 400 мг-экв/л

21

Эритманинг кислоталилигини мис ионлари сорбциясига таъсирини аниқлаш учун мис ионлари ва сульфат кислотаси миқдори бўйича саноат эритмаларига яқин бўлган мис сульфат эритмалари қўлланилди. Нордон эритмалардан анионит билан мис ионлари сорбцияси натижалари 8-жадвалда келтирилган ва ундаги маълумотлардан мис ионларини нордон муҳитда сорбцияланиши кучли камайиши кўриниб турибди. Бу шубҳасиз, анионит ларнинг $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ гуруппаларини нордон муҳитга кучсиз диссоцияланиши билан изоҳланади. Эритмаларда $\text{pH}=1,0$ да анионитларни мис ионлари билан комплекс бирикмалар ҳосил қилиши кузатилмайди. Худди шундай ходиса мис ионларини нордон саноат эритмаларидан сорбцияланишида кузатилади. Сўнг анионитларнинг сорбцион қобилиятига водород ионлари концентрация сини таъсири тадқиқ қилинган. Бунинг учун нейтралловчи агент сифатида аммиакнинг концентрацияланган эритмаси қўлланилган. Тайёрланган $\text{pH}=1$ бўлган модель эритмаларини концентрацияланган аммиак эритмаси билан нейтралладик. Аввал бошида аммиак қўшилганда сульфат кислотаси нейтралланади, сўнг миснинг асосли тузлари чўкмаси ҳосил бўлади. Ортиқча миқдорда аммиак қўшилиши чўкмани эришига олиб келади, у миснинг аммиакли комплекс тузига ўтади. 9-жадвалда модель эритмаларидан нейтраллаш билан ва нейтраллашсиз мисни ажратиш тадқиқоти натижалари келтирилган ($\text{C}_{\text{бошл}}\text{Cu}^{2+}=70$ мг-экв/л, $\text{C}_{\text{бошл}}\text{H}_2\text{SO}_4=0,5\text{N}$ эритма).

9-жадвал

Мис ионларини муҳит pH нинг турли қийматларида модель эритмаларидан сорбцияси

ОН-шаклли анионит	Мис ионлари сорбцияси, мг-экв/г	
	Модель эритмаси $\text{pH}=1$	Аммиак билан нейтраллангандан сўнг $\text{pH}=11$
ФАН	0,084	1,20
ЭДЭ-10П	0,09	1,0
АН-31	0,98	1,30
ФБГ	0,85	1,26

9-жадвал маълумотларидан аммиак билан нейтралланганда эритманинг pH ортиши билан анионитни мис ионларини сорбцияси ортади. Бу шубҳасиз водород ионлари концентрациясини камайиши билан мисни анионитлар билан билан барқарор комплексларни ҳосил қилиши билан изоҳланади. Мис сорбциясини $\text{pH}=1\div 11$ интервалида тадқиқи солиштирилган барча

анионитларда мисни комплекс ион шаклида максимал сорбцияси $pH=4,2$ да кузатилади ҳамда эритма pH нинг оптимал қиймати $4,2$ қабул қилинди. Мис ионлари концентрациясининг сорбцияга таъсири тадқиқи натижасида, худди шундай ишлаб чиқариш эритмалари мис ионларини суьултирилмасдан қўлланиши мумкинлиги аниқланди. Тажрибада ФБГ анионитидан мис ионларини сорбциялашда фойдаланиш мумкинлиги ва сорбцион кўрсаткичлари бўйича ЭДЭ-10П ва АН-31 анионитларидан қолишмаслиги аниқланган.

Амалиётда мис ионлари сорбциясини динамик шароитларда олиб борилиши истиқболли ҳисобланади, шу мақсадда тажрибаларни ФБГ анионитида ва ОН-шаклли АН-31 да текшириладиётган эритма концентрация-
22

си, оқими тезлиги, бошланғич эритма pH ва ҳароратига боғлиқ ҳолда динамик шароитларда олиб борилди. Таъкидлаш керакки, ОН-шаклни танланганлиги статик шароитларда сорбция тадқиқ қилинганда тузли шаклга нисбатан самараси юқорилиги билан асосланган. Таҳлиллардан олинган натижалар асосида ушбу жараённи олиб боришнинг оптимал параметрлари танланди ҳамда АН-31 саноат анионити билан бир қаторда маҳаллий хомашё асосида олинган ФБГ анионитини қўлланиши мумкинлиги кўрсатилган.

Молибден ионларини бензогуанидин, фурфурол ва ПЭПА асосида олинган анионит билан сорбцияси. Саноатда рангли металллар ва уларнинг йўлдошларини қайта ишлашда керакли компонентларни концентрлаш ёки ажратиш мақсадида селектив жараёнларни олиб борилиши талаб этилади. Металллар ионлари анионли комплекслар кўринишида бўлса анионли алмашилиш айниқса самаралидир. Саноатда металллардан молибден, рений, вольфрам, ванадий ва бошқалар муҳим ўрин ўрин эгаллайди. Маълумки, структурасида триазинли халқалари бор анионитлар молибден ионларига селективлик қобилятига эга. Шу сабабли олинган ФБГ анионитида молибденни сорбциясини ион шакли, муҳит pH , рақобатчи ионларнинг мажудлиги ва бошқа омилларга боғлиқ равишда тадқиқ қилинди. Натижалар саноат эритмаларидан молибденни ажратиш учун тавсия этилган АН-2Ф анионити ва молибден ионларига селектив бўлган ФА-С анионитлари билан солиштирилди. Молибденнинг сорбцияси статик шароитда, анионитларни ОН-, SO_4 -, Cl - шаклларда синовдан ўтказилди, аммоний молибдат эритмалари $pH=5$ га эга. Молибденни сорбциясини аммоний молибдатнинг тоза эритмаларидан ($C_{\text{бошл.}}=1$ г/л) ҳам, рақобатчи сульфат ионлари мавжуд бўлганда ($C_{Na_2SO_4}=1$ N г/л) ҳам олиб борилди. 10-жадвалга мувофиқ текшириладиётган анионитларнинг Cl -, ОН-, ва SO_4 -шаклларида сорбциялаш маълумотларини солиштириш шуни кўрсатадики, Cl - ва ОН- шаклларда молибден сорбцияси сульфат ионлари томонидан бир мунча камайтирилади, SO_4 -шаклда эса бу ҳодиса кузатилмайди.

10-жадвал

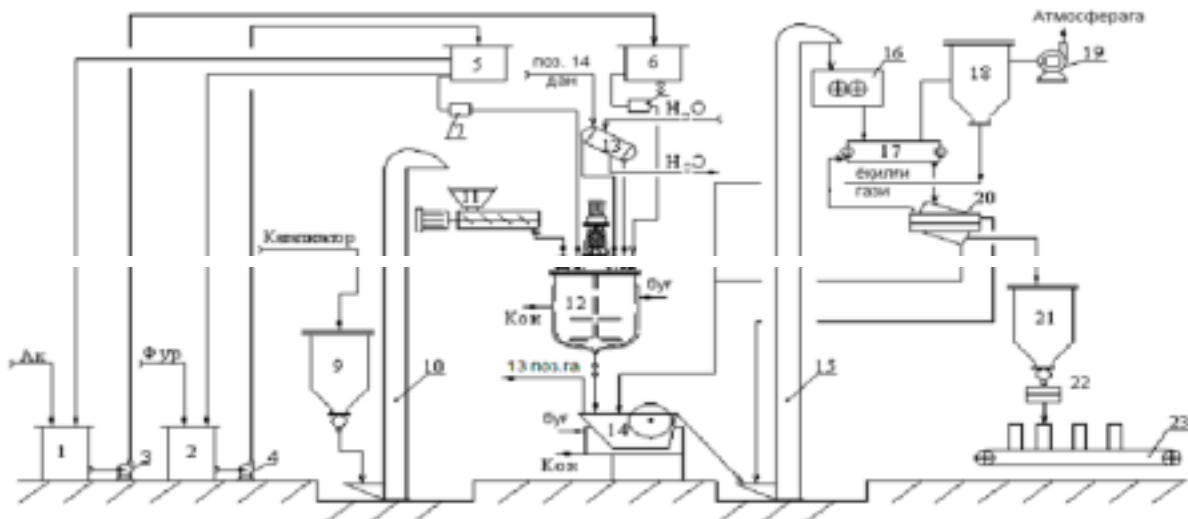
Текшириладиётган анионитларда молибденнинг сорбцияси

Анионитлар	Тоза эритмадан ютилган молибден, мг/г	Тақсимлани ш коэффициент и, мг/л	1N Na ₂ SO ₄ эритмаси иштирокида ютилган молибден, мг/г
ФБГ, ОН-шакл	201	-	168
S04-шакл	285	374	252
C1-шакл	230	-	195
ФА-С, ОН-шакл	78	-	60
S04-шакл	115	212	60
C1-шакл	68	-	60
АН-2Ф, C1-шакл	230	320	62

10-жадвалга кўра, ФБГ анионити молибденга нисбатан юқори селективлик хусусиятига эгадир. Унинг сорбцияси тоза аммоний молибдат эритмасида ҳам, рақобатчи ионлар мавжудлигида ҳам деярли бир хилдир.

23

Катионитнинг сорбцион, физик-кимёвий ва механик хоссаларини тадқиқи асосида карбоксил катионит олиш технологик схемасини яратилди.



1-акрил кислотаси учун сиғим, 2-фурфурол учун сиғим, 3,4-насослар, 5,6-босим сиғимлари, 7,8-дозаторлар, 9-катализатор бункери, 10,15-элеваторлар, 11-тўйинтирувчи, 12-реактор, 13-конденсатор, 14-барабанли кристаллизатор, 16-валли майдалагич, 17-тасмали куритгич, 18-циклон, 19-вентилятор, 20-тебратувчи элак, 21- тайёр маҳсулот бункери, 22-кадоклаш мосламаси, 23-конвейер.

6-расм. Катионит олишнинг технологик схемаси.

Диссертациянинг «Кўнғирот сода заводи чиқиндиси асосида

реагентлар олиш ва уларни сувни тозалаш жараёнларида тадқиқ қилиш» деб номланган бешинчи боби Қўнғирот сода заводи чиқиндиси асосида реагент олиш технологиясини ишлаб чиқиш ва уларни саноат оқава сувларини тозалаш жараёнларида қўллашга бағишланган. Саноат сувларини самарали тозалаш воситаларини топиш мақсадида Фарғона пахта комбинати мисолида, реагент усули ишлаб чиқилган. Реагент сифатида Қўнғирот сода заводи таркибида калций тутувчи чиқиндиси асосида калций гидросиликати олинган ва алюминий сульфат коагулянти билан биргаликда қўлланилган.

Саноат оқава сувларини калций гидросиликат реагенти ёрдамида тозалаш. Таклиф этилган адсорбент-реагент тайёр ҳолатда эмас, балки суюлтирилган натрий ва калций эритмаларида уни ҳосил бўлиш вақтида ажралаётган маҳсулот золь → гел ўтиш босқичида коллоид даражадаги дисперсликка эга бўлган калций гидросиликат таклиф этилган. Тозалаш усули қуйидагича амалга оширилади: турли бўёқ моддалари бор бўлган саноат оқава сувига калций хлорид, натрий силикат ва алюминий сульфатдан иборат сувли суспензия қўшиб аралаштирилганда, ивиқ ҳосил бўлиб, аралашмани коагулланиши содир бўлади. Эритмани максимал тиниклашиши амалда бир зумда бўлади ва 2-5 дақиқадан сўнг чўкмани ажратиш мумкин бўлади. Бу усулни бошқа қаттиқ адсорбентлардан афзаллиги чўкмани сепарат усули билан ажратиш олиш мумкинлигидадир. Олинган чўкмани яна қайтадан оқава сувнинг кейинги қисмига қўшилади ва озгина миқдорда алюминий сульфат қўшимчаси билан қайта ишланади. Корхона рангли оқава сувларини 200-600 мг/л миқдордаги калций гидросиликати ва алюминий сульфат билан ишлов берилганда тозалаш даражаси 94-98 фоизгача етди.

24

Диссертациянинг **«Ион алмашувчи сорбентлар ва реагентларни сувни тозалаш ва юмшатиш бўйича саноат-тажриба синовлари»** деб номланган олтинчи бобида Қўнғирот сода заводи саноат сувларини олинган карбоксил катионитни қўллаб, саноат-тажриба синовлари маълумотлари келтирилган. Таҳлил натижаларига кўра катионит калций ва магний ионларига нисбатан юқори сорбцион хоссага эга ва сувларни юқорида кўрсатилган ионлардан самарали тозалаб, уни юмшатади ва Қўнғирот сода заводида ҳар 1 тоннасини 16 млн. сўмдан олинаётган қимматбаҳо КУ-2-8 катионити ўрнига саноат сувларини деминераллаш учун тавсия этилган.

Карбоксил катионитни “Бектемир спирт – экспериментал заводи” АЖ саноат сувларини деминерализациясида қўллаб, саноат-тажриба синовлари олиб борилган. Натижаларга кўра Na-шаклли катионит артезиан ва техник сувларни юмшатиш жараёнида, сувнинг қаттиқлигини 4,5 дан 0,05 мг-экв/л гача камайтириб, 90 фоизгача деминераллайди. Катионит юқори сорбцион ва эксплуатацион хоссаларга эгаллиги сабабли, корхонада фойдаланилаётган КУ-2-8 сулфокатионити ўрнига қўллашга тавсия этилган.

“Ўзметкомбинат” АЖда ионалмашувчи сорбентлар СКДФ сулфо катионити, КФ-карбоксил катионит ва ФБГ-анионитини қўллаб саноат тажриба синовлари ўтказилди. Барча кўрсатилган сорбентлар маҳаллий

фурфурол асосида, КФ-катионити акрил кислотаси асосида олинган.

Синовлар комбинатнинг кислород-компрессор цехи (ККЦ) ёпиқ айланма цикли суви намуналарида ўтказилган. Тозалаш уч босқичли ионалмашиниш усулида босқичма-босқич оқава сувни аввал СКДФ сулфокатионитидан, сўнг КФ карбоксил катионитдан ўтказилди, бунда нефт маҳсулотларидан ва (Na^+ ,

K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) катионлардан тозалаш 4,9 дан 0,64 мг-экв/л гача юмшатиш билан боради. Сувни катионирлашдан сўнг тозалашнинг учинчи босқичида ФБГ анионитидан ўтказилганда сув Cl^- , SO_4^{2-} ионларидан тозаланади.

11-жадвал

«Ўзметкомбинат» АЖ ККЦ айланма сувларини сорбентлар билан тозалашнинг саноат-тажриба синов натижалари

Ифлослантувчи моддалар номи	Ўлчов бирлиги	ККЦ айланма сувларини нинг таркиби	СКДФ катионитидан ўтказилган да (I босқич)	КФ катионитидан ўтказилган да (II босқич)	ФБГ анионитидан ўтказилган да (III босқич)
Сувнинг қаттиқлиги	мг-экв/ л	4,9	2,1	0,7	0,64
Кальций	мг-экв/ л	2,9	1,3	0,45	0,4
Магний	мг-экв/ л	2,0	0,8	0,25	0,24
Умумий ишқорийлиги	мг-экв/ л	7,8	5,0	2,1	0,9
Хлоридлар	мг/л	201,7	190,3	160,8	35,45
Умумий тузлар миқдори	мг/л	1200	560	320	130
рН	-	8,6	7,5	7,3	7,2
Ҳарорат	°С	16	16	16	16

11-жадвалга кўра, “Ўзметкомбинат” АЖ ККЦ айланма сувларини тозалаш даражаси чегара меъёр даражасига етган. Ушбу сорбентларни жорий этилишидан кутилаётган иқтисодий самара йилига 330 млн. сўмни ташкил этади. Олинган сорбентларнинг механик мустаҳкамлиги 97,9 фоизлиги ва

120°С гача иситилганда сорбцион қобиляти ўзгармаслиги сабабли “Ўзметкомбинат” АЖ саноат сувларини тозалашда қўллашга тавсия этилган.

Қўнғирот сода заводи чиқиндисидан олинган калций гидросиликати ни қўллаб реагент усулида Фарғона пахта комбинати оқава сувларини тозалаш

бўйича ЎзР ФА Умумий ва ноорганик кимё институти “Кимёвий технология” лабораториясида йиғилган тажриба мосламасида лаборатория синовлари олиб борилган. Реагент усулида ($\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) рангли оқава сувларни рангсизланиш даражаси – 95-98 фоизга етиши, амалдаги ноқулай адсорбцион усул ўрнига нисбатан ихчам ва самарали кальций хлорид, алюминий сульфат ва натрий гидросиликатнинг комплекс эритмасини қўллашга асосланган реагент усули тавсия этилган.

ХУЛОСА

1. Фурфуролни бензогуанидан ва дифенилгуанидин билан комплекс ҳосил қилиш хусусиятига эга бўлган полифункционалли кучсиз асосли анионит – сорбентлар олиш усули тавсия этилган;
2. Фурфуролни акрил кислотаси билан поликонденсациялаш йўли билан саноат эритмаларидан рангли металллар ва уранил ионларини танлаб сорбциялаш қобилиятига эга бўлган янги монофункционал карбоксил катионит – сорбент олиш усули тавсия этилган;
3. Фурфуролни ПЭПА ва бошқа мономерлар билан поликонденсацияси реакциясининг кинетик тадқиқотлари асосида тезлик константалари ва реакциянинг активланиш энергияси ҳисобланган, сорбентлар олиш технологиясини реакция ҳарорати, бошланғич моддалар концентрацияси, катализатор ва бошқаларга боғлиқлиги кўрсатилган;
4. Импорт ўрнини босувчи ионалмашувчи сорбентларнинг асосий кимёвий, физик-кимёвий параметрларини (кальций, магний, мис, молибден ва бошқа ионлар сорбцияси, алмашиш сифими кўп функционаллиги, функционал группаларни диссоцияланиш даражаси) ионалмашувчи сорбентлар олишга яроқли бўлган ҳом ашёларнинг кимёвий таркиби, физик кимёвий ва адсорбцион хоссаларига корреляцион боғлиқлиги кўрсатилган;
5. Ишлаб чиқариш оқава сувларини тозалаш учун илк бор Қўнғирот сода заводи чиқиндисидан турли функционалли, хоссалари аввалдан белгиланган кальций гидросиликати реагенти олиш технологияси тавсия этилган.
6. Саноат сувларини самарали тозалашнинг янги реагентли усули ишлаб чиқилган, реагент сифатида 200-600 мг/л кальций гидросиликати, 100-200 мг/л алюминий сульфат коагулянти билан қўланилганда, оқава сувни тозалаш даражаси 94-98 фоизга етиши аниқланган ва усулнинг принципиал технологик схемаси тавсия этилган.
7. Олинган сорбентларни кимёвий, физик-кимёвий ва сорбцион хоссалари таҳлили асосида саноатда қўлланиш соҳалари аниқланган ҳамда уларни саноат сувларини тозалаш ва юмшатишда “Қўнғирод сода заводи” АЖ, “Бектемир спирт – экспериментал заводи” АЖ ва “Ўзметкомбинат” АЖда қўлланишига тавсия этилган.

**ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, НАУЧНО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ЦЕНТРЕ ХИМИИ И ФИЗИКИ
ПОЛИМЕРОВ, ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ
ИНСТИТУТЕ И ТАШКЕНТСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
ТЕХНИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

МУТАЛОВ ШУХРАТ АХМАДЖАНОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ
ВОД НА ОСНОВЕ НОВЫХ СОРБЕНТОВ И РЕАГЕНТОВ ИЗ
МЕСТНОГО СЫРЬЯ**

11.00.05 – Охрана окружающей среды и рациональное
использование природных ресурсов
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

Ташкент – 2016 год

Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Докторская диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский) размещен на веб-странице по адресу www.tkti.uz и Информационно-образовательном портале «ZIYONET» по адресу www.ziyonet.uz.

Научный консультант:

Официальные оппоненты:

Хамраев Сайфулла Садуллаевич
доктор химических наук, профессор

Абдусаттарович доктор технических наук, профессор

Акбаров Хамдам Икрамович
доктор химических наук, профессор

Тоджиходжаев Зокирхўжа

Ведущая организация: Ферганский политехнический институт

Защита состоится « » 2016 г. в часов на заседании разового Научного совета 16.07.2013.К/Т.14.01 при Институте общей и неорганической химии, Научно-исследовательском центре химии и физики полимеров, Ташкентском химико-технологическом институте и Ташкентском государственном техническом университете (адрес: 100170, г. Ташкент, ул. М.Улугбека, 77а. Тел: (99871) 262-56-60, факс: (99871) 262-79-90, E-mail: ionxanruz@mail.ru)

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии АН РУз за №____, с которой можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре (100170, г. Ташкент, ул. М.Улугбека, 77а. Тел: (99871) 262-56-60).

Автореферат диссертации разослан « » 2016 года.
(протокол рассылки № ____ от _____ 2016 г.).

Б.С.Закиров

Председатель Научного совета по присуждению
учёной степени доктора наук, д.х.н.

А.М.Реймов

Учёный секретарь Научного совета по присуждению
учёной степени доктора наук, д.т.н., с.н.с.

С.С.Хамраев

Председатель Научного семинара при Научном
совете по присуждению учёной степени доктора наук,
д.х.н., профессор

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире применение современных технологий в ускорение развитие промышленности, решение экологических проблем, производства конкурентоспособных и экологически чистых веществ превращается в актуальную проблему. В последние годы на основе новые разработки, инновации и рост производства необходимых продуктов. На этих технологии с применением активных химических веществ для очистки сточных вод разработать анионитов и катионитов, улучшение их физико-химических, адсорбционных свойств важное научно-практическое значения.

В металлургической, химической и других отраслях для очистки промышленных сточных вод, а также выделения ионов некоторых металлов, широко используются сорбционноспособные, ионообменные сорбенты и реагенты.

В связи с ростом потребности республики в различных ассортиментах ионообменных сорбентов, является целесообразным внедрение их в производство на основе местного сырья. Проблема очистки промышленных сточных вод, а также их деминерализация может решить не только проблему охраны окружающей среды, но и разрешить эффективное использование материальных ресурсов и сырья нашей страны, посредством производства импортозамещающих сорбентов и реагентов.

Основной задачей усовершенствования технологических процессов и природоохранной деятельности, является модернизация и реконструкция производственных предприятий, снижение воздействия на окружающую среду, повышение эффективности комплексного и рационального использования природных ресурсов посредством внедрения экологически чистых и ресурсосберегающих технологий, в том числе источников восстановления энергии. Использование большого количества водных ресурсов в рудно-металлургической и химической промышленности, требует осуществления комплекса мероприятий по снижению загрязнения окружающей среды и внедрения в производство, с экологической точки зрения, малоотходных технологий.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, посвященной «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011-2015 годах» утверждённой постановлением Президента Республики Узбекистан № 1442 от 15 декабря 2010 года и постановлении № 142 Кабинета Министров Республики Узбекистан от 27 мая 2013 года «О Программе действий охраны окружающей среды Республики Узбекистан на 2013-2017 годы», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий

республики IV. «Экология и рациональное пользование природой» развития науки и технологий республики.

Обзор иностранных научных исследований по теме диссертации.

Научные исследования направленные очистке промышленных вод при помощи ионообменных сорбентов, осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе, Global Environment Strategies (IGES) (Japan), Nanyang Technological University (NTU) (Singapore), Environment Canada's National Water Research Institute (NWRI) (Canada), National Research Council (US) Safe Drinking Water Committee, Belhim (Республика Беларусь), Technical Adviser (Chemical) Government of Gujarat Industries commissioner (India), VVP Engineering College (India), United States Environment Protection Agency (US), Institute of Chemical Engineering, Bulgarian Academy of Science (Bulgaria), институт «Общей и неорганической химии» Академии наук РУз.

В результате исследований, проведенных в мире по очистке и смягчения жесткости производственных сточных вод с помощью природных и синтетических сорбентов, получены ряд научных результатов, в том числе: разработан сорбционный способ извлечения меди, цинка, кадмия, мышьяка и других ионов из растворов (National Research Council, US), (Safe Drinking Water Committee, NTU, Singapore), создано использование сорбентов для смягчения жесткости промышленных и питьевых вод (VVP Engineering College, Belhim), разработаны методы очистки вод от органических и неорганических соединений при термической и реагентной обработке на основе активированного угля (NWRI, Canada), Bulgarian Academy of Science, Bulgaria, разработаны и внедрены методы применения в качестве природных сорбентов лигнита, бентонита и цеолита, обладающих активными сорбционными свойствами (Technical Adviser (Chemical) Government of Gujarat Industries commissioner, India).

В мире по очистке промышленных вод ионообменными сорбентами, по ряду приоритетных направлений проводятся исследования, в том числе: смягчение промышленных и питьевых вод; извлечение из растворов ионов металлов и химических соединений; эффективное использование природных и синтетических сорбентов с высокими сорбционными свойствами, усовершенствование возможности многократного использования водных ресурсов в производстве.

Степень изученности проблемы. Научные исследования проводятся вопросам создания дисперсных систем, получения ионообменных полимеров, регулирования и изучения их физико-химических свойств М.М. Дубинина, Ф.Д. Овчаренко, Ю.И. Тарасевича, А.В. Киселева, К.И. Чмутова, А.Б. Пашкова, К.М. Салдадзе, К.Б. Мусабекова, Ш.Б. Батталовой, Ю.А. Эльтекова, V. Tascana, Y. Iemuro, S. Nonako, K. Sugino, K. Cirai, R. Kitavaki, R. Heping, G. Bayd, A. Lurre, G. Maneske, H. Heller, G. Yander, V. Slater, C. Harland, H. Hofman, B. Rivas, M. Jara,

Е.Рейра, под руководством К.С.Ахмедова Э.А. Арипова, Ф.Л.Глекель, С.С.Хамраева, С.Н.Аминова, А.А. Агзамходжаева,

30

У.К. Ахмедова, Г.У.Рахматкориева, С.З.Мўминова, Б.Н.Хамидова, В.П.Гуро, Г.Р. Нарметовой, И.К.Сатаева, О.К.Бейсенбаева, А.С.Султонова, Н.У.Ризаева, М.А.Аскарлова, А.Т.Джалилова, Ф.А.Магруппова, Р.А.Назировой, С.М. Туробжоновым.

С учётом использования большого количества водных ресурсов в химической и рудно-металлургической промышленности ими созданы технологии по применению и получению ионообменных сорбентов и реагентов с сорбционными свойствами для очистки вод и извлечения ионов некоторых металлов.

Разработка технологии получения импортозамещающих реагентов на основе местного фурфурола имеет актуальное научно-практическое значение для очистки кальций содержащих производственных сточных вод Кунградского содового завода и решения проблем охраны окружающей среды на промышленных объектах.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами, где выполняется диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ прикладных проектов Ташкентского химико-технологического института «Очистка промышленных сточных вод от ионов металлов ионообменным методом» (2012-2015 гг.), а также ИТД-6 (ЁА 6-1). В рамках прикладного проекта по теме «Разработка эффективной технологии очистки текстильных промышленных сточных вод от красителей» (2014-2015 гг.).

Целью исследования является раскрытие возможностей применения ионообменных сорбентов в процессах деминерализации, при очистке сточных вод от ионов металлов в химической и металлургической промышленности, разработка методов получения реагентов из отходов производства и эффективных ионообменных сорбентов на основе фурфурола.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие **задачи исследования:**

определение адсорбционных и физико-химических свойств, химического состава исходных сырьевых материалов пригодных для получения ионообменных сорбентов и реагентов ;

получение слабоосновных анионит – сорбентов, обладающих избирательной сорбционной способностью по отношению к ионам цветных и редких металлов (Мо, Си и др.) образующих комплекс фурфурола с бензогуанидином в присутствии полиэтиленполиамина (ПЭПА) путём поликонденсации;

получение катионит–сорбента монофункциональной карбоксильной группы путем поликонденсации фурфурола с акриловой кислотой;
определение оптимальных условий получения анионитов, катионит –

сорбентов и определение влияния температуры реакции, соотношения исходных веществ, концентрации катализатора и др. на свойства полученных ионообменных сорбентов;

31

разработка технологии получения реагентов и сорбентов и исследование физико-химических, сорбционных и текстурных свойств (сорбция ионов кальция, магния, меди, никеля, молибдена и др., сорбционной емкости, монофункциональности, степени диссоциации функциональных групп) полученных ионообменных сорбентов и реагентов.

Объектами исследования являются фурфурол и отход Кунградского содового завода.

Предметом исследования являются монофункциональный карбоксильный катионит и аниониты, образующие устойчивые термохимические комплексы, селективные к ионам цветных металлов.

Методы исследования. В диссертации из физико - химических методов анализа применены: элементный анализ, алкалометрическое титрование, определение количества фурфурола методом полярографии, определение бромного числа методом Кнопфа, трилометрия, йодометрия, ИК-спектроскопия, потенциометрическое титрование, термогравиметрия и газо жидкостная хроматография и др.

Научная новизна исследования заключается в следующем: поликонденсацией фурфурола с бензогуанидином и дифенилгуанидином получены аниониты – сорбенты, образующие с ионами цветных металлов слабоосновной полифункциональный, термохимически устойчивый комплекс.

путём поликонденсации фурфурола с акриловой кислотой, получен монофункциональный карбоксильный катионит – сорбент, обладающий свойствами избирательной сорбции ионов цветных металлов и уранила из промышленных растворов.

на основе кинетического исследования процесса, определена зависимость константы скорости, энергии активации от температуры, концентрации исходных веществ, количества катализатора и других факторов;

установлена корреляционная зависимость основных химических, физико-химических свойств (сорбция ионов кальция, магния, меди, никеля, молибдена и др., сорбционная ёмкость, монофункциональность, степень диссоциации функциональных групп) импортозамещающих ионообменных сорбентов с химическим составом, физико-химическими и адсорбционными свойствами исходных сырьевых материалов;

разработана технология использования фурфурола местного производства и отхода Кунградского содового завода для получения ионообменных полимерных сорбентов различной функциональности и реагента гидро силиката кальция с заранее заданными свойствами для процессов очистки и

смягчения производственных сточных вод и извлечения ионов цветных металлов.

Практические результаты исследования.

Поликонденсацией фурфурола бензогуанидином и дифенилгуанидином разработан способ получения полифункционального слабоосновного, термохимически устойчивого анионита.

32

На основе поликонденсации фурфурола с акриловой кислотой разработан способ получения монофункционального карбоксил катионита. Разработана технология получения кальций гидросиликата на основе фурфурола и отхода Кунградского содового завода.

Усовершенствован технологический процесс применения сорбентов полученных на основе фурфурола при очистке и смягчении воды.

Достоверность полученных результатов обоснована совокупностью выводов научных исследований и рекомендаций, так как они установлены на основе современных методов химического и физико-химического исследования. Технология производства и применение разработанных сорбентов и реагентов апробирована в опытно-промышленных испытаниях с подтвержденными актами, рекомендованными к внедрению в производство.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследований.

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

Практическая ценность результатов исследования заключается в том, что на основе фурфурола местного производства и отхода получены новые ионообменные сорбенты и реагенты, которые рекомендованы для очистки и смягчения производственных вод. Выявленные закономерности сорбции имеют важное значение при совершенствовании технологии очистки производственных вод, получении ионообменных сорбентов на основе фурфурола местного производства.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов был разработан эффективный способ очистки сточных вод новыми сорбентами и реагентами, полученных на основе местного сырья:

разработаны технические условия (Ts14825224-01:2015г.) получения карбоксильного катионита и утверждены агентством «Узстандарт»; получен патент на способ получения монофункционального карбоксильного катионита на основе поликонденсации фурфурола с акриловой кислотой (№ IAP 03458, 2007г.), что даст возможность сорбции ионов цветных металлов и

урашила из растворов;

внедрен в процесс очистки и смягчения промышленных сточных вод пищевой, химической и металлургической промышленности Республики Узбекистан катионит и анионит на основе фурфурола (Справка «Узвиносаноат-холдинг», АА-02/1-1042, от 17 мая 2016 г).

Апробация результатов исследования. Результаты исследований обсуждались и были апробированы на 11 республиканских и международных научно-практических конференциях: научная конференция молодых ученых

33

посвященная памяти академика АН РУз Юнусова С.Ю. (Ташкент, 2004); I и II-Республиканская научно-практическая конференция, посвященная 70 и 75-годовщине академика АН РУз Ганиева А.Г. (Термез, 2002, 2005); Республиканская научно-техническая конференция «Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефтегазовой и пищевой промышленности» (Бухара, 2010); Международная научно-техническая конференция «Современные техники и технологии горнометаллургической отрасли и пути их развития» (Навои, 2010); III- Международная конференция Российского химического общества имени Менделеева Д.И. «Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии в химической и нефтехимической промышленности» (Москва, 2011); Санкт-Петербургская конференция «Наука о полимерах» (Санкт-Петербург, 2013); Республиканская научно-практическая конференция «Вопросы повышения экологической культуры среди молодёжи» (Ташкент, 2014); Республиканская научно-техническая конференция «Прогрессивные технологии получения композиционных материалов и изделий из них» (Ташкент, 2015); Международная научно-техническая конференция «Молодёжь и XXI век – 2015» (Россия, Курск-2015); Международная конференция по охране окружающей среды (Карши, 2015).

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 46 научных работ. Из них 1 монография, 15 научных статей, в том числе 12 статей в республиканских и 3 статьи в зарубежных журналах рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, получено 2 патента РУз.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 190 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Современные представления о свойствах, способах получения и эффективности применения ионообменных полимерных сорбентов»** представлен литературный обзор, посвященный современному состоянию технологий получения и применения ионообменных сорбентов и реагентов, включающий их составы и свойства, способы их получения и активации, а также их применения для очистки производственных сточных вод и извлечения ионов ценных металлов из технологических растворов.

Вторая глава посвящена методам постановки эксперимента, анализу сырья и получаемых ионообменных сорбентов и реагентов, где подробно освещены отличительные особенности поставленных экспериментальных работ от известных, а также методы анализа исходных и очищенных сточных вод. Установлены физико-химические свойства и составы исходных сырьевых материалов, подобранных для получения эффективных импортозамещающих ионообменных сорбентов.

Третья глава диссертации **«Получение ионитных сорбентов»** посвящена разработке технологии получения ионитных сорбентов и изучению их физико-химических свойств. В разделе синтез и исследование анионитных сорбентов исследованы закономерности образования анионо-обменных сорбентов путем поликонденсации фурфурола, полиэтилен-полиамин (ПЭПА) и гуанидинов. Использование в качестве исходного мономера гуанидинов, содержащих аминогруппы, способствует получению анионных сорбентов без применения химических превращений, а наличие аромата

тических ядер в структуре анионита в сочетании с гетероциклами фурфурола способствует значительному повышению химической, термической устойчивости ионита. Кроме этого наличие в структуре триазинового цикла способствует повышению избирательности анионита к ионам цветных и редких металлов, в частности к ионам молибдена. Ввиду того, что при синтезе анионита в качестве главного носителя ионогенных групп был использован ПЭПА, представляло интерес исследование кинетики реакции поликонденсации фурфурола с указанным амином. В связи с поставленной задачей исследовалось влияние температуры реакции, соотношение исходных веществ, количества и природы растворителя и других факторов на процесс поликонденсации ПЭПА с фурфуролом. ПЭПА при комнатной

35

температуре взаимодействует с фурфуролом бурно, с выделением тепла. Для снижения экзотермичности и равномерного течения реакции поликонденсации ПЭПА с фурфуролом проводили в присутствии растворителя. В качестве последнего были использованы: этиловый, изоамиловый спирт, диметилформамид, толуол. Наибольший выход полимера получается при использовании изоамилового спирта и диметилформамида. Использование 0,5-0,6 весовых частей растворителя на одну весовую часть ПЭПА приводит к бурному течению реакции поликонденсации, при этом получается хрупкий полимер с низкой механической прочностью. Увеличение количества растворителя от 1,5 до 2,5 весовых частей приводит к длительному отверждению реакционной массы (100-120 часов). При использовании одной весовой части растворителя и одной весовой части ПЭПА, процесс поликонденсации протекает более равномерно и полученные аниониты обладают достаточной обменной емкостью и хорошей механической прочностью.

Влияние температуры на процесс поликонденсации ПЭПА с фурфуролом. Скорость реакции поликонденсации ПЭПА с фурфуролом изучали при 80, 90, 100, 110°C, мольное соотношение ПЭПА к фурфуролу было постоянным 2:1. Результаты опытов приведены в табл.1 и рис.1. При расчете константы скорости реакции по изменению концентрации фурфурола предполагали, что образование полимера происходит за счет взаимодействия карбонильной группы фурфурола с подвижными водородами аминогрупп ПЭПА. При этом первым этапом реакции является образование метилольных производных. При замещении обоих атомов водорода амина могут образоваться диметилольные производные. Образовавшиеся таким образом, метилольные производные вступают во взаимодействие друг с другом, отщепляя воду и образуя поперечные мостики, связывающие отдельные молекулы амина. Экспериментальные результаты согласуются с данными ИК-спектроскопических исследований исходных веществ и полученного полимера. Полоса поглощения в области 1670 см^{-1} , соответствующая - группам фурфурола и полосы поглощения $1480, 1580, 1150, 650-900\text{ см}^{-1}$, соответствующие $-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}$ - группам ПЭПА, по мере увеличения степени

превращения полимера уменьшают свою интенсивность. В ИК-спектре полученного полимера почти отсутствуют полосы поглощения, соответствующие альдегидной группе – следовательно, взаимодействие ПЭПА с фурфуролом происходит за счет взаимодействия карбонильной группы альдегида с подвижным водородом аминогруппы ПЭПА.

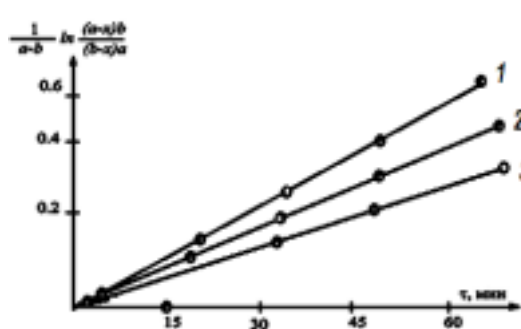
На рис.1 представлена зависимость степени превращения полимера от продолжительности процесса при различных температурах. На основании этих результатов найдена логарифмическая зависимость изменения концентрации реагирующих веществ. Для расчета применялись результаты, которые соответствовали степени превращения не более 20%. Из 2 рисунка видно, что в координатах τ –

¹ наблюдается линейная зависимость,

$$\ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

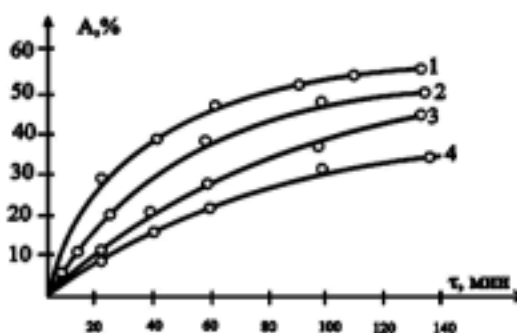
которая указывает на то, что данный процесс может быть отнесен к реакциям, протекающим по уравнению второго порядка.

36



1 – 110°C, 2 – 100°C, 3 – 90°C, 4 – 80°C.

Рис.1. Степень завершенности (А, %) поликонденсации фурфурола с ПЭПА при различных температурах.



Логарифмические изменения концентрации реагирующих веществ в процессе реакции при различных температурах.

1 – 110°C, 2 – 100°C, 3 – 90°C **Рис. 2.**

Зависимость константы скоростей от температуры подчиняется уравнению Аррениуса. Энергия активации реакции поликонденсации ПЭПА с фурфуролом, найденная из графической зависимости $\lg k$ от $1/T$ составила 13,5 ккал/моль. Из 1 таблицы видно, что при температуре 80°C продолжительность реакции поликонденсации составляет 13 часов, СОВ ионита 4,0 мг-экв/г. С увеличением температуры реакционной среды постепенно повышается СОВ, но при 110°C проявляется значительное уменьшение СОВ 4,9 мг-экв/г. При температуре 120°C, хотя продолжительность процесса сокращается почти в 3 раза по сравнению с 90°C, но одновременно падает величина СОВ до 4,2 мг-экв/г. Поэтому, на основании экспериментальных данных за оптимальную температуру реакции поликонденсации ПЭПА с фурфуролом приняли 100°C, при которой течение реакции равномерное и за 8

часов образуется анионообменный полимер, отличающийся хорошими показателями физико-химических и механических свойств.

Таблица 1

Влияние температуры реакции поликонденсации на физико-химические свойства анионитов

Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, час	Удельный объем набухшего анионита в ОН-форме мл/г	Статическая обменная емкость (COE) (по 0,1N р-ру HCl), мг-экв/г.
80	13	3,9	4,0
90	11	3,6	4,6
100	8	3,2	5,5-6,0
110	5.5-6	2,8	4,9
120	4.5	2,6-2,7	4,2

Влияние концентрации фурфурола на процесс поликонденсации. Концентрация исходных веществ при синтезе анионитов является важным фактором, влияющим на их физико-химические свойства. Использование различных соотношений исходных веществ приводит к получению анионитов с отличительными физико-химическими свойствами. Фурфурол при получении анионитов является конденсирующим сшивающим агентом и поэтому его концентрация в реакционной смеси влияет не только на сшивку, но также и на количественные соотношения активных групп (табл. 2).

37

Таблица 2

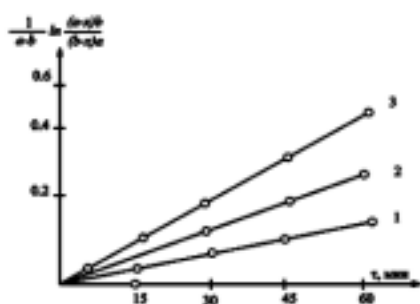
Зависимость свойств анионитов от концентрации фурфурола в реакционной фазе

Молей фурфурола в реакционной смеси	Статическая обменная емкость (по 0,1N р-ру HCl), мг-экв/г	Набухаемость в воде, %	Механическая прочность, %
1,5	3,3 – 3,8	124	94,0
2,0	5,5 – 6,0	158	97,0
2,5	5,8 – 6,5	173	87,0

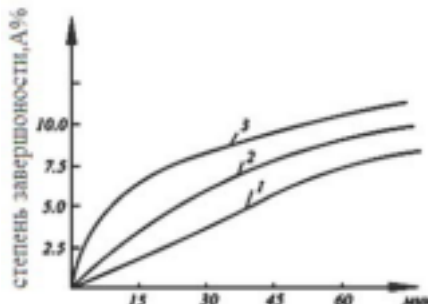
Подвижные атомы водорода аминогрупп ПЭПА взаимодействуют с альдегидной группой фурфурола, в результате чего часть исходных первичных

групп переходит во вторичные, а вторичные - в третичные. С увеличением количества фурфурола падает величина обменной емкости и набухаемости. При использовании 1,5 молей фурфурола, аниониты обладают высокой обменной емкостью, однако наблюдается окрашивание раствора кислоты, что можно объяснить частичной растворимостью продукта. Последнее обусловлено неполнотой взаимодействия фурфурола с ПЭПА. Из данных во 2 таблице видно, что наиболее оптимальным соотношением фурфурола является 2 моля.

Получение и исследование анионитов путем поликонденсации фурфурола с бензогуанидином. С целью установления влияния различных факторов на процесс поликонденсации проведены кинетические исследования реакции взаимодействия фурфурола с бензогуанидином по количеству не вступившего в реакцию фурфурола, с использованием полярографического метода анализа. Влияние температурного фактора на процесс поликонденсации исследовали при 90-100-110°C, сохраняя при этом мольное соотношение фурфурола к бензогуанидину 1,0:1,25. Кинетические показатели реакции поликонденсации рассчитаны на основе результатов, полученных до 20% степени превращения.



1 – 90°C; 2 – 100°C; 3 – 110°C. **Рис.3.**
Степень завершенности поликонденсации фурфурола с бензогуанидином.



1 – 90°C; 2 – 100°C; 3 – 110°C. **Рис.4.**
Логарифмические изменения концентрации реагирующих веществ в процессе реакции.

На 3,4 рисунке представлена степень завершенности реакции поликонденсации фурфурола с бензогуанидином и логарифмические изменения концентраций реагирующих веществ в зависимости от продолжительности реакции. Линейная зависимость, полученная, в координатах

38

¹ свидетельствует, о том, что реакция поликонденсации $(ax)b$

$$\ln \frac{a-b}{a} - \ln \frac{b-x}{b} = -kt$$

бензогуанидина и фурфурола описывается кинетическим уравнением II порядка. Энергия активации, рассчитанная из графической зависимости, $-\lg K$ от $1/T$ равна 17,23 ккал/моль. Следовательно, взаимодействие бензогуанидина с фурфуро-лом протекает с большей, затратой энергии, чем взаимодействие фурфурола с ПЭПА. Изучено влияние концентрации бензогуанидина на свойства анионита при постоянном соотношении ПЭПА и фурфурола (табл.3).

Таблица 3

**Зависимость свойств анионита от концентрации бензогуанидина в
реакционной смеси**

Количество молей бензо гуанидина в реакционн ой смеси	СОЕ по 0,1N НСl, мг-экв/г.	Удельный объем набухшего анионита в ОН-форме, мл/г	Сорбционная способность по молибдену ($C_{исх}=1$ г/л Мо), мг/г	
			Из чистого раствора молибдата аммония	Раст, молибдата аммония и 48 г/л SO_4^{-2} – иона
1,0	4,7-4,9	3,9	220	236
1,25	5,5-6,0	3,2-3,5	180	294
1,5	4,6	3,0	170-190	190
2,0	3,8-4,2	2,4-2,7	164	158

Данные 3 таблицы показывают, что увеличение концентрации бензогуанидина повышает избирательную способность анионита к молибдену, однако, при этом падает удельный объем анионита в воде и величина обменной емкости по молибдену. Это, по-видимому, обусловлено тем, что бензогуанидин имеет большую молекулярную массу, и повышение концентрации его в реакционной смеси, способствует увеличению сшивки полимера. При использовании 1,25 молей бензогуанидина анионит обладает достаточно высокой сорбционной и избирательной способностью к ионам молибдена, как из чистых растворов молибдата аммония, так и в присутствии конкурирующих ионов SO_4^{-2} . Поэтому за оптимальную концентрацию бензогуанидина приняли 1,25 молей от веса фурфурола.

Таблица 4

Сорбция молибдена испытуемыми анионитами

Аниониты	Поглощено молибдена из чистых растворов, мг/г	Коэффициент распределени я, мг/л	Поглощено молибдена в присутствии 1N р-ра Na_2SO_4 , мг/г
ФБГ, ОН-форма	201	-	168
SO_4 -форма	285	374	252
Cl-форма	230	-	195
ФА-С, ОН-форма	78	-	60
SO_4 -форма	115	212	60
Cl-форма	68	-	60

АН-2Ф, С1-форма	230	320	62
-----------------	-----	-----	----

Таким образом, на основании проведенных исследований анионообменный сорбент с высокой избирательностью к ионам молибдена

39

получается при мольном соотношении бензогуанидина и фурфурола 1:1,25 в присутствии ПЭПА в течении 4,5 часов при 100°C, в среде диметилформамида. В 4 таблице приведены основные свойства полученных анионитов.

Синтез и исследование карбоксильного катионита на основе продуктов взаимодействия акриловой кислоты и фурфурола. Исследован процесс образования карбоксильного катионита поликонденсацией акриловой кислоты с фурфуролом. Представлялось целесообразным установить оптимальные условия синтеза катионита с помощью кинетических исследований:

зависимость от температуры реакции, концентрации катализатора, и соотношения исходных веществ, и др. Фурфурол при взаимодействии с акриловой кислотой является не только конденсирующим агентом, но и мостикообразователем, поэтому, от его концентрации зависят сорбционные и физико-химические свойства полученных катионитов. Меняя соотношение фурфурола к акриловой кислоте были получены катиониты с различными свойствами. Увеличение количества фурфурола приводит к повышению числа поперечных связей, вследствие чего увеличивается механическая прочность, но уменьшается обменная емкость.

Таблица 5

Влияние соотношения исходных веществ на свойства 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 (COE) по 0,1N раствору едкого натрия, мг-экв/г	5,8-6,5	4,75-5,5	4,1-4,2
COE по 0,1N раствору хлористого кальция, мг-экв/г	3,5-4,2	2,6-2,8	2,2-2,4
COE по 0,1N раствору магния хлорида, мг-экв/г	3,0-3,2	2,8	2,4
COE по CuSO ₄ , (C _{исх} =1 г/л)	2,2-2,4	0,8-1,1	0,4-0,65
COE по NiSO ₄ (C _{исх} =1 г/л)	1,8-2,2	2,0-2,2	1,2-2,0

Механическая прочность, %	85-90	90-95	95-100
---------------------------	-------	-------	--------

Из данных 5 таблицы видно, что катионит с мольным соотношением 1 моль акриловой кислоты на 1 моль фурфурола, имеет наибольшую обменную емкость, поэтому дальнейшие исследования проводили на этом катионите. На основании проведенных исследований установлено оптимальное соотношение акриловой кислоты к фурфуролу 1:1 при температуре 80°C и количество катализатора 0,05 моль на моль фурфурола, обеспечивающее достаточно хорошие показатели сорбционных и физико-механических свойств.

Четвертая глава диссертации **«Сорбционные и физико-химические свойства полученных ионитных сорбентов»** посвящена изучению сорбционных свойств полученных ионитных сорбентов и определению их физико-химических, сорбционных и механических характеристик.

Изучение основных свойств анионитных сорбентов. Важное значение имеет исследование физико-химических и механических свойств ионообменных полимеров, позволяющих определить их достоинства и недостатки, а также область их применения. Физико-химические исследования ионообменников позволяют также определить пути модификации некоторых их свойств. В литературе практически отсутствуют сведения по применению ионитов, полученных с использованием в качестве сшивающего агента -

фурфурола, в различных областях химической технологии, что, очевидно, можно объяснить ограниченностью широких исследований по определению равновесных и кинетических характеристик, позволяющих в сопоставлении с промышленными образцами, выявить конкретные области их применения в народном хозяйстве. С этой целью нами были проведены подробные исследования физико-химических, сорбционных и механических свойств полученных ионообменных полимеров. На анионитах, полученных поликонденсацией ПЭПА, фурфурола, бензогуанидина - (ФБГ) и ПЭПА, фурфурола, дифенилгуанидина - (ФДГ), были проведены исследования отдельных закономерностей ионного обмена, которые могли бы служить основанием для физико-химической характеристики испытываемых анионитов. Величина их ионообменной способности в основном зависит от количества ионогенных групп ионита, степени их диссоциации, а также от природы и концентрации обмениваемых ионов. Статическую обменную емкость (СОЕ) определяли в растворах минеральных кислот (соляная, серная, азотная), обычно, содержащихся в производственных растворах. Полученные равновесные и кинетические показатели испытываемых анионитов сопоставляли с поликонденсационными, промышленными анионитами АН-31, АН-2Ф и АН-1. В 6 таблице представлены основные физико-химические свойства испытываемых анионитов.

Таблица 6

Основные физико-химические свойства полученных анионитов

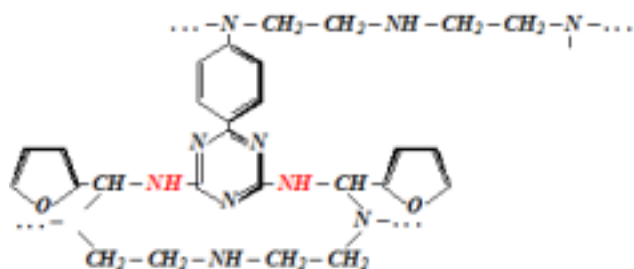
Показатели	Единица измерения	Анионит ФБГ	Анионит ФДГ
Насыпной вес	г/мл	0,65	0,55
Удельный объем набухшего анионита в ОН-форме	мл/г	2,8	3,8
СОЕ по 0,1N раствору HCl	мг-экв/л	4,8-5	6,5-12
СОЕ по 0,1N раствору HNO ₃	мг-экв/л	4,6	6,2
СОЕ по 0,1N раствору H ₂ SO ₄	мг-экв/л	4,5	6,3
Механическая прочность	%	99,9	99,9

В работе также исследована зависимость обменной способности полученных анионитов от pH среды и исходной формы ионогенных групп с использованием метода потенциометрического титрования. Полученные данные подтверждают принадлежность испытуемых анионитов к группе слабоосновных. На основании кривых потенциометрического титрования было установлено, что поглощение анионов в основном происходит в кислых и слабокислых средах.

В ИК-спектре исходного ПЭПА наблюдаются полосы поглощения в области 660-890 см⁻¹, 3500-3000 см⁻¹ связанные с валентными колебаниями первичных и вторичных аминогрупп. В спектрах анионита ФБГ также

41

наблюдаются полосы поглощения в области 900-600 см⁻¹, 3300 см⁻¹, связанные с колебаниями первичных и вторичных аминогрупп, однако интенсивность этих полос несколько уменьшена. Полосы поглощения в области 3100, 3600, 1010, 878 см⁻¹, связанные с валентными колебаниями -CH=CH- группы фуранового цикла свидетельствуют о присутствии фуранового кольца в структуре полученных анионитов. Отсутствие полос поглощения в спектре ионитов в области 1695-1670 см⁻¹, соответствующих альдегидной группе указывает, что фурфурол взаимодействует с бензогуанидином, дифенилгуанидином и ПЭПА за счет карбонильной группы. На основании алкалометрического и потенциометрического титрования, а также ИК-спектроскопических исследований, структуру полученных анионитов можно представить следующим образом:



на основе фурфурола, ПЭПА и
бензогуанидина

на основе дифенилгуанидина, фурфурола

и ПЭПА



Исследование свойств полученного карбоксильного катионита. Для установления функциональности и степени диссоциации ионогенных групп полученного катионита была снята кривая потенциометрического титрования. Кривая потенциометрического титрования полученного катионита характеризуется монотонно ниспадающей кривой указывающей на увеличение обменной емкости по мере увеличения рН среды. Присутствие ионогенных групп и структуру катионита также исследовали с помощью ИК спектроскопического исследования катионита и фурфурола. 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 результатов и анализа литературных данных структурную формулу катионита на основе акриловой кислоты и фурфурола, можно представить следующим образом:



Термическая устойчивость ионитов. 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.

Образцы ионитов подвергались термообработке в водной среде при температуре кипения воды в течении определенного времени. Мерой термической неустойчивости ионитов служила величина относительной потери емкости,

42

рассчитанная по результатам алкалометрического титрования ионита.

Обменная емкость полученного катионита в результате термообработки в течение 30 ч не меняет своего значения, а дальнейшее нагревание в воде снижает величину обменной емкости незначительно (100 ч - потеря емкости 1-3%) и по своей устойчивости к высокой температуре превосходит катионит на основе салициловой кислоты и фурфурола, объясняется отсутствием гидроксильной группы в структуре полученного катионита. *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. Влияние термообработки на катиониты изучали по потере обменной емкости, изменению степени набухания и веса в зависимости от длительности термообработки. Обменная емкость испытуемого катионита не меняется при температуре 150°C в течении длительного воздействия (24 ч), а незначительные потери веса связаны с выделением сорбированной воды. Заметное изменение свойств синтезированных катионитов наблюдается при температуре 180°C. *Термостойкость анионита в воде.* Устойчивость анионитов к термо гидролизу определяли их выдерживанием в течении 48 часов при температуре кипения воды. Затем анионит отделяли от водной вытяжки, сушили до воздушно-сухого состояния, взвешивали и определяли обменную емкость, удельный объем и насыпной вес. Установлено, что при температуре кипения воды свойства испытуемых анионитов изменяются с увеличением длительности термообработки незначительно. Это подтверждается уменьшением удельного объема анионитов после термообработки. При нагревании анионитов в воде незначительное уменьшение обменной емкости связано с процессом частичного термического дезаминирования, который представляет собой реакцию гидролиза, в результате которой в водную фазу переходят часть аминогрупп, при этом установлено, что после термообработки в течении 48 ч у анионита ФБГ обменная емкость уменьшилась на 3%, что соответствует количеству аминогрупп содержащихся в водной вытяжке анионита – 0,78 мг-экв/г. Тогда как у анионита АН-2Ф обменная емкость после термообработки в течении 48 ч уменьшилась на 24%, а водные вытяжки содержали 1,6 мг-экв/г на аминогрупп. Таким образом, исследования термической устойчивости полученных анионитов в воде позволяют сделать вывод о достаточно высокой термостойкости этих ионитов, обусловлено наличием в их структуре гетероциклического фуранового цикла, ароматических ядер и триазинового кольца бензогуанидина, которые предотвращают ионогенные группы от термического воздействия. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования анионита ФБГ в процессах сорбции различных ионов не только при нормальной, но и повышенной температуре.

Сорбция ионов уранила на полученном катионите. На полученном

43

катионите в Н и Na-формах исследовали сорбцию ионов уранила из раствора $U_2O(CH_3COO)_2$ в статических условиях. Величина сорбции ионов уранила на катионите составила в Н-форме 150 - 200 мг/г, а в Na-форме 350 - 395 мг/г. Изучено влияние pH среды на сорбцию ионов уранила с катионитом (рис.5).



1 - катионит в Н-форме,
2 - катионит в Na-форме.

Рис.5. Влияние pH - раствора на сорбцию

**ионов уранила с катионитом,
полученным из 0,1 N раствора
UO₂(CH₃COO)₂:**

Из 5 рисунка видно, что полученный катионит в Na-форме достаточно хорошо сорбирует ионы уранила в исследуемом интервале pH, тогда как в H-форме уранил-ион сорбируется из щелочных растворов. Максимальная сорбция уранил-иона в Na-форме доходит до 395 мг/г при pH=4,75. Десорбцию ионов уранила проводили 1N раствором соды. При этом, процент элюирования ионов уранила составил 95%. Предварительные данные по сорбции ионов уранила говорят о возможности использования синтезированного катионита в процессах извлечения ионов уранила из различных вод.

Сорбция ионов меди и других металлов полученными ионитами.

Известно, что в большинстве случаев на практике для концентрирования, разделения сложных смесей катионов в водных и органических средах, извлечение металлов более эффективными оказались высокомолекулярные аниониты поликонденсационного типа, содержащие слабоосновные аминогруппы. Для установления процессов поглощения катионов анионитами основными из которых являются процессы комплексообразования, образования малорастворимых осадков и молекулярная сорбция, необходимо изучить влияние природы функциональных групп, емкости и формы ионитов, природу поглощаемого катиона на процесс комплексообразования и образования осадков.

Таблица 7

Сорбция металлов поликонденсационными анионитами

№	Тип и форма анионита	Ионогенные группы	Сорбировано, мг-экв/г воздушно сухого ионита					pH равновесных растворов				
			Cu	Ni	Co	Zn	Cd	Cu	Ni	Co	Zn	Cd
1	ФА-С-ОН	-NH ₂ , =NH, OH	1,4 0	-	0,8 0	1,5 4	1,6 0	4,0 0		7,3 2 7,1 2 6,3 3		6,2 5
2	ФБГ - ОН	-NH ₂ , =NH	1,8 0	0,3 2	0,8 0	1,2 8	1,5 0	3,9 7		7,3 5 7,2 8 6,4 0		6,6 0
3	ФБГ - С1	-NH ₂ , =NH	1,0 0	-	-	-	1,2 0	2,8 9		5,0 8		4,3 3

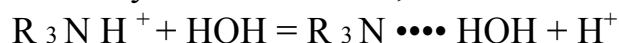
										5,3 6 5,6 3		
4	АН-2Ф - ОН	-NH ₂ , =NH, OH	1,0 0	0,2 0	0,1 0	0,1 0	0,3 0	4,3 0		7,5 0 7,1 6 6,3 1		6,5 0
5	АН-2Ф-С1	- NH ₂ ,=NH, OH	0,8 0	-	-	-	0,2 0	2,7 0		4,1 1 4,2 7 4,6 5		3,0 8
6	АН-1-ОН	-NH ₂ , =NH	0,4 0	-	0,2 0	-	0,1 2	4,4 0		6,1 4 5,8 0 6,1 8		5,4 6

С этой целью исследование сорбции катионов проводили на анионите – ФБГ, в статических условиях из растворов сульфата меди (0,05N, рН=3,5- 3,8), никеля (0,1N, рН=6,5), кобальта (0,1N, рН=5,5), цинка (0,1N, рН=5,5),

44

кадмия (0,1N, рН=5,5). Аниониты использовали в гидратных и солевых формах. Полученные результаты сопоставляли с результатами сорбции известным анионитом, полученным на основе фурфурола и сульфидов фенола (ФАС), а также с промышленными образцами АН-1, АН-2Ф (табл. 7).

Видно, что при использовании анионитов в ОН-форме происходит увеличение рН, тогда как количество сорбированных катионов уменьшается при использовании С1-формы. Это, по-видимому, объясняется тем, что сорбция в ОН-форме происходит за счет образования комплексных соединений и образования осадков малорастворимых гидроокисей, что согласуется с литературными данными. Как известно, солевая форма анионитов в реакцию комплексообразования не вступает, но вследствие частичного гидролиза в водных средах малодиссоциирующих оснований, какими являются исследуемые аниониты, по схеме:



в исследуемом растворе всегда присутствуют и в ОН-форме, которая образует координационные соединения с катионами некоторых цветных металлов, в

результате чего происходит их сорбция. Необходимо отметить, что в наших опытах комплексообразование с анионитами в Cl-форме наблюдается только с катионами меди и незначительно, кадмия, что по видимому сказывается на природе катиона комплексообразователя, его координационной активности, так и на оптимальном составе анионита при котором имеет место поглощение катионов вследствие комплексообразования. Уменьшение pH равновесных растворов при сорбции катионов анионитами в Cl-форме говорит также о том, что при контакте фаз происходит обменная реакция между обменивающимися ионами анионита и анионов соли. Обменная емкость анионитов по отдельным катионам, как видно из 7

таблицы неодинаково. Медь один из хорошо сорбируемых катионов. Поэтому, дальнейшие наши исследования направлены на исследование сорбции ионов меди, полученным анионитом в зависимости от различных факторов. С целью изучения конкретных объектов практического применения анионита ФБГ, нами подробно были исследованы процессы сорбции меди на этом анионите в статических условиях в зависимости от концентрации исходных растворов, кислотности растворов, pH среды и формы анионитов. Для установления влияния концентрации исходных растворов были сняты изотермы сорбции ионов меди из чистых растворов сульфата меди. Для сравнения также были исследованы поликонденсационные промышленные аниониты ЭДЭ-10П, АН-31 и фурановый анионит – ФАН. По результатам исследования влияния степени разбавления раствора сульфата меди на величину сорбции меди анионитом ФБГ, было установлено, что разбавление растворов сульфата меди в 4 раза почти не влияет на сорбцию меди анионитом ФБГ. Коэффициент распределения (Kp), с увеличением концентрации меди падает, то есть, в исследуемой системе, в соответствии с общей закономерностью, с увеличением концентрации раствора уменьшается избирательность ионита к ионам с большей валентностью, что характерно

45

для процесса сорбции из разбавленных растворов. Постоянное значение величины сорбции меди с разбавлением, согласно литературным данным, объясняется тем, что соотношение фаз зависит не только от активности обменивающихся ионов, но и от выбора величины концентрации. Для установления влияния кислотности раствора на сорбцию ионов меди, нами были использованы растворы сульфата меди, близкие по содержанию ионов меди и серной кислоты к производственным. Результаты сорбции ионов меди из кислых растворов анионитами представлены в 8 таблице.

Таблица 8

Влияние кислотности растворов на сорбционную способность анионитов

Анионит ОН-формы	Обменная емкость, мг-экв/г	
	раствор* CuSO ₄	раствор** CuSO ₄ +H ₂ SO ₄
АН-31	1,340	0,134

ФБГ	0,850	0,860
ЭДЭ-10П	0,502	0,0
ФАН	0,334	0,084

*- исходная концентрация по Cu – 80,2 мг-экв/л

**- исходная концентрация по Cu^{2+} - 75 мг-экв/л, по H_2SO_4 - 400 мг-экв/л Из данных 9 таблицы видно, что сорбция ионов меди в кислой среде сильно уменьшается. Это, по-видимому, объясняется слабой диссоциацией $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ групп анионитов в кислой среде. В растворах при $\text{pH}=1,0$ образование анионитами комплексных соединений с ионами меди не наблюдается. Подобное явление наблюдается и при сорбции ионов меди из кислых производственных растворов. Далее нами было исследовано влияние концентрации водородных ионов на сорбционную способность анионитов. Для этого, в качестве нейтрализующего агента, использовали концентрированный раствор аммиака. Приготовленные модельные растворы с $\text{pH}=1$ нейтрализовали концентрированным раствором аммиака. В начале при добавлении аммиака происходит нейтрализация серной кислоты, затем происходит образование осадка основных солей меди. Избыточное добавление аммиака приводит к растворению осадка, который переходит в аммиачную комплексную соль меди. В 9 таблице приведены результаты исследования извлечения ионов меди из модельных растворов ($C_{\text{исх}}\text{Cu}^{2+}=70$ мг-экв/л, $C_{\text{исх}}\text{H}_2\text{SO}_4=0,5\text{N}$ раствор) с нейтрализацией и без нее.

Таблица 9

Сорбция ионов меди из модельных растворов при различном значении pH среды

Анионит ОН-форма	Сорбция ионов меди, мг-экв/г	
	Модельный раствор $\text{pH}=1$	После нейтрализации раствором аммиака $\text{pH}=11$
ФАН	0,084	1,20
ЭДЭ-10П	0,09	1,0
АН-31	0,98	1,30
ФБГ	0,85	1,26

Из данных 9 таблицы видно, что с повышением pH раствора при нейтра-

лизации аммиаком сорбция ионов меди анионитами растет. Это, объясняется тем, что с понижением концентрации ионов водорода образуются устойчи-

вые комплексы меди с анионитами. Исследование сорбции меди в интервале $pH=1\div 11$ и определено, что максимальная сорбция меди в виде комплексных ионов на всех анионитах наблюдается при $pH=4,2$. На основе экспериментальных данных показано, что исследуемый анионит ФБГ в ОН-форме может быть использован в процессах сорбции ионов меди и по исследуемым показателям не уступает промышленным анионитам ЭДЭ-10П и АН-31.

На практике более перспективным является проведение сорбции ионов меди в динамических условиях. С этой целью, опыты в динамических условиях проводили на анионите ФБГ и АН-31 в ОН-форме в зависимости от скорости потока исследуемого раствора, его концентрации, температуры и pH исходного раствора. Следует отметить, что выбор ОН-формы обусловлен тем, что в статических условиях эффект сорбции выше чем на солевой форме. На основании полученных результатов по сорбции ионов меди испытываемыми анионитами в зависимости от различных факторов, нами подобраны оптимальные параметры ведения данного процесса, а также возможность применения в процессах сорбции ионов меди наряду с промышленным анионитом АН-31, анионита ФБГ – полученного на основе местного сырья.

Сорбция ионов молибдена анионитом на основе бензогуанидина, фурфурола и

ПЭПА. В промышленности при переработке цветных металлов и их спутников, когда требуется осуществление селективных процессов с целью концентрирования или разделения целевых компонентов, особенно эффективен анионный обмен, если ионы металлов находятся в виде анионных комплексов. Среди указанных металлов важное место занимают молибден, рений, вольфрам, ванадий и др. Известно, что аниониты, содержащие в своей структуре триазиновые циклы обладают селективной способностью к ионам молибдена. В связи с этим, представляло интерес исследование сорбции молибдена на полученном анионите – ФБГ, который содержит триазиновое кольцо в своей структуре. Исследование проводили в зависимости от ионной формы анионита, pH среды, присутствия конкурирующих ионов и др.

Таблица 10 Сорбция молибдена испытываемыми анионитами

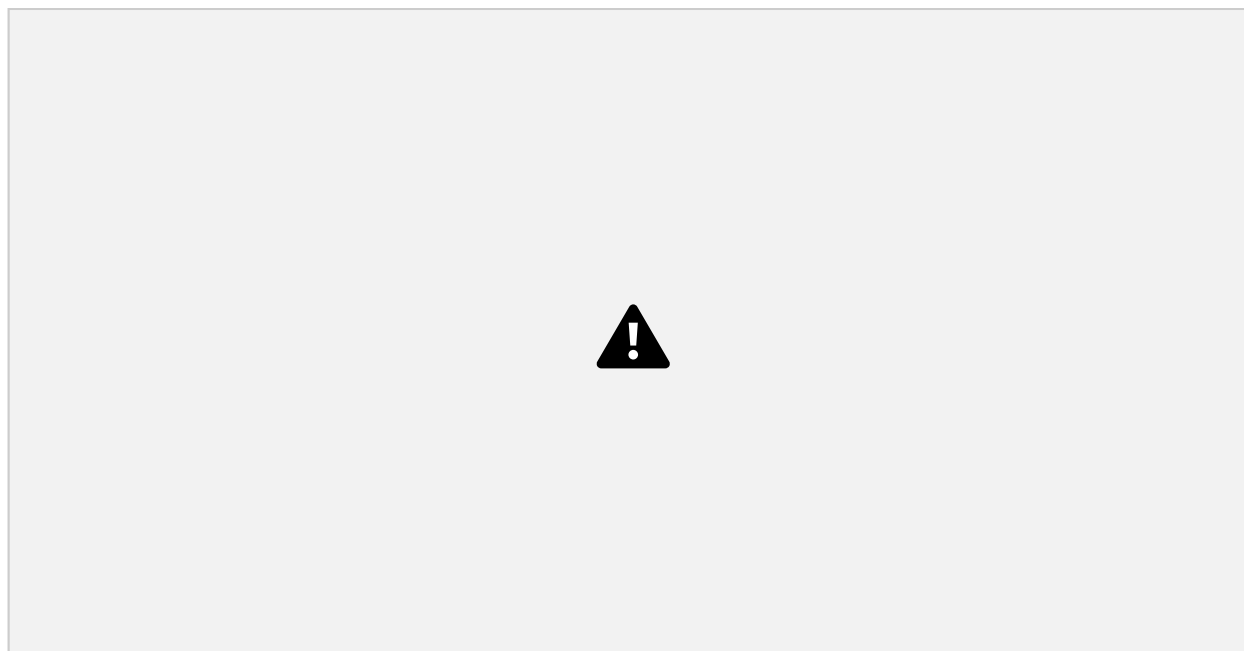
Аниониты	Поглощено молибдена из чистых растворов, мг/г	Коэффициент распределения, мг/л	Поглощено молибдена в присутствии 1N р-ра Na_2SO_4 , мг/г
ФБГ, ОН-форма	201	-	168
S ₀₄ -форма	285	374	252
C ₁ -форма	230	-	195
ФА-С, ОН-форма	78	-	60
S ₀₄ -форма	115	212	60
C ₁ -форма	68	-	60

АН-2Ф, Cl-форма	230	320	62
-----------------	-----	-----	----

Для сравнения использовали промышленный анионит АН-2Ф, рекомендованный для извлечения молибдена из промышленных растворов и анионит ФА-С, селективный к ионам молибдена. Сорбцию молибдена проводили в статических условиях, аниониты подвергались испытанию в OH-, SO₄-, Cl-формах, исходные растворы молибдата аммония имели pH=4-5. Сорбцию проводили как из чистых растворов молибдата аммония (C_{исх}=1г/л) так и в присутствии конкурирующих сульфат ионов (C_{Na₂SO₄}=1N г/л).

В 10 таблице приведены данные по сорбции молибдена анионитами. Сравнение данных по сорбции молибдена на испытуемых анионитах в Cl-, OH- и SO₄-формах показывает, что в случаях Cl- и OH-формах сорбция молибдена несколько подавляется сульфат ионами, тогда как в SO₄-форме это явление отсутствует. Анализ 10 таблицы показывает, что анионит ФБГ обладает большей селективной способностью к молибдену, которая почти одинакова как из чистых растворов молибдата аммония, так и в присутствии конкурирующих ионов.

Изучение сорбционных, физико-химических и механических свойств полученного катионита позволили разработать технологическую схему получения карбоксильного катионита (рис. 6).



1-Сборник акриловой кислоты, 2-Сборник фурфурола, 3,4-Насосы, 5,6-Напорные баки, 7,8-Дозаторы, 9-Бункер катализатор, 10,15-Элеваторы, 11-Питатель, 12-Реактор, 13-Конденсатор, 14-Барабанный кристаллизатор, 16-Валовая дробилка, 17-Ленточная сушилка, 18-Циклон, 19-Вентилятор, 20-Вибрационный грохот, 21-Бункер готового продукта, 22-Упаковочная установка, 23-Конвейер.

Рис. 6. Технологическая схема получения катионита.

Пятая глава диссертации **«Получение и исследование реагентов на основе отхода Кунградского содового завода в процессах очистки вод»** посвящена разработке технологии получения реагентов на основе кальцийсодержащего отхода Кунградского содового завода и применение их

48

в процессах очистки производственных сточных вод. С целью выявления эффективных средств очистки производственных вод, на примере сточной воды Ферганского ХБК, разработан реагентный способ их очистки. В качестве реагента использован гидросиликат кальция, полученный на основе кальцийсодержащего отхода Кунградского содового завода. При очистке производственных сточных вод используемый реагент сочетался с коагулянтом сульфата алюминия.

Очистка производственных сточных вод с помощью реагента гидросиликата кальция. Нами в качестве адсорбента – реагента предложен гидросиликат кальция, но не в готовом виде, а в момент его образования в разбавленных растворах силиката натрия и хлорида кальция, когда выделяющийся продукт имеет коллоидальную степень дисперсности на стадий перехода золь → гель. Способ очистки производственных сточных вод осуществляют следующим образом: в производственную сточную воду, содержащую различные красители, вводят водную суспензию из хлорида кальция, силиката натрия и сульфата алюминия и перемешивают. Происходит хлопьеобразование и коагулирование взвеси. Максимальное осветление раствора наступает практически мгновенно, так что уже через 2-5 минут взвесь можно отделять.

Преимуществом этого способа перед другими твердыми адсорбентами является возможность отделения взвеси сепаратным методом. Полученный осадок повторно добавляется в новую порцию окрашенной сточной воды и с небольшой добавкой сульфата алюминия работают повторно. При обработке окрашенных сточных вод предприятия гидросиликатом кальция в количестве 200-600 мг/л в сочетании с сульфатом алюминия степень очистки сточных вод достигает 94-98%.

Шестая глава диссертации **«Опытно-промышленные испытания ионообменных сорбентов и реагентов для очистки и смягчения сточных вод»**. Испытуемый карбоксильный катионит обладает достаточно высокой сорбционной способностью к ионам кальция и магния и эффективно очищает сточные воды, смягчая её состав от вышеперечисленных ионов и могут быть рекомендованы для деминерализации производственных вод Кунградского содового завода, вместо дорогостоящего промышленного катионита КУ-2-8, который завод закупает по 16 млн.сум за 1 тонну.

Карбоксильный катионит использован при проведении опытно-промышленных испытаний по деминерализации промышленных вод в АО «Бектемир спирт – экспериментал заводи». По результатам катионит в Na

форме в процессе смягчения артезианских и технических вод, уменьшает жесткость воды от 4,5 до 0,05 мг-экв/л, деминерализует до 90%. В связи с высокими сорбционными и эксплуатационными свойствами катионит рекомендован к использованию на предприятиях вместо применяемого КУ-2-8 сульфокатионита.

Проведены опытно-промышленные испытания в АО «Узметкомбинат» с использованием ионообменных сорбентов: сульфокатионита СКДФ

49

карбоксильного катионита КФ, и анионита ФБГ. Все представленные сорбенты получены на основе местного фурфурола, катионит КФ на основе акриловой кислоты. Опыты проведены на образцах закрытого оборотного цикла воды кислородно-компрессорного цеха (ККЦ) комбината. Очистка воды закрытого оборотного цикла ККЦ АО «Узметкомбинат» от загрязнений проводилась трехстадийным ионообменным способом поэтапно пропускали обратную воду сначала через сульфокатионит СКДФ, потом карбоксильный катионит КФ, при этом происходила очистка от катионов растворенных неорганических примесей (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) с одновременным смягчением воды от 4,9 до 0,64 мг-экв/л. При использовании третьей стадии очистки, воды после катионирования пропускали через анионит – ФБГ, в результате чего воды максимально были очищены от Cl^- , SO_4^{2-} ионов.

Таблица 11

Результаты опытно-промышленных испытаний очистки оборотной воды ККЦ АО «Узметкомбинат» ионитами

Наименование видов загрязнений	Ед. изм.	Состав воды закрытого оборотного цикла кислородно компрессорного цеха	После очистки сульфокатионитом СКДФ (I стадия)	После очистки карбоксильным катионитом КФ (II стадия)	После очистки анионитом ФБГ (III стадия)
Жесткость воды	мг-экв/л	4,9	2,1	0,7	0,64
Кальций	мг-экв/л	2,9	1,3	0,45	0,4
Магний	мг-экв/л	2,0	0,8	0,25	0,24
Общая щелочность	мг-экв/л	7,8	5,0	2,1	0,9
Хлориды	мг/л	201,7	190,3	160,8	35,45
Общее солесодержание	мг/л	1200	560	320	130

pH	-	8,6	7,5	7,3	7,2
Температура	°C	16	16	16	16

Из данных 11 таблицы видно, что при использовании в процессе очистки оборотной воды ККЦ АО «Узметкомбинат» испытуемых сульфо- и карбоксильного катионита и анионита степень очистки воды достигает норм ПДК. Ориентировочный расчет ожидаемого экономического эффекта от внедрения предлагаемых ионитов при очистки и смягчения оборотной воды ККЦ АО «Узметкомбинат» составляет 330 млн. сум в год.

Испытуемые иониты устойчивы к истиранию, механическая прочность их равна 97,9 %, сорбционная способность практически не изменяется при нагревании ионитов до 120°C, в связи с этим полученные сорбенты рекомендованы к использованию в процессах очистки производственных вод АО «Узметкомбинат».

50

В лаборатории химической технологии Института общей и неорганической химии АН РУз на собранной пилотной опытной установке проведены лабораторно-производственные испытания по очистке производственных сточных вод Ферганского хлопчатобумажного комбината с применением реагентного метода очистки на основе использования гидросиликата кальция, полученного из отхода Кунградского содового завода. Установлено, что в случае применения реагентного метода очистки ($\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) степень обесцвечивания окрашенных сточных вод достигает – 95-98%, вместо действующего громоздкого адсорбционного рекомендован компактный и эффективный способ, основанный на использовании хлорида кальция, сульфата алюминия и комплексной смеси гидросиликата натрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рекомендован способ получения слабоосновных полифункциональных анионит – сорбентов с комплексобразующим свойством на основе фурфурола с бензогуанидином и дифенилгуанидином.
2. Рекомендован способ получения монофункционального карбоксильного катионит – сорбента, обладающего избирательной сорбционной способностью к ионам цветных металлов и уранила путём поликонденсации фурфурола с акриловой кислотой.
3. На основе кинетических исследований реакции поликонденсации фурфурола, ПЭПА и других мономеров, определено значение константы скорости и энергии активации реакции, показана зависимость технологии

получения сорбентов от температуры реакции, концентрации исходных веществ, количества катализатора и других факторов;

4. Установлена корреляционная зависимость основных химических, физико-химических параметров (сорбция ионов кальция, магния, меди, никеля, молибдена и других ионов, сорбционная ёмкость, монофункциональность, степень диссоциации функциональных групп и др.) от химического состава, физико-химических и адсорбционных свойств исходных сырьевых материалов, пригодных для получения импортозамещающих сорбентов.
5. Впервые разработана технология использования отхода Кунградского содового завода для получения кальций гидросиликата различной функциональности с заранее заданными свойствами для процессов очистки производственных сточных вод.
6. Разработан новый реагентный способ эффективной очистки производственных вод. Установлено, что степень очистки сточной воды составила 94-98 % при использовании в качестве реагента 200-600 мг/л кальций гидросиликата и 100-200 мг/л коагулянта сульфата алюминия. Предложена принципиальная технологическая схема данного способа.

51

7. На основе анализов химических, физико-химических и сорбционных свойств сорбентов определена область применения, а также рекомендовано к применению для очистки и смягчения промышленных вод АО «Кунградский содовый завод», АО «Бектемир спирт – экспериментал заводи» и АО «Ўзметкомбинат».

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE OF
DOCTOR OF SCIENCES 16.07.2013.K/T.14.01 AT INSTITUTE OF
GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY, RESEARCH CENTER OF
CHEMISTRY AND PHYSICS OF POLYMERS, TASHKENT
CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE AND TASHKENT STATE
TECHNICAL UNIVERSITY**

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

MUTALOV SHUHRAT

**THE DEVELOPMENT OF EFFECTIVE METHODS OF SEWAGE
TREATMENT ON THE BASIS OF NEW SORBENTS AND REAGENTS
FROM LOCAL RAW MATERIALS**

**11.00.05 – Environmental protection and resource conservation
(chemical sciences)**

ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION

Tashkent –2016

53

Subject of doctoral dissertation is registered at the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan №31.03.2016/B2016.1.K121

Doctoral dissertation was carried out at the Tashkent chemical-technological institute. Abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, and English) is placed on the web page to address www.tkti.uz and Information-educational portal of «ZiyoNet» to address www.ziynet.uz.

Scientific consultant:

Official opponents: Khamraev Sayfulla

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Tadjikhodjaev Zakirkhodja

Doctor of Technical Sciences, Professor

Akbarov Khamdam

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Leading organization: Fergana Polytechnical Institute

Defense will take place on «___»_____ 2016 at ___ o'clock at a meeting of Research council №16.07.2013.K/T.14.01 at the Institute of General and Inorganic Chemistry, Polymer Chemistry and Physics Research Center, National university of Uzbekistan, Tashkent Chemical-Technological Institute and Tashkent State Technical University.(Address: 77-a, M.Ulugbek str., 100170, Tashkent), Phone: (99871) 262-56-60; Fax: (99871) 262-79-90; e-mail: ionxanruz@mail.ru

Doctoral dissertation can be reviewed at the Information-resource centre of the Institute of General and Inorganic Chemistry of AS RUz (registration number___).

(Address: 77-a, M.Ulugbek str., 100170, Tashkent, Phone: (99871) 262-56-60).

Abstract sent out on «___»_____ 2016
(mailing report №_____ as of _____ 2016).

B.S.Zakirov

Chairperson of the Research council for awarding
the academic degree of Doctor of Sciences,
Doctor of Chemical Sciences

A.M.Reymov

Academic secretary of the Research council for awarding
the academic degree of Doctor of Sciences,
Doctor of Technical Sciences, senior researcher

S.S.Khamraev

Chairman of Scientific Seminar at scientific council on
awarding of academic degree of Doctor of Sciences,
Doctor of Chemical Sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of doctoral dissertation)

The urgency and relevance of the theme of dissertation. As a result of

increase in the processing industry in the world, environmental degradation and the effects of unreasonable use of natural resources, namely the growth needs of the industrial sectors in water resources, to humanity on the agenda raise the new tasks as universal problems. The objective of environmental protection is one of the large-scale, the most acute social problems of modern life and of its solution, the corresponding interests of all peoples, which fully determine the future of civilization.

In accord with the principle of sustainable development of the Republic of Uzbekistan an important primary task is the implementation of a harmonious correspondence sequentia macroeconomic planning with nature conservation policy, in close integration with the social and other sectors of policy.

Environmental policy of the republic focused advisable goal to combination the transition from individual protected natural elements in general protected ecological systems along with the development of mechanisms based on the principle of guaranteeing the priority indicators of the human environment.

The main object of improving manufacturing processes and nature conservation activity, is the modernization and reconstruction of industrial enterprises, reducing environmental impact, improving the efficiency of complex and rational use of natural resources through the implementation of environmentally friendly and resource-saving technologies, including energy recovery sources.

Using a large amount of water in the ore and metallurgical and chemical industries requires the implementation of a package of measures to reduce environmental pollution and introduction into production, from an environmental point of view, low-waste technologies. In the metallurgical, chemical and other industries for the treatment of industrial waste water, as well as the extraction of ions from certain metals, sorption ability, ion exchange sorbents and reagents have been widely used.

Due to the increasing needs of the republic in various assortments of ion exchange sorbents, their introduction is appropriate production based on local raw materials. The problem of the treatment of industrial waste water, as well as demineralization, can solve not only environmental issues, namely, to solve the effective implementation of material resources and raw materials of our country, through the production of import-substituting sorbents and reagents.

The presented dissertation is focused on ensuring the implementation of decisions of the President of the Republic of Uzbekistan PP-1442 dated December 15, 2010 «On the priorities of industrial development of Uzbekistan in 2011-2015» and PP-142 dated May 27, 2013 «On the program of action for environmental protection in Uzbekistan 2013-2017», as well as on the permission of the tasks set out in other normative and legal documents, corresponding to the activity.

Relevant research priority areas of science and developing technology of the republic. This work was performed in accordance with the priority areas of

use of nature» of science and technology of the Republic.

A review of international research on the topic of dissertation. Scientific investigations on the treatment of industrial water by using ion-exchange sorbents are conducted at leading research centers and higher educational institutions of the world, including the Global Environment Strategies (IGES) (Japan), Nanyang Technological University (NTU) (Singapore), Environment Canada's National Water Research Institute (NWRI) (Canada), National Research Council (US) Safe Drinking Water Committee, Belhim (Republic of Belarus), Technical Adviser (Chemical) Government of Gujarat Industries commissioner (India), VVP Engineering College (India), United States Environment Protection Agency (US), Institute of Chemical Engineering, Bulgarian Academy of Science (Bulgaria), the Institution of «General and Inorganic chemistry» of the Academy of Sciences of Uzbekistan.

As a result of research the world practice of treating and softening the hardness of industrial waste using natural and synthetic sorbents, received a number of research results, including the development of a sorption process for recovering copper, zinc, cadmium, arsenic and others from solutions (National Research Council, US), (Safe drinking water Committee, NTU, Singapore), created by the use of sorbents to softening the hardness of industrial and drinking water (VVP Engineering College, Belhim), developed methods for water purification from organic and inorganic compounds in the thermal and chemical treatment based on the activated carbon (NWRI, Canada), Bulgarian Academy of Science, Bulgaria, developed and implemented methods for use as natural sorbents lignite, bentonite and zeolite possessing active sorption properties (Technical Adviser (Chemical) Government of Gujarat Industries commissioner, India).

In the world of researches on industrial water treatment by ion exchange sorbents, which focus on the following priority areas: softening of industrial and drinking water; extraction of metal ions from solutions and chemical compounds; efficient use of natural and synthetic sorbents with high sorption properties, improving reuse of water resource in production.

The degree of study of the problem. Research of M.M.Dubinin, F.D.Ovcharenko, Yu.I.Tarasevicha, A.V.Kiselev, K.I.Chmutova, A.B.Pashkov, K.M.Saldadze, K.B.Musabekov, Sh.B.Battalova, Yu.A.Eltekov, V.Tasan, Y.Iemuro, S.Nonako, K.Sugino, K.Cirai, R.Kitavaki, R.Heping, G.Bayd, A.Lurre, G.Maneske, H.Heller, G.Yander, V.Slater, C.Harland, H.Hofman, B.Rivas, M.Jara, E.Pereira, under the leadership of K.S.Ahmedov E.A.Aripov, F.L.Glekel, S.S.Hamraev, S.N.Aminov, A.A.Agzamhodzhaev, U.K.Ahmedov, G.U.Rahmat koriev, S.Z.Muminov, B.N.Hamidov, G.R.Narmetova, V.P.Guro, I.K.Sataev, O.K.Beysenbaev, A.S.Sultonov, N.U.Rizaev, M.A.Askarov, A.T.Dzhalilov, F.A.Magrupov, P.A.Nazirova, S.M.Turobzhonov devoted to the creation of dispersed systems, obtaining of ion exchange resins, management and study of their physical and chemical properties. Because of the use of a large amount of water in the chemical and ore and metallurgical industry they developed some

technologies for the application and obtaining of ion exchange sorbents and reagents with the sorption properties for water treating and extracting ions of certain metals.

Development of technology for import substitution of reagents based on local furfural is topical scientific and practical value for the treatment of calcium containing industrial wastewater from Kungrad Soda Plant and solutions of environmental problems in industrial designs.

Communacation of the theme of dissertation with the scientific- research works of higher educational institution, which is the dissertation conducted in: The present work was done carried out in compliance with the scientific research work of the Tashkent Institute Chemical-Technological «Industrial wastewater treatment from metal ions by ion exchange» (2012-2015), as well as according to ITD-6 (EA 6-1) as part of the application of the project on «Developing an effective technology of wastewater treatment of textile industrial from colouring agent» (2014-2015).

The research objective is exposure of the possibility of using ion exchange sorbents in the processes of demineralization, wastewater treatment from metal ions in the chemical and metallurgical industries, the development of methods for the obtaining reagents from waste production and effective ion exchange sorbents based on furfural.

The following **research tasks** have been formulated in order to achieve this objective:

- determination of adsorptive and physico-chemical properties, the chemical composition of the initial raw materials suitable for ion-exchange sorbents and reagents;

- obtaining a weakly-alkaline anion-sorbents having selective sorption capacity to the ions of non-ferrous and rare metals (Mo, Cu, etc.) complexed furfural with benzoguanidin in the presence of a polyethylene polyamine (PEPA) by polycondensation;

- obtaining kationit-sorbent with monofunctional carboxyl group by polycondensation of furfural with acrylic acid;

- determining the optimal conditions for obtaining anion exchangers, cation exchanger – sorbents and determining the effect of the reaction temperature, the ratio of the initial materials, catalyst concentration, etc. on the properties of the obtained ion-exchange sorbents;

Development of technology for obtaining reagents and sorbents and research of physical and chemical, sorption and textural properties (sorption of ions of calcium, magnesium, copper, nickel, molybdenum and others., sorption capacity, monofunctionality, the degree of dissociation of the functional groups) obtained by ion exchange sorbents and reagents.

The objects of the research are furfural and waste from Kungrad Soda Plant.

The subject of the research are monofunctionality of carboxylic cation and anion exchange resin, forming stable thermo-chemical complexes, selective to ions of non-ferrous metals.

Research methods. The physical-chemical analysis methods were applied: elemental analysis, titration alkalorimetric titration, determining the amount of furfural by polarography, determination of bromine number by Knopp, trilonometry, iodometry, IR-spectroscopy, potentiometric titration, thermogravimetry and gas-liquid chromatography and others.

The scientific novelty of the thesis research lies in the following:

The scientific novelty of the research is as follows:

There have been obtained the anion exchanger – sorbents, forming with non ferrous metal ions weakly alkaline multifunctional, thermo-chemically stable complex by polycondensation of furfural benzoguanidin with diphenylguanidine;

It has been obtained that monofunctional carboxyl cation exchanger – sorbent with properties of selective sorption for ions of non-ferrous metals and uranium from industrial solutions by condensation of furfural with acrylic acid;

It has been determined that the dependence of the reaction rate constants, activation energies of the temperature, concentrations of initial materials, catalyst amount, and other factors based on kinetic studies of the process;

It has been found that the correlation dependences of the basic chemical, physical and chemical (sorption of ions of calcium, magnesium, copper, nickel, molybdenum and others., sorption capacity, monofunctionality, the degree of dissociation of the functional groups, and others.) on the chemical composition, physico-chemical and adsorption properties of the initial raw materials;

It has been developed that the technology of using local production of furfural and waste from Kungrat Soda Plant for ion exchange polymer sorbents with different functionality and calcium hydrosilicate with predetermined properties for cleaning and softening processes of industrial wastewater and extraction of non ferrous metal ions.

Practical results of the study are as follows:

It has been developed that the method of producing multifunctional weakly alkaline, thermo-chemically stable anion exchanger by polycondensation of furfural benzoguanidin and diphenylguanidine;

It has been developed that the process for preparing monofunctional carboxyl cation based polycondensation of furfural with acrylic acid;

It has been developed the technology of calcium silicate based on furfural and waste of Kungrat Soda Plant.

It has been improved that the technological process of using sorbents derived from furfural for cleaning and softening the water.

Reliability of the obtained results is substantiated by totality of research

findings and recommendations, as they are set on the basis of modern methods of chemical and physico-chemical studies. The technology of production and application of the developed sorbents and reagents tested in pilot tests with confirmed acts, recommended for introduction into production.

58

Theoretical and practical signification of the research findings.

Theoretical significance is to establish a correlation dependence of basic chemical, physico-chemical and chemical properties of ion exchange sorbents (sorption of ions of calcium, magnesium, copper, nickel, molybdenum, and so on, exchange capacity, monofunctionality, porosity and other) on the chemical composition, physical and chemical and sorption properties of the initial raw materials, as well as the creation of expanding the assortment of polycondensation type sorbents.

The practical value of the results of the study lies in the fact that on the basis of local production of furfural and waste obtained new ion exchange sorbents and reagents, which are recommended for cleaning and softening industrial water. There have been revealed that sorption patterns have important value in improving the technology for treating industrial water, obtaining ion exchange sorbents based on local production of furfural.

Implementation of the research findings.

Based on the research results developed an effective wastewater treatment process by novel sorbents and reagents derived from local raw materials: technical conditions Ts14825224-01:2015 obtaining the carboxyl cation developed and approved by «Uzstandard» agency;

a patent for a process of preparing monofunctional carboxyl cation exchanger obtained based on polycondensation of furfural with acrylic acid (№ IAP 03458, 2007), which will allow the sorption of non-ferrous metals and uranium ions from solutions;

cations and anions based on furfural («Uzvinosanoat-Holding», the AA-02 / 1-1042, dated May 17, 2016) implemented in the process of cleaning and softening industrial waste water food, chemical and metallurgical industry of the Republic of Uzbekistan;

the economic effect of the results obtained is 330.0 mln. sums. **Approbation of the**

work. The research results were discussed and approved by 11 national and international scientific conferences: scientific conference of young scientists dedicated to the memory of academician Sciences of Uzbekistan S.Yu.Yunusova (Tashkent, 2004); I and II-Republican scientific practical conference dedicated to the 70th and 75th anniversary of acad. A.G.Ganieva (Termez, 2002, 2005); Republican scientific-technical conference «Actual problems of innovative technologies chemical, petroleum and food industries» (Bukhara, 2010); International scientific-technical conference «Modern equipment and technology of mining industry and their development» (Navoi, 2010); III- The International Conference of the Russian Chemical Society named after DI Mendeleev «Resource and energy efficient technologies in the chemical and petrochemical industry»

(Moscow, 2011); St. Petersburg conference «Science of Polymers» (St.Petersburg, 2013); Republican scientific-practical conference «Problems of increase of ecological culture among youth» (Tashkent, 2014); Republican scientific-technical conference «Advanced technologies of composite materials and products from them» (Tashkent, 2015); International scientific-

59

technical conference «The Young and the XXI century – 2015» (Russia, Moscow 2015); International Conference on the Environmental Protection Agency (Karshi, 2015).

Publication of the research results. 46 research articles, including 1 monograph, 15 articles in scientific journals recommended by the Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan, of which 12 articles published in republic journals and 3 articles in foreign journals have published, received 2 patents of the Republic of Uzbekistan.

The structure and volume of the thesis. The thesis consists of an introduction, six chapters, conclusions, list of literature. The volume of the dissertation is 190 pages.

BASIC CONTENTS OF THE DISSERTATION

In the introduction of the dissertation, the topicality and relevance of the research are substantiated, the aim and objectives of the research, its object and subject are formulated, its conformity with the priorities of development of science and technology of the Republic of Uzbekistan is shown, the scientific novelty and practical results of the study are described, the theoretical and practical significance of the obtained results are revealed, a list of introducing the research results into practice, published works and information on the structure of the dissertation are provided.

The first chapter «**Modern presentations about properties, approaches and efficiency of ion exchange polymeric sorbates**» of the dissertation presents literature review devoted to the modern condition of technology of production and application of ion exchange sorbents, reagents including their composition and properties, methods for their preparation and activation, as well as their use for the industrial waste water treatment and recovery of valuable metal ions from process solutions.

The second chapter is devoted to discussed in detail the distinctive features supplied of experimental work from known ones, as well as methods of analysis of initial and purified waste water. It has been established that physicochemical

properties and compositions of the initial raw materials, selected for effective import substitution ion exchange sorbents.

The third chapter «**Preparation of ionite sorbents**» of the thesis is dedicated to the development of the technology of ionite sorbents and study of their physicochemical properties. In this chapter the pattern of anion-exchange sorbents formation by polycondensation of furfural, polyethylene polyamine and guanidine has been studied. Application of guanidine as initial monomer containing amino groups, promotes to obtaining anionic sorbents without chemical reactions use, and the presence of aromatic nuclei in the structure of the anion exchanger in combination with furfural heterocycles promotes significantly to increase the chemical and thermal stability of the ion exchange. Moreover, the presence of the triazine ring in the structure enhances leads to increase the selectivity of the anion exchanger for non ferrous ions and rare metals, in particular molybdenum ones. Taking into consideration polyethylene polyamine was used as the main medium of ionic groups during the synthesis of anion exchanger. It was offered interest to study of the polycondensation reaction kinetics of furfural with the indicated amine. In connection with task investigated the influence of reaction temperature, the ratio of the initial materials, amount and the nature of solvent and other factors on polyethylene polyamine polycondensation with furfural. Polyethylene polyamine (PEPA) reacted violently with furfural with heat release at room temperature. To reduce the exothermicity and constant flow of PEPA polycondensation reaction with furfural performed in the presence of a solvent. As the latter ethanol, isoamylalcohol, dimethylformamide, and toluene were used. The highest yield of the polymer was obtained using isoamylalcohol, and dimethylformamide. Using 0,5-0,6 parts by weight of solvent to one part by weight

61

of PEPA leads to the disturbed turbulent flow of the polycondensation. In this case, the brittle polymer is obtained with a low mechanical strength. Increasing the amount of solvent from 1,5 to 2,5 parts by weight leads to a long solidification of the reaction mass (for 100-120 hours). When using one part by weight of the solvent and one part by weight of PEPA, polycondensation proceeds more regularly and the resulting anion have sufficient exchange capacity and good mechanical strength.

The effect of temperature on the process of PEPA polycondensation with furfural. The rate of PEPA polycondensation reaction with furfural was studied at 80, 90, 100, 110 °C, the molar ratio of PEPA to furfural was constant 2:1. The results of the experiments are given in Table 1 and Figure 1. We assumed that polymer formation occurs due to interaction the carbonyl group of furfural with movable hydrogens of PEPA amine when calculating the reaction rate constants on the furfural concentrations change. In this first stage of the reaction is the formation of the methyl derivatives. When replacing two of the hydrogen atoms of the amine can be formed dimethyl derivatives. Thus, formed methyl derivatives interact with each other, splitting off water and forming transverse bridges connecting the single molecules of the amine. The experimental results are matched to the

IR-spectroscopic studies of the initial materials and the resulting polymer. The absorption band in the 1670 cm^{-1} , corresponding to the furfural groups and the absorption bands $1480, 1580, 1150, 650-900\text{ cm}^{-1}$, corresponding to the NH_2 and the NH - groups of PEPA, with increasing degree of polymer conversion reduces its intensity. The IR spectrum of the obtained polymer is almost absent absorption bands corresponding aldehyde group. Therefore, the PEPA interaction with furfural occurs by reacting of the carbonyl group of the aldehyde with movable hydrogen of PEPA amino groups.

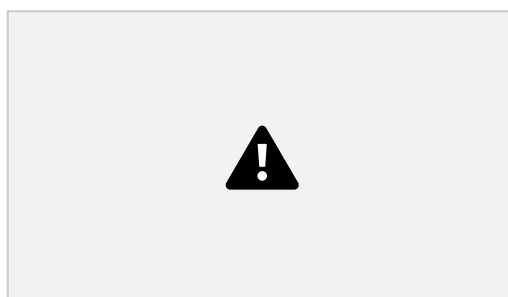
Figure 1 presents the dependence of polymers conversion degree on the process duration at different temperatures. On the basis of results, the reason of logarithmic dependence of reacting agent concentration change was found out during the different time. The results were accepted for calculation that corresponded to the once-through conversion no less 20%. As is seen from Figure 2 that line dependence is observed at $-\tau$ –

1 coordinate, which indicates

$$\begin{aligned} & \ln \\ & a \times b \\ & a \times b \\ & - b \times a \end{aligned}$$

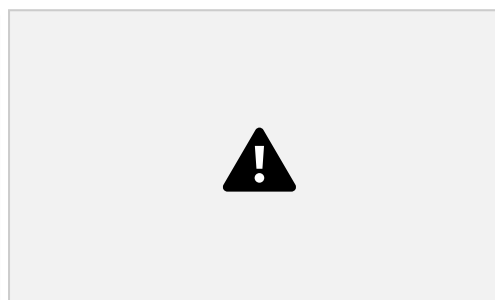
that the process can be belonged to reactions the second row equation. The dependence of rate constant on the temperature complied with Arrhenius equation. Activation energy of PEPA polycondensation with furfural found out from the graphic dependence $\lg k$ or $1/T$, made up $13,5\text{ kcal/mole}$. As is seen from Table 1 that at temperature 80°C the duration of polycondensation reaction is 13 hours, static exchange capacity (SEC) of ion exchanger is $4,0\text{ meq/l}$. With increase temperature of the reaction mass SEC is raised gradually, but it is revealed reduce of SEC till $4,9\text{ meq/g}$ at 110°C . At 120 , although duration of process is reduced almost in three times in comparison to 90°C , but SEC falls down till $4,2\text{ meq/l}$.

62



1 – 110°C , 2 – 100°C , 3 – 90°C , 4 – 80°C .

Fig.1. Completeness degree (A, %) of furfural polycondition with PEPA at different temperature.



1 – 110°C , 2 – 100°C , 3 – 90°C

Fig. 2. Concentration logarithm change of reacting agent during the reaction at different temperature.

Therefore, based on experimental data as optimal temperature of PEPA polycondensation reaction with furfural was accepted 100°C, in which reaction flow was uniform, and anion-exchange polymer formed for 8 hours that is differed by good indicators of physicochemical and mechanical properties.

Table 1

Effect of polycondensation reaction temperature on physicochemical properties of anion exchanger

Reaction temperature, °C	Duration of reaction, hour	Specific volume of swollen anion exchanger in OH ml/g form	Static exchange capacity (SEC) (by 0,1N solution of HCl), meq/l.
80	13	3,9	4,0
90	11	3,6	4,6
100	8	3,2	5,5-6,0
110	5,5-6	2,8	4,9
120	4,5	2,6-2,7	4,2

Effect of furfural concentration on the polycondensation process. The concentration of the initial materials during the synthesis of anion exchange resins is an important factor in their physicochemical properties. Using different proportions of initial materials leads to obtainment anion exchangers with distinctive physicochemical properties. Furfural is condensing cross-linking agent during the preparation of anion exchangers and so its concentration in the reaction mixture not only affects on the cross-linking, but also the quantitative ratio of active groups (Table 2).

Table 2

Dependence of anion exchanger properties on the furfural concentration in the reaction phase

Mole of furfural in the reaction mixture	Static exchange capacity (by 0,1N solution of HCl), meq/l.	Swelling ability in water, %	Mechanical strength, %
1,5	3,3 – 3,8	124	94,0
2,0	5,5 – 6,0	158	97,0
2,5	5,8 – 6,5	173	87,0

Movable PEPA amino group hydrogen atoms react with the aldehyde group of furfural. The result, part of the initial primary group moves to secondary one, and secondary one to tertiary. With increasing amounts of furfural falls exchange capacity and swelling ability. When using 1,5 moles of furfural, anion exchangers have a high exchange capacity, but there is acid stain that can be attributed to the partial solubility of the product. This is caused by incomplete interaction furfural with PEPA. From the data of Table 2 shows that the most optimal ratio of furfural is 2 moles.

Obtainment and investigation of anion exchangers by polycondensation furfural with benzoguanidine. In order to establish the effect of various factors on the process of the polycondensation reaction, the kinetic studies of interaction reaction conducted furfural with benzoguanidine by count unreacted to furfural using polarographic analysis. Effect of temperature on the process of polycondensation was examined at 90-100-110 °C taking to account a molar ratio of furfural to benzoguanidine 1,0:1,25. Kinetic parameters of the polycondensation reaction were calculated by based on results obtained up to 20% conversion.

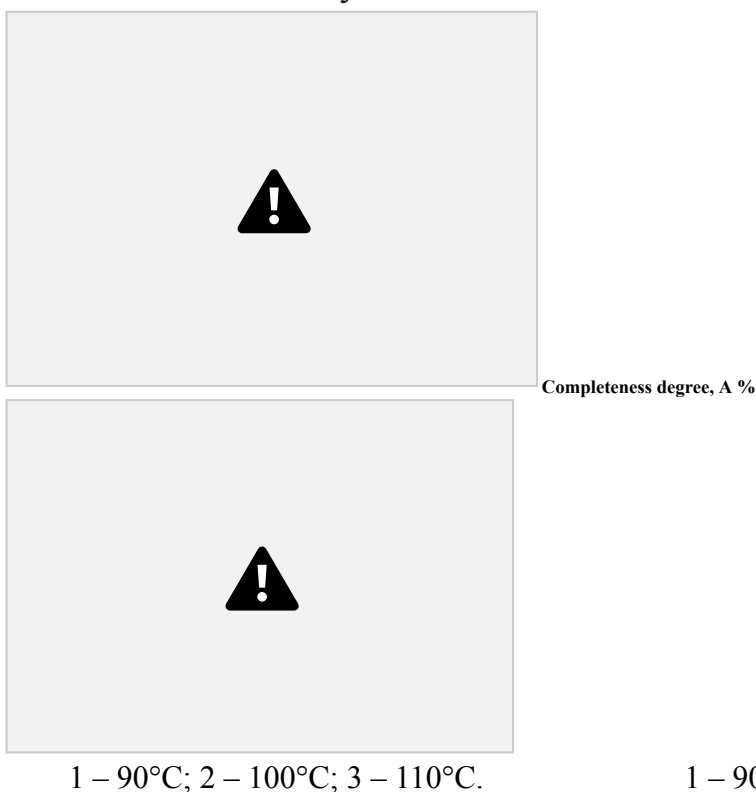


Fig.3. The degree of completion of furfural polycondensation with benzoguanidine.

Fig.4. Concentration logarithm changing of reacting agents in the reaction process.

Fig. 3 and Fig. 4 show the degree of completion of the polycondensation reaction of furfural with benzoguanidine and concentrations logarithm changing of reactants from the reaction time. The linear dependence obtained in the coordinates τ suggests that the reaction of polycondensation of benzoguanidine and

(a x)b

$\ln_{ab} \tau_{-}$

furfural described by the kinetic equation II order. The activation energy calculated from graphic dependence t , $-\lg K \cdot 1/T$ is equal to 17,23 kcal/mol. Consequently, benzoguanidine interaction with furfural occurs with greater energy expenditure than the furfural reacting with PEPA. The effect of benzoguanidine concentration on the properties of anion exchanger at a constant ratio of PEPA and furfural was studied (Table 3).

Table 3 presents the increasing the benzoguanidine concentration rises selective ability of anion exchanger to molybdenum, however, at that the specific volume of anion exchange decreases in the water and the amount of exchange capacity by molybdenum.

64

Table 3

Dependence of anion exchanger on the benzoguanidine concentration in the reaction mixture

Content of benzoguanidine mole in the reaction mixture	SEC by 0,1N HCl, meq/l.	Specific volume of swollen anion exchanger in form of OH ml/g	Sorpative ability by molybdenum ($C_{init}=1$ g/l Mo), mg/g	
			From the pure solution of ammonium molybdate	Ammonium molybdate solution and 48 g/l of SO_4^{2-}
1,0	4,7-4,9	3,9	220	236
1,25	5,5-6,0	3,2-3,5	180	294
1,5	4,6	3,0	170-190	190
2,0	3,8-4,2	2,4-2,7	164	158

This is apparently due to the fact that benzoguanidine has a large molecular weight and increase its concentration in the reaction mixture promotes to polymer cross-linking. When using 1,25 moles of benzoguanidine, the anion exchanger has a sufficiently high sorption and selective capacity for molybdenum ions as pure solutions of ammonium molybdate and as in the presence of competing ions of SO_4^{2-} . Therefore, for an optimal concentration of benzoguanidine can be accepted 1,25 moles on the weight of furfural. Thus, based on studies anion exchange sorbent with high selectivity to the molybdenum ions is obtained in a molar ratio of benzoguanidine to furfural - 1:1,25 in the presence of PEPA for 4,5 hours at 100°C in a medium of dimethylformamide. The main properties of the anion exchangers are shown in Table 4.

Table 4

Sorption of molybdenum by tested anion exchanger

Anion exchanger	Amount of absorbed molybdenum from pure solution, mg/g	Distribution coefficient, mg/l	Amount of absorbed molybdenum in presence of 1N solution Na ₂ SO ₄ , mg/g
FBG in OH-form	201	-	168
S0 ₄ -form	285	374	252
C1-form	230	-	195
FA-S OH-form	78	-	60
S0 ₄ -form	115	212	60
C1-form	68	-	60
AN-2F in C1-form	230	320	62

Synthesis and study of the carboxyl cation exchanger based on reaction products of acrylic acid and furfural. The process of formation of the carboxyl cation by polycondensation of acrylic acid with furfural was investigated. It is seemed appropriate to establish the optimal conditions for the synthesis of cation exchanger by means of kinetic studies: depending on the reaction temperature, catalyst concentration and ratio of the initial materials, etc. Furfural during the reaction with acrylic acid is not only a condensing agent, but bridge former. Therefore, the sorption and physicochemical properties of the cation exchanger

65

depend from its concentration. Cation exchangers were obtained with different properties changing the ratio of furfural to acrylic acid. Increasing the amount of furfural leads to an increase in the number of cross-linking, thereby it is increased that the mechanical strength, but exchange capacity is decreased.

As is seen from Table 5 that cation exchanger with a molar ratio of 1 mole of acrylic acid per 1 mole of furfural has the largest exchange capacity, so further researches were carried out on this cation exchanger.

Table 5

Effect of initial materials ratios to properties of obtained cation exchanger

Index	Molar ratio of acrylic acid to furfural		
	1:1	1:2	1:2,5
Bulk weight, g/ml	0,58	0,55	0,51
Specific volume of swollen cation exchanger, ml/g	3,8	3,4	2,6

Static exchange capacity (SEC) by 0,1N of caustic soda solution, meq/g	5,8-6,5	4,75-5,5	4,1-4,2
SEC by 0,1N of calcium chloride solution, meq/g	3,5-4,2	2,6-2,8	2,2-2,4
SEC by 0,1N of magnesium chloride, meq/g	3,0-3,2	2,8	2,4
SEC by CuSO ₄ , (C _{init} =1g/l)	2,2-2,4	0,8-1,1	0,4-0,65
SEC by NiSO ₄ (C _{init} = 1 g/l)	1,8-2,2	2,0-2,2	1,2-2,0
Mechanical strength, %	85-90	90-95	95-100

Based on studies of the optimal ratio of acrylic acid to furfural was received 1:1 at a temperature of 80°C and the amount of catalyst is 0,05 mol per mol of furfural providing sufficiently high indicators of sorption and physical and mechanical properties.

The fourth chapter «**Sorption and physicochemical properties of the ion exchanger sorbates**» is devoted to the study of sorption properties of the ion exchanger sorbates and determination of their physicochemical, sorption and mechanical characteristics.

The study of the basic properties of anion exchanger sorbents. Important importance is the study of physicochemical and mechanical properties of ion exchange resins allowing to define their advantages and disadvantages of application field. On the other hand the physical and chemical study of ion exchangers allow to define ways of modifying some of the properties of ion exchangers. The physicochemical and mechanical properties of the ion-exchange resins allow to determine way of modification of their some properties. In the literature there are practically no information on the use of ion exchange resins obtained by using as a cross-linking agent, furfural in various fields of chemical technology, which obviously can be explained by the limited extensive studies to determine the equilibrium and kinetic characteristics that allow a comparison with industrial designs to identify specific the area of their application in the economy. For this purpose we have detailed study of physicochemical, sorption and mechanical properties of the ion exchange polymers. In anion exchangers obtained by polycondensation of PEPA, furfural, benzoguanidine - (FBG) and PEPA, furfural, diphenylguanidine - (FDG), studies were carried out individual patterns of

ion exchange, which could serve as the basis for the physicochemical characteristics of the tested anion exchangers. The magnitude of the ion exchange capacity mainly depends on the number of ionic groups of the ion-exchanger, the degree of dissociation, and the nature and concentration of exchanged ions, as well. Static exchange capacity (SEC) were determined from solutions of mineral acids (hydrochloric, sulfuric, nitric acids), usually containing in industrial solutions.

Table 6**Basic physicochemical properties of obtained anion exchanger**

Index	Measuring unit	FBG anion exchanger	FDG anionit exchanger
Bulk weight	g/ml	0,65	0,55
Specific volume of swollen cation exchanger in OH-form	ml/g	2,8	3,8
SEC by 0,1N of C1 solution	meq/g	4,8-5	6,5-12
SEC by 0,1N of HNO_3 solution	meq/g	4,6	6,2
SEC by 0,1N of H_2SO_4 solution	meq/g	4,5	6,3
Mechanical strength	%	99,9	99,9

The resulting equilibrium and kinetic indices of tested anion exchangers were compared with polycondensation, industrial anion exchangers AN-31, AN-2F and AN-1. Table 6 presents the main physicochemical properties of the tested anion exchangers.

The dependence of the exchange capacity of anion exchange resins obtained from pH of the medium, and the original form ionic groups using the method of potentiometric titration was investigated in the study. Obtained data confirm the belonging of tested anion exchangers to a weakly alkaline group. On the basis of the potentiometric titration curves it was determined that the absorption of anions mainly occurs in acidic and weakly acidic media.

The IR-spectrum of the initial PEPA absorption bands are observed at $660\text{--}890\text{ cm}^{-1}$, $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ related to the stretching vibrations of primary and secondary amino groups. In the anion FBG spectra and some absorption bands are observed at $900\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, 3300 cm^{-1} due to the variation of primary and secondary amino groups, but the intensity of these bands slightly reduced. Absorption bands at 3100 , 3600 , 1010 , and 878 cm^{-1} related to the valent vibrations --CH=CH-- group of furan ring indicate the presence of the furan ring in the structure of the resulting anion exchangers. The absence of absorption bands in the spectrum of ion exchangers in the $1695\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ corresponding to the aldehyde group indicates that furfural reacts with benzoguanidine, diphenylguanidine and PEPA due to the carbonyl group.

Based alkalometric and potentiometric titration as well as IR spectroscopic studies of the structure of anion exchangers can be obtained in the following way:



Based on furfural, PEPA and benzoguanidine

Based on diphenylguanidine, furfural and PEPA

Investigation of the basic properties of the resulting carboxyl cation. To establish the functionality and degree of dissociation of the ionic groups of the resulting cation was discarded potentiometric titration curve. Potentiometric titration curve obtained cation is characterized by monotonically falling curve indicates an increase in the exchange capacity with an increase of pH medium. The presence of ionic groups and cation structure was also studied by IR spectroscopic studies of cation and furfural. The presence of carboxyl group is characterized by an intense absorption band in the 3400 cm^{-1} and a weak band in the $3200\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$. Absence of absorption bands in the area $2400\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$

indicates the absence of hydroxyl groups in the cation structure.

Based on the experimental data and analyzing in the literature the structure of the cation exchanger of the acrylic acid and furfural can be represented the following:

Thermal stability of ion exchangers. The study of the thermal stability of ion exchangers has a practical importance, as it allows determining the temperature limits, as well as recommending the ion-exchange resins for use at elevated temperatures. Samples of ion exchangers were subjected to heat treatment in an aqueous medium at the boiling point of water for a certain time. A measure of the thermal instability of ion exchangers is the value of the relative capacity loss, calculated in accordance with the results of the resin alkalometric titration. Cation exchange capacity obtained as a result of heat treatment for 30 hours does not change its value, and further heating reduces the amount of water slightly exchange capacity (100 ppm – 3,1% loss in capacity) and its resistance to high temperature exceeds cation exchanger based on salicylic acid and furfural, which is apparently can be explained due to the absence of the hydroxyl group in the structure of the



obtained cation.

Thermal stability of the cation exchanger in the air. The thermal stability of the carboxyl cation exchanger in the air tested at 150 and 180°C. As comparative data, the carboxylic acid cation based on salicylic acid and furfural and sulfonic cation based on para – toluenesulfonic acid and furfural were used. Effect of heat treatment cation exchange was studied by loss of change capacity in the degree of swelling and weight depending on the duration of the heat treatment. Change capacity of the tested cation exchange is not changed at 150°C for long-term interaction (24 hours), and minor weight loss connected with the release of

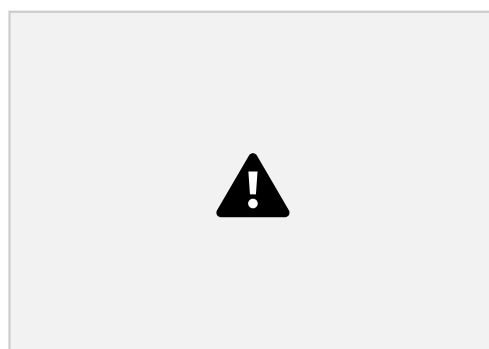
68

adsorbed water. A noticeable change of the properties of the synthesized cation is observed at a temperature of 180°C.

Thermal stability of the anion exchanger in the water. Stability of anion exchangers to the thermal hydrolysis was measured by keeping the anion exchanger at the boiling point of water for 48 hours. Then the anion exchanger was separated from the water extract, dried to air-dry state, were weighed and measured exchange capacity, specific volume and bulk density. It is found that the boiling point of water anion resins tested properties change with increasing duration of heat treatment is negligible. This is confirmed by the reduced specific volume of anion exchangers after heat treatment.

When heating of anion exchangers in the water a minor decrease exchange capacity connected with the process of partial thermal deamination, which is a hydrolysis reaction, which resulted in the aqueous phase pass part of the amino groups. It was established that after heat treatment for 48 hours at anionite FBG exchange capacity decreased by 3%, which corresponds to the number of amino groups containing in the aqueous extract anionite – 0,78 meq/g. Then as AN-2F anion exchange capacity after heat treatment for 48 hours has decreased by 24%, and the aqueous extracts contained 1,6 meq/g amine groups. Thus, the study of thermal stability of the obtained anion-exchange resins in water suggests drawing a conclusion about a rather high heat resistance of ion exchange resins. It is depended due to the presence in their structure a heterocyclic furan ring, aromatic rings and triazine rings benzoguanidine which prevent ionic groups from thermal effects. These results suggest the possibility of using different FBG anion ion sorption processes is not only at normal temperature, but increased one as well.

Uranyl ions sorption on the cation exchanger obtained. On the resulting cation exchanger in H and Na-forms, sorption uranyl ions from solution $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ was studied in static conditions. The amount of uranyl ions sorption in the cation made up 150-200 mg/g in the H-form, and 350-395 mg/g in Na-form. It was studied that effects of medium pH on the sorption of uranyl ions obtained by cation (in H and Na-forms) (Fig. 5.). As is seen from Fig. 5 the cation exchanger obtained in the form of Na absorbs uranyl ions sufficiently well in the researched interval of pH, where as the uranyl ion is absorbed in the H-form from alkaline solutions. Maximum sorption of uranyl ion in the Na-form reaches to 395 mg/g at pH=4,75.



1- cation in H-form,
(CH₃COO)₂.
uranyl ions cation in Na-form.

Fig.5. Effect of pH solution on the sorption of uranyl ions obtained by cation from 0.1

2 –

69

Desorption of uranyl ions carried by 1N soda solution. Thus, the uranyl ion elution rate was 95%. Preliminary data on the sorption of uranyl ions argue about the possibility of using the synthesized cation in uranyl ion extraction processes from a variety of waters.

Sorption of copper ions and other metals obtained by ion exchangers. It is known that in the majority of cases in practice for concentrating, separating complex mixtures of cations in aqueous and organic media, extracting metals were more effective when application of high molecular anion of polycondensation type having weakly alkaline amino groups. To establish the processes of absorption cation by anion exchangers main ones are the processes of complexation, formation of slightly soluble sediments, and molecular adsorption it is necessary to study the effect of the nature of the functional groups, capacity and ion exchangers form, nature of the absorbing cation in the process of complex formation and the formation of precipitation. For this purpose, a study of cations the sorption was carried out on the anion exchanger – FBG, in static conditions of copper sulfate solution (0,05N, pH=3,5-3,8), nickel (0,1N, pH=6,5), cobalt (0,1N, pH=5,5) zinc (0,1N, pH=5,5), cadmium (0,1N, pH=5,5). Anion exchange resins were used in the hydration and salt forms. The results were compared with similar, known anion derived using furfural and phenol sulfides (FAS), and industrial samples AN-1, AN-2F. The results obtained (Table 7).

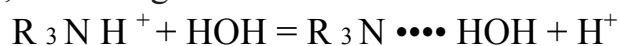
Table 7

Metal sorption by polycondensation anion exchangers

№	Type and form of anion exchanger	Ionogenic groups	It was sorbed, meq/g air dried ionite					pH of equilibrium solutions				
			Cu	Ni	Co	Zn	Cd	Cu	Ni	Co	Zn	Cd
1	FA-C-OH	-NH ₂ , =NH, OH	1,4 0	-	0,8 0	1,5 4	1,6 0	4,0 0		7,3 2 7,1 2		6,2 5

										6,3 3		
2	FBG - OH	-NH ₂ , =NH	1,8 0	0,3 2	0,8 0	1,2 8	1,5 0	3,9 7		7,3 5 7,2 8 6,4 0		6,6 0
3	FBG - Cl	-NH ₂ , =NH	1,0 0	-	-	-	1,2 0	2,8 9		5,0 8 5,3 6 5,6 3		4,3 3
4	AN-2F - OH	-NH ₂ , =NH, OH	1,0 0	0,2 0	0,1 0	0,1 0	0,3 0	4,3 0		7,5 0 7,1 6 6,3 1		6,5 0
5	AN-2F-Cl	- NH ₂ ,= NH, OH	0,8 0	-	-	-	0,2 0	2,7 0		4,1 1 4,2 7 4,6 5		3,0 8
6	AN-1-OH	-NH ₂ , =NH	0,4 0	-	0,2 0	-	0,1 2	4,4 0		6,1 4 5,8 0 6,1 8		5,4 6

It is shown that when using anion exchangers in OH form is occurred an increase in pH, whereas the amount of cations adsorbed decreases when the Cl form. That seemed apparently the fact that the sorption in the OH form occurs due to the formation of complex compounds and formation of precipitation of poorly soluble hydroxides, which agrees with literature data. As is known, the salt form of anion exchangers in the complexation reaction does not react, but as a result of partial hydrolysis in aqueous media of a little dissociating alkali, what are investigated anion, according to the scheme:



They are present in the test solution in the OH-form, which form coordination

compounds with cations of some non-ferrous metals, in the issue it is occurred their sorption. It should be noted that in our experiments the complexation with anion exchangers in the form of C1 is observed only with copper cations and slight

70

cadmium that apparently affects the nature of the complex former, its coordination activity and optimum composition of the anion resin in which absorption of cation takes place due to complexation. Reduction of the pH of equilibrium solutions at sorption cation by anion exchangers in the Cl-form also says that when the contact phase is an exchange reaction between the anion exchange resin to exchange ions and salt anions. The exchange capacity of anion exchangers for individual cations, as can be seen from Table 7 it is differently. Copper is one of the well-sorbed cation. Therefore, our further research study aimed at adsorption of copper ions, obtained by an anion exchanger depending on various factors. In order to study specific objects for practical application of the anion FBG, the copper contact sorption processes were investigated in detail in this anion exchanger under static conditions, depending on the concentration of initial solutions, acidity of the solutions, pH of the medium and forms anion exchangers. To determine the effect of concentration of initial solutions the sorption isotherms of copper were taken from pure copper sulfate solution. For comparison, we were also investigated industrial polycondensation anion exchangers EDE-10P, AN-31 and furan anion FAN. Study of dilution of copper sulfate solution the effect by the amount of sorption copper by anion FBG. It was found experimentally that the dilution of copper sulphate solutions in 4 times almost does not influence on the sorption copper FBG anion. The distribution coefficient (K_p), with an increase of copper concentration falls, that is, in the system in accordance with the general law with increasing concentration of the solution decreases the selectivity of the ion exchanger to one with higher valence, which is typical of sorption from dilute solutions. The constant value of the sorption copper dilution, according to the literature, can be explained the phase relationship depends not only on the activity of exchanging ions, but also by choice of the concentration values. To determine the influence of the solution acidity on the sorption of copper, copper sulfate solutions were used similar in content of copper ions and sulfuric acid to production ones. The results of the sorption of copper ions from the acid solutions by anion exchangers are shown in Table. 8.

Table 8

Effect of solution acidity in sorption capacity of anion exchangers

Anion exchanger in OH-forme	exchange capacity t, meq/g	
	CuSO ₄ solution*	CuSO ₄ +H ₂ SO ₄ solution**
AN-31	1,340	0,134
FBG	0,850	0,860
EDE-10P	0,502	0,0

FAN	0,334	0,084
-----	-------	-------

*- initial concentration by Cu – 80,2 meq/l

** - initial concentration by Cu^{2+} - 75 meq/l, by H_2SO_4 - 400 meq/l

It is seen from Table 8 that sorption of copper ions in an acid medium is greatly reduced. This fact can be explained due to a weak dissociation $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ anion exchangers groups in acidic media. In solution at $\text{pH}=1,0$ formation complexes compounds with copper ions by anion exchangers is not observed. A

71

similar phenomenon is also observed in the sorption of copper ions from the acid production solutions. Further we investigated the impact of concentration of hydrogen ions in the sorption capacity anion exchangers. For this purpose concentrated ammonia solution was used as a neutralizing agent. Model solutions prepared at $\text{pH}=1$ were neutralized by concentrated ammonia solution. At the beginning of adding the ammonia it is occurred neutralization of sulfuric acid, and then the formation of a precipitate of basic copper salt occurred. Redundant addition of ammonia leads to the dissolution of sediment which transits to the ammonium complex salt of copper.

Table 9

Copper ions sorption from modeling solutions at different pH

Ion exchange in OH-form	Copper ion sorption, meq/g	
	Standard test solution $\text{pH}=1$	After neutralization by ammonia solution at $\text{pH}=11$
FAN	0,084	1,20
EDE-10P	0,09	1,0
AN-31	0,98	1,30
FBG	0,85	1,26

Table 9 presents the results of studies of copper extraction from model solutions ($C_{\text{init. Cu}^{2+}}=70$ meq/l, $C_{\text{init. H}_2\text{SO}_4}=0,5\text{N}$ solution) with or without neutralization. As is seen data from Table 9 with an increase of the solution pH during the neutralization with ammonia sorption of copper ions by anion exchangers increases. This is apparently due to the fact that with the reduction of the hydrogen stable complexes of copper formed with anion exchangers. It has been studied that the copper adsorption in the range of $\text{pH } 1\div 11$, determined the maximum sorption of copper ions in form of the complex at all processes anion exchangers is observed at $\text{pH}=4,2$. On the basis of experimental data it was shown that the analyzed FBG

anion exchanger in the OH-form, can be used in the processes of sorption of copper ions and does not rebate the industrial anion exchangers such as EDE-10P and AN-31.

In practice, the more promising is copper ion adsorption conducting in dynamic conditions. For this purpose, the experiments were performed in dynamic conditions on the anion exchanger FBG and AN-31 in the hydroxyl form, depending on the flow rate of the sample solution, its concentration, the temperature and pH of the initial solution. It should be noted that the choice of the OH-form can be determined that fact that static conditions with sorption study of the effect is higher than in salt form. And so, on the basis of the results obtained by the sorption of copper ion by tested anion exchangers depending on the various factors, we selected the optimal parameters of the present process, and the possibility of use in processes for sorption of copper ions on a level with a

72

commercial anion exchanger AN-31 anion FBG obtained on the basis of the local materials.

Sorption of molybdenum ions by anion exchanger based on benzoguanidine, furfural and PEPA. In industry, the processing of non-ferrous metals and their satellites, when required to implement selective processes for concentration or separation of target components, especially effective anionic exchange, if metal ions are present as anionic complexes. Among these metals place molybdenum, rhenium, tungsten, vanadium, and others take up an important place. It is known that anion exchange resins containing triazine ring structure possessive selective ability to molybdenum ions. Therefore, it was interest to study the sorption of molybdenum resulting anion, FBG, which contains a triazine ring structure. The study was conducted according to the ionic form of the anion exchanger, pH of the medium, the presence of competing ions, and others. For comparison, a commercial anion exchanger AN-2F recommended for the extraction of molybdenum from industrial solutions and anion exchanger FA-C, selective to ions of molybdenum. Sorption of molybdenum carried out in static conditions, anion exchangers were tested in OH, SO_4^{-2} , Cl-forms, initial solutions of ammonium molybdate had a pH=4-5. Sorption molybdenum was performed as pure solutions of ammonium molybdate ($C_{\text{init}}=1\text{g/l}$) and in the presence of competing sulfate ions ($\text{Na}_2\text{SO}_4=1\text{Ng/l}$). Table 10 presents data on the sorption of molybdenum anion exchangers. Comparison of the data on the sorption of molybdenum on the test anion

Table 10

Molybdenum sorption by tested anion exchangers

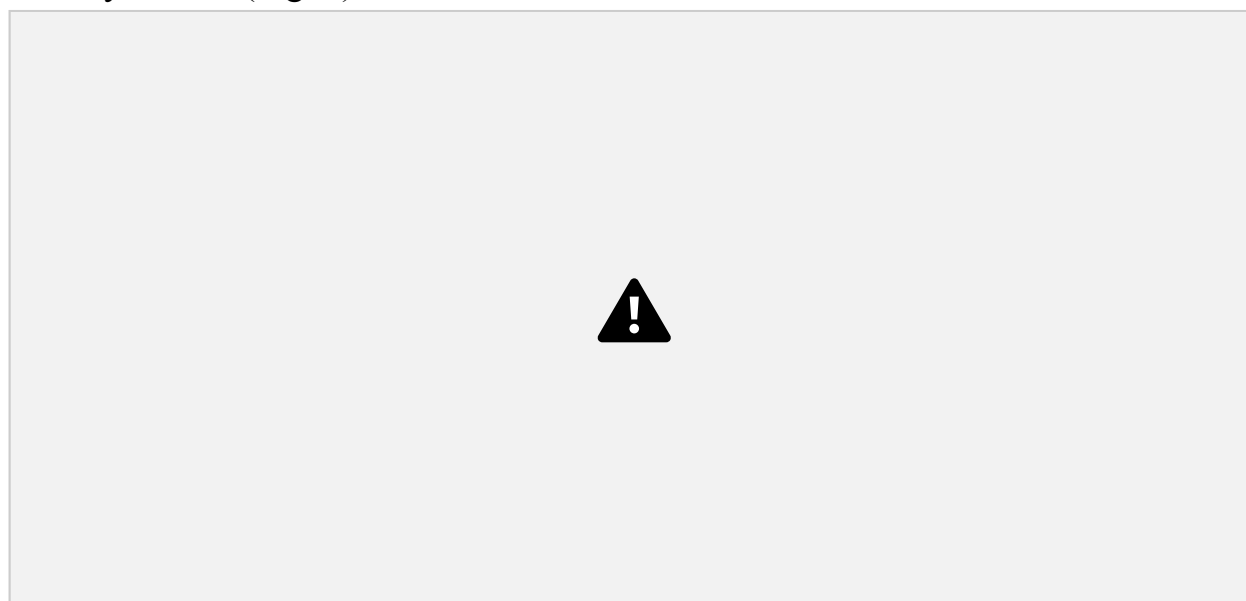
Anion exchanger	Amount of sorbed molybdenum from cleaned solution, mg/g	Coefficient distribution, mg/l	Amount of sorbed molybdenum in presence 1N
-----------------	---	--------------------------------	--

			solution Na ₂ SO ₄ , mg/g
FBG OH-form	201	-	168
S0 ₄ -form	285	374	252
C1-form	230	-	195
FA-C OH-form	78	-	60
S0 ₄ -form	115	212	60
C1-form	68	-	60
AN-2F C1-form	230	320	62

exchangers in C1, OH and SO₄⁻² forms shows that in the cases C1 and OH-forms the sorption of molybdenum suppressed by sulfate ions, whereas in SO₄⁻², this phenomenon is absent. Analysis of Table 10 shows that the anion exchanger has a higher FBG selective ability to molybdenum, which is almost the same as the pure solutions of ammonium molybdate and in the presence of competing ions.

73

Study of sorption, physical, chemical and mechanical properties of the obtained cation allowed to develop a technological scheme for production of the carboxyl cation (Fig. 6).



1-gage tank for acrylic acid, 2-gage tank for furfural, 3,4 – pumps, 5,6-pressure tanks, 7,8-proportioner, 9- hopper for catalyst, 10,15- elevators, 11-feeder, 12-reactor, 13-cpccitor, 14-rotary crystallizer, 16- roller crusher, 17-belt drier, 18-cyclone, 19- blower, 20- vibrating screen, 21-hopper for finished product, 22- packing machinery, 23-conveyor. **Fig. 6. Technological**

scheme for obtainment of cation exchanger.

The fifth chapter of the dissertation «**Preparation and study of reagents on the basis of Kungrad soda zavodi waste for the water treatment processes**» is dedicated to the development of the technology of reagents based on calcium containing waste from JSC «Kungrad soda zavodi» and their application in the processes of industrial wastewater treatment. With a view to identifying effective means of treatment of industrial waters, by example of waste water Fergana CC developed reagent and adsorption processes for their purification. Calcium hydrosilicate obtained based on calcium waste of JSC «Kungrad soda zavodi» was used as a reagent. When cleaning industrial waste water used reagents and adsorbents combined with aluminum sulfate coagulant.

Purification of industrial wastewater with calcium silicate. We have proposed calcium hydrosilicate reagent as adsorbent, but not in the final form, and at the time of formation of the dilute solutions of sodium silicate and calcium chloride, when a product has a dispersion colloidal degree to stages sol → gel transition. The method for treating industrial waste water is performed as the following: in industrial waste water containing various dyes introduced aqueous suspension of calcium chloride, sodium silicate and aluminum sulphate and mixed. Coagulation and flocculation slurry occurs. Maximum lighting solution comes almost instantly, so that for 2-5 minutes, the slurry can be separated.

The advantage of this method over other solid adsorbents is possible to separate the slurry by separate action. The resulting precipitate is added iteratively to the new batch of dyed waste water and with a small amount of aluminum sulfate

74

operates again. Thus, in the processing of coloured waste water of enterprise with calcium silicate in an amount of 200-600 mg/l in combination with aluminum sulfate, the waste water purification rate reaches 94-98%.

The sixth chapter of the thesis is «**Experimental-industrial tests of ion exchange sorbents and reagents for cleaning and softening waste water**». The tested carboxyl cation exchange resin has a sufficiently high sorption capacity for calcium and magnesium ions and effectively cleans the waste water, softening its composition from the above ions and can be recommended for the demineralization process waters of «Kungrad Soda zavodi», instead of expensive industrial KU-2-8, that the factory buys 16 million sums per 1 ton. The carboxyl cation exchange resin was used in conducting pilot tests on the demineralization process waters in JSC «Bektemir spirit – experimental zavodi». According to the results of cation exchanger in Na-form in the process of softening artesian and technical water, reduces the water hardness from 0.05 to 4.5 meq/l, demineralizes up to 90%. Due to the high sorption and operational properties cation is recommended for use in enterprises instead used KU-2-8 sulfocationite. There have been carried out the pilot tests in JSC «Uzmetkombinat» using ion exchange sorbents: sulfocationite SKDF carboxyl cation KF, and the anion exchanger FBG. All the sorbents derived from local furfural, KF cation exchanger based on the acrylic acid. Experiments

were carried out on samples of the closed circulating cycle of water of oxygen-compressor shop (CCC) plant. Purification of water closed circulating cycle CCC JSC «Uzmetkombinat» from pollution carried out in three-stage ion exchange process in stages passed circulating water first through sulphocationite SKDF, then the carboxyl cation exchanger KA, thus there is a removal of cations of dissolved inorganic impurities (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) with simultaneous softening water from 4.9 to 0.64 meq/l. When using the third purification step, water after cationization passed through anionite - FBG, whereby the maximum water were purified from Cl^- , SO_4^{2-} ions. The results are shown in Table 11.

Table 11

Results of a pilot plant for cleaning recycled water of CCC under the JSC «Uzmetkombinat» by ionite

Title type of pollution	Unit measuring	Composition water closed loop circulating oxygen compressor shop	After sulphocationite SKDF (I stage)	After carboxyl cation exchanger KF (II stage)	After anionite - FBG (III stage)
Water hardness	meq/l	4,9	2,1	0,7	0,64
Calcium	meq/l	2,9	1,3	0,45	0,4
Magnesium	meq/l	2,0	0,8	0,25	0,24
Total hardness	meq/l	7,8	5,0	2,1	0,9
Chloride	mg/l	201,7	190,3	160,8	35,45
Total salt content	mg/l	1200	560	320	130
pH	-	8,6	7,5	7,3	7,2
Temperature	°C	16	16	16	16

75

As is seen from Table 11 that when using in the purification process of circulating water of CCC from JSC «Uzmetkombinat» tested sulfo and carboxyl cation and anion exchanger a degree of water purification reaches till standards MPC. Approximate calculation of the expected economic effect from the implementation of the proposed ion exchangers during the cleaning and softening of the recycled water of CCC from JSC «Uzmetkombinat» is 330 mln. sums per year. The tested cation exchange resins are resistant to abrasion, mechanical strength that is 97,9%, sorption capacity is not changed practically when heated to 120 °C. Therefore obtained sorbents are recommended for use in the treatment of industrial water treatment processes of «Uzmetkombinat».

There have been conducted the laboratory and production tests for cleaning

industrial waste water from JSC «Fergana CC» using reagent method of purification based on the use of calcium hydrosilicate obtained from JSC «Kungrad Soda zavodi» in the laboratory of Chemical Engineering at Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan on collected pilot test facility. It is found that in the case of the method of purification reagent ($\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) the degree of bleaching of colored waste water reaches - 95-98%, instead of the operational bulky adsorption recommended compact and effective way based on the use calcium chloride, aluminum sulfate and a complex mixture of sodium hydrosilicate.

CONCLUSION

1. It has been recommended that approach for the preparation of weakly alkaline of polyfunctional anion sorbents with complex forming properties based on furfural benzoguanin and diphenylguanidine.

2. There has been the way for producing monofunktsional carboxylic cation exchanger - sorbents having selective sorption capacity to the non-ferrous metal ions and uranyl by polycondensation of furfural with acrylic acid.

3. Based on kinetic studies polycondensation reaction of PEPA, furfural and other monomers it has determined that rate constants, reaction activation energy. It has been shown that dependence of sorbents production technology on the reaction temperature, initial materials concentration, amount of catalyst and other factors.

4. It has been found that correlation dependences of the basic chemical, physical and chemical (sorption of ions of calcium, magnesium, copper, nickel, molybdenum and others., sorption capacity, monofunctionality, the degree of dissociation of the functional groups, and others.) on the chemical composition, physico-chemical and adsorption properties of the initial materials suitable for import substitution sorbents.

5. For the first time there has been used the technology of using waste Kungirat soda zavodi to produce calcium hydrosilicate different functionality with predetermined properties to process industrial wastewater treatment.

6. For the first time there has been developed the novel approach for effective purification of industrial wastewater. It has been found that the degree of

76

purification of the wastewater reached up to 94-98% when used as a reagent of 200-600 mg/l of calcium hydrosilicate and 100-200 mg/l of aluminum sulphate coagulant. The basic technological scheme has been proposed.

7. It has been determined that the field of using the sorbents on the basis of chemical analyzes, physical-chemical and sorption properties. It has been recommended that their use for cleaning and softening industrial wastewater such as JSC «Kungrad Soda zavodi», JSC «Bektemir spirt-experimental zavodi» and JSC «Uzmetkombinat».

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**Список опубликованных работ****List of published works****I бўлим (I часть; part I)**

1. Муталов Ш.А., Туробжонов С.М., Назирова Р.А., Агзамходжаев А.А. Новые ионообменные и реагентные сорбенты для очистки производственных сточных вод. // Монография, – Ташкент, “Навруз”, 2016. – С. 136. 2. Муталов Ш.А., Турсунов Т., Назирова Р.А. Исследование сорбции ионов меди

поликонденсационными анионитами. // Журнал Пластические массы. – Москва, 2005. – №5. – С.55-58. ((3) SCOPUS, IF-0,15).

3. Муталов Ш.А., Зайнитдинова Б.З., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А.

Карбоксильные катиониты поликонденсационного типа. // Композиционные материалы. – Ташкент, 2010. – №4. – С. 47-49. (02.00.00; №4).

4. Муталов Ш.А., Туробжонов С.М., Зайнитдинова Б.З., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А.

Исследование кинетики реакции поликонденсации акриловой кислоты с фурфуролом. // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2010. – №4. – С. 26-27. (02.00.00; №3).

5. Рахимова Л.С., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Муталов Ш.А., Мухамедова М. Сульфокатиониты поликонденсационного типа. // Композиционные материалы, – Ташкент, 2012. – №2. – С. 72-73. (02.00.00; №4).

6. Рахимова Л.С., Абдутаалипова Н.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Муталов Ш.А.

Поликонденсационные катиониты, содержащие ароматические ядра и гетероциклические циклы. // Композиционные материалы. – Ташкент, 2012. – №3. – С. 54-58. (02.00.00; №4).

7. Рахимова Л.С., Абдутаалипова Н.М., Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Исследование сорбционных свойств поликонденсационного катионита. // Композиционные материалы. – Ташкент, 2012. – №4. – С. 4-7. (02.00.00; №4).

8. Рахимова Л.С., Турсунов Т.Т., Муталов Ш.А., Назирова Р.А. Изучение скорости установления ионообменного равновесия на поликонденсационном сульфокатионите. // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2014. – №3. – С. 22-26. (02.00.00; №6).

9. Mutalov Sh.A., Abdutalipova N.M., Nazirova R.A., Tursunov T., Berdieva M.I. Synthesis and property of new polycondensation type of ion exchanging polymer. // The advanced science journal. Vol.2014, – №7, 2014 – PP. 91-96. ((35) CROSSREF, IF:0,72).

10. Муталов Ш.А., Агзамходжаев А.А. Способ очистки окрашенных сточных вод текстильных производств от красителей. // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2014. – №3. – С. 44-48. (02.00.00; №3).

11. Муталов Ш.А., Агзамходжаев А.А. Использование отхода Кунградского содового завода для очистки сточных вод текстильной промышленности. // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2014. – №4. – С.68-71. (02.00.00; №3).

78

12. Kuldashева Sh.A., Mutalov Sh.A., Agzamhodjaev A.A., Rustamova S.R. Using of waste Soda Plant for solving environmental protection. // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, Vena, Vol.2015, № 4, – PP. 55-59. (02.00.00; №2).

13. Способ получения катионитов. Патент РУз № IAP 03458. Бюллетень. – №9. 2007. Муталов Ш.А., Туробжонов С.М., Пулатов Х., Назирова Р.А., Турсунов Т.

14. Способ получения сульфо-катионитного сорбента. Патент РУз № IAP 04635. Бюллетень – №8. 2013. Муталов Ш.А., Туробжонов С.М., Бердиева М.И., Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Абдутаалипова Н.М. **II бўлим (II часть; part II)**

15. Муталов Ш.А., Турсунов Т., Назирова Р.А. Сорбция ионов некоторых металлов слабоосновными поликонденсационными анионитами.// Композицион материаллар тузилмаси, хоссалари ва қўлланиши: Республика илмий-техникавий конференция материаллари. – Тошкент, 2008. – С. 95-97.
16. Муталов Ш.А., Зайнитдинова Б.З., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Исследование свойств карбоксильного катионитного сорбента поликонденсационного типа.// Махаллий хомашёлар ва махсулотларни қайта ишлашнинг технологиялари: Республика Илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. – Тошкент, 2009. – С. 82-83.
17. Муталов Ш.А., Бердиева М.И., Турсунов Т., Назирова Р.А., Пулатов Х.Л. Получение полифункционального катионита на основе отходов химических производств.// Баркамол авлод илм-фан тараққиёти таянчи: Республика илмий-техникавий конференцияси материаллари: – Тошкент, 2010. – 136-137 б.
18. Муталов Ш.А., Бердиева М.И., Турсунов Т., Назирова Р.А., Пулатов Х.Л., Вахабов А. Полифункциональные катиониты поликонденсационные типа.// Кимё, нефт-газни қайта ишлашнинг ва озиқ-овқат саноатлари инновацион технологияларининг долзарб муаммолари: Республика илмий-техникавий анжумани материаллари, – Тошкент-Кунград, 2010. – С. 22-23.
19. Зайнитдинова Б.З., Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Исследование возможности применения карбоксильного катионита в процессах деминерализации сточных.// Кимё, нефт-газни қайта ишлашнинг ва озиқ-овқат саноатлари инновацион технологияларининг долзарб муаммолари: Республика илмий-техникавий анжумани мақолалари тўплами. – Тошкент-Кунград, 2010. – С. 218-219.
20. Муталов Ш.А. Комплексообразующие иониты поликонденсационного типа.// “Кимё, нефт-газни қайта ишлашнинг ва озиқ-овқат саноатлари инновацион технологияларининг долзарб муаммолари” Республика илмий техникавий анжумани мақолалари тўплами. – Тошкент-Кунград, 2010. – С. 241-242.
21. Абдутапилова Н.М., Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Бердиева М.И., Назирова Р.А. Получение катионитов поликонденсационного типа.//
- 79
- Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений: Материалы Республиканской научно-практической конференции. – Бухара, 2010. – С. 36-37.
22. Абдутапилова Н.М., Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Бердиева М.И., Назирова Р.А. Сульфокатиониты, поликонденсационного типа, полученные из отходов химических производств.// Современные техника и технология горно-металлургической отрасли и пути их развития: Материалы международной научно-технической конференции. – Навои, 2010. – С. 228.
23. Муталов Ш.А., Турсунов Т., Бердиева М.И., Назирова Р.А. Фосфорнокислый катионит поликонденсационного типа на основе отходов химических производств.// Актуальные проблемы органической химии:

Сборник материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи. – Казань, 2010. – С. 137.

24. Mutalov Sh., Abdutalipova N., Berdieva M., Tursunov T.T., Nazirova R., Muxamedova M. Die Synthese der polykondensationskationen aus den Abfallen der chemischen Erzeugung.// Защита и изменение климата в 21-м веку: Сборник трудов международной студенческой конференции на немецком языке. – Новосибирск, 2011. – С. 73-74.

25. Муталов Ш.А., Абдутаипова Н.М., Зайнитдинова Б.З., Бердиева М.И., Назирова Р.А., Турсунов Т.Т. Исследование свойств ионообменных полимеров поликонденсационного типа на основе фурфурола.// Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии в химической и нефтехимической промышленности: Сборник тезисы докладов III международной конференции Российского химического общества имени Д.И.Менделеева. – Москва, 2011. – С. 6-7.

26. Рахимова Л.С., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Муталов Ш.А. Синтез и исследование свойств поликонденсационных катионитов.// Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: Сборник трудов Всероссийской конференции. – Новочебоксарск, 2012. – С. 176.

27. Муталов Ш.А., Худайбердиев Б., Рахимова Л.С., Турсунов Т.Т., Абдутаипова Н., Пулатов Х.Л., Назирова Р.А. Поликонденсационные сульфокатиониты.// Наука о полимерах: Материалы Санкт-Петербургской конференции. – Санкт-Петербург, 2013. – С. 231-233.

28. Азларова Ш.Б., Муталов Ш.А., Агзамходжаев А.А. Текстил саноати рангли оқава сувларини реагент усулида тозалаш технологияси.// Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук: Республиканская межвузовская конференция. – Ташкент, 2014. – С.27- 28.

29. Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Юлдашев А.А. Сорбция ионов цветных металлов слабоосновными анионитами.// Ёшлар ўртасида экологик маданиятни ошириш масалалари: Республика илмий-амалий анжумани мақолалар тўплами. – Тошкент, 2014. – 274-276 б.