

## ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ФОСФОРНОКИСЛЫЕ КАТИОНИТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

**Пулатов Хайрулла Лутпуллаевич**

канд. техн. наук, доцент Ташкентского химико-технологического института,  
Узбекистан, г.Ташкент  
E-mail: [hayrulla007@mail.ru](mailto:hayrulla007@mail.ru)

**Турабжанов Садритдин Махамаддинович**

д-р техн. наук, профессор, ректор Ташкентского государственного технического университета  
имени Ислама Каримова  
Узбекистан, г.Ташкент  
E-mail: [tur\\_sad@mail.ru](mailto:tur_sad@mail.ru)

**Игитов Фаррух Бахтиярович**

PhD, старший преподаватель Ташкентского химико-технологического института,  
Узбекистан, г.Ташкент  
E-mail: [yigitovf@mail.ru](mailto:yigitovf@mail.ru)

**Хамдамова Одила Батуровна**

научный исследователь Ташкентского химико-технологического института,  
Узбекистан, г.Ташкент

## POLYCONDENSATION TYPE PHOSPHORIC ACID CATIONITES FOR WASTEWATER TREATMENT FROM IONS OF HEAVY METALS

**Khayrulla Pulatov**

Candidate of Science, Associate Professor of Tashkent Institute of Chemical Technology,  
Uzbekistan, Tashkent city

**Sadritdin Turabjanov**

Doct. tech. Sci., Professor, Rector of Tashkent State Technical University named after Islam Karimov  
Uzbekistan, Tashkent city

**Farrukh Igitov**

PhD, senior teacher of Tashkent Institute of Chemical Technology,  
Uzbekistan, Tashkent city

**Odila Khamdamova**

scientific researcher of Tashkent Institute of Chemical Technology,  
Uzbekistan, Tashkent city

### АННОТАЦИЯ

Исследованы сорбционные свойства фосфорнокислого катионита на основе стирольно-фурфурольного полимера в ряду ионов металлов – медь, никель, кобальт и др. в зависимости от pH среды, ионной формы катионита и концентрации исследуемых катионов. Показано, что полученный катионит может быть использован в процессах сорбции исследуемых катионов из различных вод.

### ABSTRACT

There have been investigated the sorption properties of phosphoric acid cation-exchanger based on styrene-furfural polymer in a series of ions of metals — copper, nickel, cobalt and etc. depending on the pH, the ionic form of the cation-exchanger, and the concentration of the cations under study. It has shown that the obtained cation exchanger can be used in the sorption processes of the studied cations from different waters.

**Ключевые слова:** сорбция, стирол, фурфурол, фосфорилирование, катионит, ионный обмен, термо-химостойкость, статическая обменная емкость, динамическая обменная емкость, механическая прочность.

**Keywords:** sorption, styrene, furfural, phosphorylation, cationite, ion exchange, thermo-chemical stability, static exchange capacity, dynamic exchange capacity, mechanical strength.

Ускоренное развитие различных отраслей народного хозяйства в Республике Узбекистан (химической, гидрометаллургической, водоподготовки и т.д.) во многом зависит от внедрения достижений современной науки и техники. Всё это связано с одной из злободневных задач современной химии высокомолекулярных соединений - создание и разработка процессов получения ионообменных полимеров, с дальнейшим изучением научных основ управления эксплуатационными свойствами полученных ионитов [1, с.76-79; 2, с.58-60; 3, с.4-5]. За последние годы достигнуты значительные успехи в области получения ионообменных материалов, однако, многие из них, особенно, поликонденсационного типа, не удовлетворяют потребностей таких производств как гидрометаллургия, очистка сточных и производственных растворов, водоподготовка и др. по доступности, эффективности, сорбционной и селективной способности, что приводит к необходимости синтеза новых ионообменных полимеров. Кроме этого, в настоящее время почти все используемые в производстве иониты ввозятся в Узбекистан из стран СНГ [4, с.3-4].

В свете сказанного, большой практический и теоретический интерес представляет поиск новых ионитов и эффективных методов модификации существующих ионитов, в этой связи, получение новых ионообменных полимеров на основе отходов химических производств и дальнейшее использование полученных ионитов в процессах очистки производственных, сбросных вод и др., создадут предпосылки для улучшения технико-экономических показателей работы многих отраслей народного хозяйства и, что не менее важно – уменьшение загрязнения окружающей среды [5].

Целью настоящего исследования является получение, изучение свойств и применение нового поликонденсационного фосфорнокислого катионита, полученного на основе стирольно-фурфурольного полимера. Задачами исследования являются фосфорилирование нового стирольно-фурфурольного полимера для получения фосфорнокислого катионита,

исследование сорбционной способности полученного катионита по отношению к ионам натрия, калия, кальция, магния, а также ионов тяжелых металлов, исследование комплексообразующей и избирательной способности испытуемых ионитов к ионам меди, никеля, кобальта и др. [6, с.153-159].

Считая весьма перспективным в плане достижений в области синтеза ионитов, нами с целью получения фосфорсодержащих катионитов в качестве полимерной матрицы в реакции полимераналогичных превращений был использован стирольно-фурфурольный полимер. Условия процесса фосфорилирования данного полимера подбирали из опытов, накопленных применительно к реакциям фосфорилирования низко- и высокомолекулярных соединений [7, с.9; 8, с.37-40; 9, с.50-57].

В работе были использованы следующие химические методы анализа: элементный анализ, алкалометрическое, трилометрическое, йодометрическое титрование и физико-химические методы [9, с.50-57]. Кроме этого, для определения физико-механических и технологических свойств использованы стандартизованные методы испытаний.

С целью увеличения обменной емкости, т.е. перевода фосфинистых групп в фосфиновую, полимер после промывания водой контактировали в течение 7 часов при температуре 60°C концентрированной азотной кислотой. В результате этого, большая часть фосфинистокислых групп окисляется до фосфиновокислых. При этом, содержание фосфора в полимере не изменяется, величина обменной емкости увеличивается до 7.6-8.0 мг-экв/г [10, с.148-160].

Представлял интерес изучить такие свойства исследуемого фосфорнокислого катионита, как сорбционная способность его к ионам меди, никеля и кобальта, имеющих важное значение в современной технике, выявить влияние различных факторов на процесс сорбции этих катионов, а также механизм их сорбции с применением ИК-спектроскопического анализа. С этой целью было изучено взаимодействие катионита в Na- и H-формах с растворами сернокислых солей меди, никеля, кобальта. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Сорбция катионов металлов фосфорнокислым катионитом

0.1 N растворы	H-форма			Na-форма	
	pH раствора	Сорбировано, мг-экв/г	Коэффициент распределения, мл/г	pH раствора	Сорбировано, мг-экв/г
CuSO <sub>4</sub>	4.8-5.0	1.2-1.3	66	4.8-5.0	1.75-1.8
CuSO <sub>4</sub>	11	2.64-2.7	733	11	3.08-3.1
CuSO <sub>4</sub>	-	-	-	2.35	1.0-1.1
NiSO <sub>4</sub>	7.6	1.1-1.2	20	2.25	1.0
NiSO <sub>4</sub>	10	2.0-2.1	84	3.8	3.6
NiSO <sub>4</sub>	-	-	-	7.6	2.0
NiSO <sub>4</sub>	-	-	-	10	3.75-3.8
CoSO <sub>4</sub>	8	2.0-2.05	35	2.36	0.8-0.9
CoSO <sub>4</sub>	-	-	-	3.18	2.4
CoSO <sub>4</sub>	-	-	-	8	2.65

Данные таблицы 1 свидетельствуют о влиянии природы катиона на сорбируемость. Найдено, что исследуемые катионы сорбируются катионитом неодинаково, и по способности к сорбции могут быть расположены в следующем порядке:



Результаты десорбции сорбированных ионов катионитом в Na-форме приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Десорбция ионов металлов из катионита

Десорбирующий катион	Сорбировано, мг-экв/г	Десорбирующий раствор		Десорбировано, мг-экв/г
		H <sub>2</sub> O	2 N раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Медь	3.08	0.06	2.7	2.76
Никель	3.6	0.56	2.83	3.39
Кобальт	1.4	0.2	0.9	1.1

Десорбцию ионов меди и никеля проводили 2 N раствором серной кислоты. При этом катионит, сорбирующий ион меди, при промывке раствором серной кислоты выделяет 80% от общего количества сорбированной меди и 95% никеля.

Анализ полученных данных (таблица 2) свидетельствует, что исследуемый фосфорнокислый катионит обладает достаточно высокой сорбционной и десорбционной способностью к ионам испытуемых металлов.

Использование ионитов в высокотемпературных производственных процессах лимитируется недостаточной термостойкостью известных марок ионитовых полимеров, выпускаемых промышленностью. Большинство ионитов, особенно, поликонденсационного типа, согласно литературным данным, отличаются низкой термостойкостью, вследствие чего их применение ограничено. С этой точки зрения изучение термостойкости полученного катионита имеет

практическое значение, т.к. позволит определить допустимые пределы температур и рекомендовать исследуемый катионит для работы при повышенных температурах [11, с.388-390].

Нами исследована термостойкость полученного фосфорнокислого катионита. Термическую устойчивость катионитов исследовали в воде, в водных растворах кислот и щелочи, а также методом дифференциально-термического анализа. Термическую устойчивость характеризовали по изменению обменной емкости, набухаемости, потере веса ионита. Для сравнения исследовали термостойкость в аналогичных условиях известного катионита КФ-1 (фосфорнокислого катионита на основе стирола и дивинилбензола). Термическую устойчивость катионитов исследовали в воде при температуре кипения воды в течение определенного времени. Катиониты использовали в водородной форме. В таблице 3 приведены величины обменной емкости катионитов.

Таблица 3.

Термическая устойчивость катионитов в воде (температура кипения воды, время прогрева – 72 часа)

Катионит	СОЕ до термообработки по 0.1N раствору, мг-экв/г		Потеря в весе, %	Удельный объем набухшего в воде катионита, мг/г	
	NaOH	NaCl		до термообработки	после термообработки
КФФ	6.8	1.0	1.2	3.5	3.0
КФ-1	6.4	0.8	1.2	3.8	3.4

Из данных таблицы 3 видно, что величина обменной емкости фосфорнокислого катионита (КФФ) в результате термообработки в течение 24 часов не изменяет своего значения, дальнейшее нагревание в воде в течение 72 часов незначительно снижает величину обменной емкости для КФФ – 1-1.2%, как и у эталонного образца катионита КФ-1 – 1-1.2%. При нагревании испытуемых катионитов в воде уменьшение величины обменной емкости связано с процессом термического дефосфорилирования, представляющего собой реакцию гидролиза, в результате чего в водную фазу переходят ионы PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Поэтому о термостойкости катионитов можно косвенно судить также по изменению pH водной вытяжки. Водные вытяжки после термообработки катионитов в течение 72 часов имели слабокислую реакцию (pH=4.8-5.6). Удельный объем испытуемых образцов катионитов почти не

меняется, следовательно, существенных изменений в каркасе катионитов не происходит [3, с.5-6].

#### Выводы

Фосфорилированием стирольно-фурфурольного полимера получен и исследован фосфорнокислый катионит, отличающийся высокой термо-химической устойчивостью и механической прочностью. На основании проведенных исследований определены оптимальные условия получения катионита. Структура и свойства полученных катионитов исследована с применением химических методов анализа в сочетании ИК-спектроскопией, потенциометрией, фотоколориметрией и др. Установлено, что полученный фосфорнокислый катионит содержит только фосфорнокислые группы и может быть использован в процессах ионного обмена в слабощелочных и щелочных средах. Исследованы сорбционные свойства полученного

фосфорнокислого катионита в ряду ионов металлов – медь, никель и кобальт в зависимости от pH среды, ионной формы катионита и концентрации исследуемых катионов. Исследована термическая устойчи-

вость полученного фосфорнокислого катионита. Показано, что полученный катионит может быть использован в процессах сорбции исследуемых катионов из различных вод.

#### Список литературы:

1. Pulatov Kh.L. Synthesis and research of sorption properties of phosphoric cationite of polycondensation type // Science of Central Asia, 2010. - №1. - P.76-79.
2. Гельферих Ф. Иониты. М.: ИЛ, 1962. – 492 с.
3. Патент Республики Узбекистан № IAP 03886. Способ получения фосфорнокислого катионита / Пулатов Х.Л., Туробжонов С.М., Шарипова У.И., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Опубликовано: официальный бюллетень АИС РУз «Расмий ахборотнома». – Ташкент, 2009. - №3.31.03.2009.
4. Пулатов Х.Л., Абдуллаев И.И., Ахатова А.Б., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Применение новых синтезированных ионитов в процессах водоподготовки // «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук» Республиканский межвузовский сборник, Ташкент, 2013. – С.3-4.
5. Пулатов Х.Л., Турабжанов С.М., Назирова Р.А., Турсунов Т.Т., Мухамедова Н.К., Орипова Д.Р. Исследование сорбционной способности фосфорнокислого катионита // Universum: Технические науки : электрон. научн.журн. 2018, №3(48), URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/5663> (дата обращения: 10.10.2018).
6. Пулатов Х.Л., Турабжанов С.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Фосфорнокислые катиониты поликонденсационного типа // Современные материалы, техника и технологии, 2016. - №5. – С.153-159.
7. Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. // II-Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт-Петербург, 2006. - С.9.
8. Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Шарипова У.И., Назирова Р.А. Сорбция ионов металлов фосфорнокислым катионитом // Kimyo va kimyo texnologiyasi. 2008.- №3. – С.37-40.
9. Рябчиков Б.Е., Сибирев А.В., Ларионов С.Ю., Корзина Ю.Е. Повышение эффективности очистки жидких радиоактивных стоков ионным обменом // Водопользование, водоотведение и водоподготовка, 2014. - №1. – С.50-57.
10. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Е. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. - С.148-160.
11. Синякова М.А. и др. Особенности сорбции меди(II) и алюминия (III) различными катионитами // Ж. прикл. химии, 2000. - Т.73. - №3. – С.388-390.