

**Б.А.Мухамедгалиев, А.Т.Нигматжанова,
М.А.Норбоева, Д.М.Махманов**

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ
ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ
ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД И
ПУТИ ИХ РЕШЕНИЙ**



Ташкент - 2021



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



Ташкентский архитектурно-строительный институт

**Мухамедгалиев Б.А., Нигматжанова А.Т., Норбоева М.А.,
Махманов Д.М.**

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ
ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ
ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ
ВОД И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЙ**

Ташкент – 2021

Монография. Из серии образовательные технологии в обучении предмета «Безопасность жизнедеятельности». Т. ТАСИ, 2021 г. 140 стр. Авторы: Мухамедгалиев Б.А., Нигматжанова А.Т., Норбоева М.А., Махманов Д.М.

Под общей редакцией доктора химических наук, профессора
Б.А.Мухамедгалиева.

В монографии приведен анализ современного состояния проблемы очистки сточных вод, методов очистки промышленных сточных вод и защиты технологических оборудования от вредного влияния сточных вод. Изложены основные мероприятия, направленные на создания новых высокоэффективных ионитов и ионообменных смол на основе отходов и вторичных сырьевых ресурсов нашей республики.

Предназначено для использования в учебном процессе бакалаврами и магистрами, обучающимися по специальности «Инженерные коммуникации и системы», а также рекомендуется для инженерно-технического состава Государственного Комитета по охране окружающей среды и природы Республики Узбекистан, а также менеджеров и руководителей экологических служб.

Рецензенты:

д.х.н., профессор Мухамедиев М.Г. (НУУз)
д.т.н., г.н.с. Хурмаматов А.А. (ИОНХ АН РУз)
к.т.н., профессор Сатторов З.М. (ТАСИ)

Рекомендовано к печати Научно-Техническим Советом Ташкентского архитектурно-строительного института №3 от 14-марта 2021 года.

Предисловие

Основой охраны водных ресурсов следует считать радикальное уменьшение нагрузки загрязнения, т.е. абсолютное количество загрязнений, поступающих в водные объекты. С этой целью должна проводиться работа по совершенствованию технологических процессов кожевенного производства.

Увеличение интенсивности технологических процессов кожевенного производства является одним из важнейших этапов перехода на более высокий технический уровень. Для кожевенного производства особое значение имеют интенсификация жидкостных процессов, создание замкнутых циклов водопользования и т.д. Такое совершенствование процессов сопровождается сокращением длительности производственного цикла улучшением условий труда работающих, повышением производительности труда и качества продукции, а также снижает загрязненность окружающей среды.

Проблема экономного использования воды, снижения количества сточных вод, уменьшая их загрязнения, в настоящее время является одной из важнейших проблем, как в Узбекистане, так и за рубежом.

В общем объеме потребляемой воды в настоящее время доля воды потребляемой повторно для выделки кож практически равно к нулю. При производстве кожи используется более 150 наименований различных химических веществ как органического, так и неорганического происхождения.

В большинстве жидкостных процессов для создания градиента концентрации между полуфабрикатом и рабочим раствором применяется некоторый избыток химических реактивов, что стимулирует диффузию их внутрь кожи. Однако, это приводит к тому, что значительное количество растворенных химических веществ остается в отработанной жидкости.

После предварительной локальной очистки с целью удаления грубодисперсных примесей, взвешенных веществ, сохранений хрома, ПАВ, фенолов и сульфидов сточные воды предприятий кожевенной промышленности сбрасываются в городскую канализацию или направляются на сооружения биологической очистки.

При выборе схемы очистки сточных вод следует предусматривать отработанных технологических растворов постоянным добавлением в них реагентов.

Перед технологами кожевенной промышленности стоит задача направленного изменения технологии с целью уменьшения удельных расходов воды в технологических процессах, а перед специалистами в области очистки сточных вод – задача разработки экономических и эффективных схем, позволяющих добиться глубокой очистки сточных вод перед сбросом в водоем, а также многократно использовать эти воды в технологических процессах.

Введение

Рост городов, развитие промышленности и сельского хозяйства привели к тому, что располагая гигантскими водными ресурсами, Республика Узбекистан уже испытывает в ряде регионов дефицит воды, а там де его еще нет, качество воды крайне низкое.

В реках и других водоемах происходит естественный процесс самоочищения воды. Однако он протекает медленно. Пока промышленно-бытовые сбросы были невелики, реки сами справлялись с ними. В наш индустриальный век в связи с резким увеличением отходов водоемы уже не справляются со столь значительным загрязнением. Возникла необходимость обезвреживать, очищать сточные воды и утилизировать их.

В данной монографии был рассмотрен процесс ионообменной очистки сточных вод. Ионообменная очистка сточных вод позволяет извлекать и утилизировать следующие загрязняющие вещества: тяжелые цветные металлы (медь, никель, цинк, свинец, кадмий и др.), хром, ПАВ, цианистые соединения и радиоактивные вещества. При этом достигается высокая степень очистки сточной воды (до уровня ПДК), а также обеспечивается возможность ее повторного использования в технологических процессах или в системах оборотного водоснабжения.

Промышленные сточные воды предприятий химической, машиностроительной и других отраслей промышленности содержат в своём составе токсичные ионы тяжёлых металлов, которые при попадании в водоемы пагубно воздействуют на флору и фауну водоёма, а также при попадании в организм человека оказывают токсикологическое воздействие. Для очистки таких стоков широкое применение получил метод ионного обмена, который позволяет извлечь вредные примеси, их сконцентрировать, а затем вернуть сконцентрированные примеси обратно в производство. Метод ионного обмена также широко используется при подготовке воды на

предприятиях пищевой промышленности и теплоэнергетике.

Для проведения процесса ионного обмена широко применяются ионообменные аппараты с кипящим слоем, которые имеют ряд существенных достоинств по сравнению с традиционными ионитовыми фильтрами. Хорошее перемешивание фаз в кипящем слое позволяет существенно интенсифицировать процесс ионного обмена. Создание и внедрение в промышленное производство новых высокоэффективных аппаратов кипящего слоя, позволяющих повысить эффективность процесса ионного обмена, снизить удельные затраты дорогостоящих ионообменных материалов и регенерационных растворов, является актуальной задачей.

Для расчетов ионообменного оборудования получили преимущественное распространение методики, основанные на балансовых соотношениях или заимствованные из теории массопереноса. Первые из них являются весьма приблизительными. Вторые также обладают сравнительно невысокой точностью, поскольку в расчетах предполагается усреднение движущей силы и кинетических параметров процесса. В связи с этим представляется актуальной разработка инженерных методов расчета ионообменных аппаратов, основанных на математическом моделировании с учетом равновесных и кинетических закономерностей ионного обмена, а также гидродинамических особенностей движения подвижных фаз в аппарате.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Одним из типовых процессов химической технологии и одним из перспективных сорбционных методов является ионный обмен, осуществляемый с применением ионообменных материалов (ионитов) [1].

Традиционной областью применения ионного обмена является водоподготовка. Тепловые электростанции (ТЭС), сотни видов производств химической, радиотехнической и электронной промышленности, машиностроение и коммунальное хозяйство потребляют умягченную и обессоленную воду, которую получают путем очистки природных пресных вод ионным обменом. В настоящее время для этой цели расходуется 65 % от общего объема производимых ионитов. Остальное количество ионитов распределяется следующим образом: для очистки конденсатов на ТЭС и промышленных предприятиях - 15 %, в химической технологии - 9 %, в пищевой (сахарной) и фармацевтической промышленности - 6 %, в гидрометаллургии и других отраслях - остальное. В настоящее время объем производства синтетических ионитов увеличивается вдвое и более каждые 10 лет. Одновременно все шире вовлекаются в ионообменную технологию природные иониты (цеолиты и глинистые минералы). Промышленность нашей республики ежегодно выпускает около 2 тыс. т синтетических цеолитов и органических ионитов. Кроме того, Республика Узбекистан располагает богатыми запасами природных неорганических ионитов. Объем воды, подвергаемой ионообменной очистке для нужд народного хозяйства Республики Узбекистан, приближается к 40 млн. м³ в год. Тенденция к увеличению производства и потребления ионитов наблюдается и в других промышленно развитых странах. Например, в США ежегодный объем капитальных вложений на ионообменные установки для очистки воды с 2005

по 2014 г. возрос в 50 раз. [2]. В Японии только для подпитки парогенераторов подвергается ионообменной очистке 250 млн. м³ воды в год [3]. Высказывается предположение [4], что при сохранении нынешних тенденций к 2020 г. мировая потребность в. ионитах для нужд промышленности и коммунального хозяйства увеличится более чем в 10 раз по сравнению с 2000 г. и достигнет 800 тыс. м³/год, в том числе 500 тыс. м³/год на очистку воды. По-видимому, развитие мембранных методов, комбинирование ионного обмена с реагентным, мембранными и другими методами, синтез и промышленное освоение ионитов с улучшенными механическими и осмотическими свойствами, обеспечивающими увеличение срока их службы, усовершенствование аппаратного оформления процесса, повышение степени использования ионитов и другие мероприятия позволят заметно уменьшить рост потребности в ионитах. Этому будет способствовать также широкое внедрение в промышленности схем повторного использования конденсатов, промывных и других слабоминерализованных сточных вод взамен свежей воды из природных источников. С учетом этих обстоятельств можно предположить увеличение потребности в ионитах к 2020 г. в 5—7 раз по сравнению с 2000 г. Республика Узбекистан, располагающий мощной производственной базой для синтеза органических ионитов и большими запасами природных ионообменных минералов, в состоянии полностью обеспечить потребность сектора экономики в ионитах. Все большее увеличение спроса на иониты для очистки воды обусловлено интенсивным развитием промышленности и коммунального хозяйства, нуждающихся в предварительно очищенной до определенных норм воде, возрастающими требованиями к качеству выпускаемых продуктов и изделий. Широкому применению ионного обмена способствуют и неоспоримые преимущества этого метода (высокая производительность, обеспечение глубокой очистки воды практически от любых ионогенных соединений, простое аппаратное оформление процесса, высокая надежность очистки при переменных нагрузках и т. д.).

Способность ионитов селективно сорбировать металлы из различных сред обусловила их широкое применение в технологии получения редких, благородных и цветных металлов из руд, природных и шахтных вод. На фоне антропогенного рассеивания химических элементов в окружающей среде и попадания их в конечном счете в водоемы сорбционная технология получения металлов и других элементов из природных вод имеет большое будущее.

Есть еще одно чрезвычайно важное обстоятельство, которое, очевидно, приведет к широкому развитию перспективных методов очистки, в том числе ионообменного. Это — истощение и усиливающееся загрязнение ресурсов пресной воды. В настоящее время почти четвертая часть населения планеты испытывает острую нехватку питьевой воды. Такая ситуация складывается прежде всего в густонаселенных районах с высокоразвитой промышленностью и поливным земледелием, где традиционные водные источники (подземные и поверхностные пресные воды) либо исчерпаны, либо загрязнены настолько, что стали непригодными для водоснабжения населения. Во многих промышленно развитых районах Евросоюза и США подземные источники воды исчерпаны, а сток рек почти на 100 % состоит из сточных вод промышленных предприятий. Определение «природная» по отношению к воде этих рек давно потеряло смысл, и подготовка воды больше напоминает очистку сточных вод промышленных предприятий. Резко ухудшилось качество воды, поступающей в систему водоснабжения населения. Почти половина жителей США употребляет воду, не отвечающую принятым стандартам [6]. Предполагается, что к 2030 г. в районах с развитой промышленностью вода может стать дороже нефти [7]. Напряженная ситуация с водными ресурсами складывается в нашей республике. Основную часть воды придется использовать для разбавления сточных вод до предельно допустимых концентраций примесей. Поэтому понятно, что большое внимание, которое уделяется в нашей республике проблеме охраны водоемов. Большая роль отводится созданию

на промышленных предприятиях систем оборотного водоснабжения с очисткой и повторным использованием всех видов сточных вод.

Очистка и повторное использование сточных вод должны не только спасти водоемы от дальнейшего загрязнения, но и стать наиболее экономичным способом получения дополнительных водных ресурсов [8]. Перед ионообменной технологией открываются широкие перспективы. Интенсивно развивается новая область применения ионного обмена — в охране окружающей среды. Разрабатываются, проектируются и внедряются в промышленности схемы очистки сточных вод с применением ионитов. Исследуются возможности использования взамен природной воды некоторых видов сточных вод с меньшим или одинаковым солесодержанием на действующих водоподготовительных ионообменных установках. Успешное решение этой задачи позволит широко внедрить системы оборотного водоснабжения, включающие ионообменную очистку рециркулируемых сточных вод, без дополнительного расширения объема производства ионитов.

Роль ионного обмена в охране окружающей среды нельзя ограничить только очисткой сточных и повышением качества денатурированных вод. Применение ионообменных материалов, например, для санитарной очистки вентиляционных газовых выбросов, составляющих на некоторых предприятиях до 40 % и более всех газовых отходов, позволяет повысить надежность охраны воздушного и водного бассейнов от загрязнения и заметно сократить количество сточных вод по сравнению с традиционной абсорбцией газов водой. Очистка производственных растворов от вредных примесей заметно облегчает их переработку, способствует повышению качества выпускаемой продукции и снижению опасности загрязнения среды в процессе производства и потребления продукции. Очистка сточных вод и газов является новой и малоисследованной областью применения ионного обмена, которая имеет следующие пять главных особенностей:

1. Чрезвычайно богатый набор ионообменных систем. Поскольку до

сих пор основной областью применения ионитов является водоподготовка, т. е. очистка природных пресных вод, то до сих пор в центре внимания исследователей было ограниченное число ионообменных систем, включающих макропримеси природных вод (ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , HSiO_3^-). Что же касается сточных вод и газов, то они характеризуются большим разнообразием примесей (сотни и тысячи неорганических и органических соединений). Следовательно, велико и число ионообменных систем, подлежащих исследованию.

2. В виду разнообразных химических свойств примесей сточных вод и газов важное значение приобретают специфические химические взаимодействия обмениваемых ионов с ионитами (образование комплексных функциональных групп, слабо-ионизованных форм ионитов, комплексных, слабоионизованных, твердых и газообразных соединений и т. д.). Удачное использование этих взаимодействий позволяет резко повысить эффективность ионного обмена, обеспечить глубокую очистку воды и газов, сократить до стехиометрии расход регенерирующих агентов.

3. Сточные воды и газы, источником образования которых являются динамичное промышленное производство и коммунальное хозяйство, характеризуются непостоянством концентраций примесей, и поэтому процессы их очистки зависят от условий их образования, т. е. от технологии и режима работы производства. Ионообменные установки очистки сточных вод и газов работают под переменной нагрузкой.

4. Усиливаются специфические влияния очищаемой среды на иониты (повышенное тепловое, химическое, радиоактивное и другие воздействия).

5. Формирование состава сточных вод и газов происходит обычно за счет примесей, характерных для данного производства. Следовательно, при правильном выборе регенерирующего агента извлекаемые примеси могут быть возвращены в основное производство (например, примеси промывных вод гальванических и органических производств, конденсатов сокового пара, абсорбционных растворов, отходящих и вентиляционных газов и т. д.). Это

обстоятельство позволяет легко решить проблему утилизации регенерационных растворов, расширяет возможности ионообменного метода, делает его экономичным и экологичным.

К главным достижениям ионообменной технологии за последние годы, имеющим важное значение для успешного применения ионитов в решении природоохранных задач, относятся разработка технологии глубокой очистки конденсатов ТЭС в намывных ионитных фильтрах с порошкообразными ионитами и в трехслойных фильтрах смешанного действия (метод Триобед) с применением зернистых ионитов (катионит — инертный материал — анионит); технологии обессоливания воды в двухслойных фильтрах насыпного типа и с плавающей загрузкой из зернистых ионитов с противоточно-ступенчатой регенерацией (сильнокислотный катионит — слабокислотный катионит или сильноосновный анионит — слабоосновный анионит); технологии умягчения и обессоливания воды в высокопроизводительных и экономичных ионитных фильтрах и аппаратах непрерывного действия с применением зернистых макропористых ионитов; внедрение противоточной регенерации сильнокислотных катионитов; разработка схем опреснения природных и сточных вод с применением термически регенерируемых ионитов (Сиротермпроцесс); комбинирование схем реагентной и ионообменной очистки воды с оптимальной рециркуляцией и вторичным использованием регенерационных растворов и промывных вод; комбинирование мембранных, реагентных и других методов с ионным обменом; все более широкое использование полиамфолитов и других комплексообразующих ионитов для глубокой очистки сточных вод и газов от токсичных и вредных примесей, макропористых ионитов для очистки сточных и денатурированных вод от комплексных и органических соединений; применение для регенерации ионитов новых химических агентов (азотная, кремнефтористоводородная и фосфорная кислоты, аммиак, органические растворители и др.), образующих легко утилизируемые регенерационные

растворы; разработка электродиализного восстановления реагентов из регенерационных растворов с применением биполярных водорасщепляющих мембран; создание эффективных методов очистки вентиляционных газов на волокнистых ионитах и др.

Применение зернистых химически регенерируемых органических ионитов имеет значительные технико-экономические преимущества при обессоливании природных и сточных вод с исходным солесодержанием до 1 г/л, при глубоком обессоливании воды, турбинных и других конденсатов на ТЭС и промышленных предприятиях (в фильтрах смешанного действия), при дезактивации радиоактивных сточных вод, при концентрировании микропримесей из воды. Если регенерационные растворы перерабатываются в полезную продукцию (например, в минеральное удобрение), а также при электродиализном восстановлении реагентов из регенерационных растворов и в ряде других случаев ионный обмен успешно может быть использован для глубокого обессоливания воды с исходным солесодержанием до 2 г/л. Применение зернистых термически регенерируемых ионитов (иониты безреагентной регенерации, Сиротерм-иониты) позволяет повысить верхний оптимальный предел солесодержания обессоливаемой воды до 3 г/л. Сиротерм-процесс успешно конкурирует с электродиализом и весьма перспективен для снижения солесодержания воды с 3 до 0,3-0,5 г/л. Дальнейшее глубокое обессоливание может осуществляться с применением обычных химически регенерируемых ионитов. Для обессоливания пресных и солоноватых вод с солесодержанием 1-10 г/л перспективны комбинированные схемы, включающие реагентное умягчение (с коагуляцией), глубокое ионообменное умягчение с применением зернистых катионитов, электродиализ с применением ионообменных мембран и ионообменное обессоливание.

Если учесть, что основное количество сточных вод промышленности и коммунального хозяйства имеет солесодержание ниже 2 г/л (продувочные, поверхностные, городские сточные воды, промывные воды, конденсаты и

др.), то становится понятным, что ионитам и ионообменным мембранам принадлежит главная роль в обессоливании, очистке от радиоактивных веществ, селективной очистке от растворенных примесей и повторном использовании сточных вод для нужд промышленности. Создание порошкообразных ионитов и намывных фильтров позволило с высокой эффективностью очищать конденсаты на ТЭС не только от микроколичеств растворенных, но и грубых взвешенных и коллоидных примесей. Создание макропористых осмотически стабильных органических ионитов с расширенными возможностями позволило вовлечь в сферу применения ионитов очистку сточных и денатурированных вод от пестицидов, детергентов и других органических соединений. Таким образом, ионообменные материалы кроме деминерализации, дезактивации и селективного выделения растворенных примесей неорганических соединений оказались способными выполнять функции фильтрации дисперсных веществ и обратимой сорбции органических соединений. Зернистые иониты успешно выполняют роль восстановителей и катализаторов химических процессов; жидкие — роль коагулянтов и экстрагентов; монополярные ионообменные мембраны — роль эффективного переносчика ионов, биполярные — роль переносчика ионов и генератора продуктов расщепления воды — ионов H^+ и OH^- ; волокнистые иониты — роль эффективного сорбента газообразных продуктов из отходящих и вентиляционных газов.

Ионитам и ионообменным мембранам, как средствам защиты окружающей среды от химического и радиоактивного загрязнений, принадлежит будущее.

Гальванотехника - одно из производств, серьезно влияющих на загрязнение окружающей среды, в частности ионами тяжелых металлов,

наиболее опасных для биосферы. Главным поставщиком токсикантов в гальванике (в то же время и основным потребителем воды и главным источником сточных вод) являются промывные воды. Объем сточных вод очень велик из-за несовершенного способа промывки деталей, который требует большого расхода воды (до 2 м³ и более на 1 м² поверхности деталей). Сточные воды многих гальванических цехов содержат в своем составе токсические вещества такие, как циан, хром, медь, свинец, кислоты, щелочи и др.

Превышение ПДК может вызвать прямое или косвенное вредное влияние на человека, животных, рыб. Действие хрома (VI), например, выражается в токсическом и канцерогенном проявлении. Поэтому необходимо максимально уменьшить концентрацию токсикантов в промывных водах.

На машиностроительном предприятии обезвреживание сточных вод в том числе и от хромат- и цианид-ионов производят реагентным методом. Так, Cr (VI) восстанавливают до Cr (III), который менее токсичен, затем производят осаждение. Однако у этого метода есть недостатки. Основным недостатком этого метода является большое количество шламов, содержащих токсичные соединения тяжелых металлов. Утилизация и переработка образующихся шламов - очень сложное и дорогостоящее производство, а в некоторых случаях шламы не поддаются переработке. Основным методом обезвреживания таких отходов является захоронение их на специальных площадках, если таковые предусматриваются. Таким образом, возврат химреактивов и металлов в цикл производства практически исключен.

Структура и свойства матрицы ионита и сорбированной воды. Факторы, определяющие влагосодержание и набухаемость ионитов

Структура полимерной матрицы ионита оказывает существенное влияние на его основные свойства - селективность, набухаемость, проницаемость, термостойкость /57,97,114,119,149/. Матрица поли-

стирольных ионитов представляет собой сополимер стирола со сшивающим агентом, обычно с дивинилбензолом(ДВБ)/24/. Участок полимерной цепи между узлами сетки представляет собой спираль с периодом 0,663 нм, содержащую в одном периоде три бензильных радикала, ориентированных перпендикулярно цепи /8,с.35/, на которых фиксируются ФГ.

Главной характеристикой структуры полимерной матрицы ионита является реальная степень сшивки (РСС). Как правило, она отличается от доли ДВБ в сополимере, которую обычно считают номинальным значением степени сшивки /134,236/. Причин этого немало: содержание мономеров дивинилбензола в техническом ДВБ составляет 30-60% /10,133/; около 40% двойных связей ДВБ не участвуют в сшивке /169/; в начале полимеризации цепи сильно циклятся, образуя много малых петель /114, с.61; 254/; пара- и мета-изомеры ДВБ и стирол сополимеризуются с разными скоростями /133,263/, что приводит к образованию блок-узлов /67/. С другой стороны, к увеличению РСС приводит перепутывание и механические сцепления полимерных нитей, так называемые "физические" узлы /24,134/, которые могут исчезать при набухании или повышении температуры /114,с.27; 225/. Как показали эксперименты/24/, число "физических" узлов возрастает с увеличением содержания ДВБ. Существуют также специальные методы синтеза ионитов с несколькими взаимопроникающими полимерными сетками, имеющих высокую РСС при низком содержании ДВБ /67/.

Способность ионита к обмену ионов в фазе смолы на ионы из внешнего раствора характеризуется относительным количеством ФГ -обменной емкостью. Поскольку полимерная цепь создает стерические препятствия в орто-положении бензольного кольца, ФГ находятся преимущественно в пара-положении /137,262/. Поэтому при сульфировании в смолу обычно удается ввести примерно по одной сульфогруппе на звено матрицы /236/, максимум 1,5 при жестких условиях сульфирования /145; 155, с.173/. Размеры ФГ у сильноосновных анионитов больше, чем у сульфокатионитов. В сильноосшитые участки матрицы ввести их трудно, поэтому при одинаковой

РСС емкость анионитов обычно меньше /220/. Кроме того, аниониты содержат ФГ двух разных типов: сильноосновные четвертичные и низкоосновные третичные. Как правило, доля низкоосновных групп невелика (2-5%) /12,158/, однако при гидролизе сильноосновных групп она может возрастать, достигая значительной величины (свыше 50%).

При набухании ионита состояние матрицы изменяется. Свернутые полимерные цепи распрямляются и расходятся, подвижность их сначала резко возрастает, но по мере растяжения падает, о чем свидетельствует уширение полосы протонов матрицы в спектре ПМР на два порядка по сравнению с полосой протонов воды /66/. При этом уменьшается количество "физических" необратимых и приводит к увеличению влагоемкости в циклах сорбции-десорбции /35,213/ или набухания-высушивания /4,202,256/. В сухом ионите полимерные цепи упакованы некомпактно с ростом РСС плотность ионита уменьшается /7,134/. Поэтому объем сухого ионита всегда больше вычисленного объема матрицы /1,179,210/. При поглощении воды плотность упаковки компонентов ионита возрастает, а парциальный объем твердой фазы ионита уменьшается, причем это уменьшение зависит от количества сорбированной воды и типа противоионов /90,192,210/.

Анализ объемной модели набухшего ионита гелевого типа привел авторов /71,203/ к выводу о разделении фазы ионита на гидрофильные и гидрофобные участки. Его подтверждают данные рентгенографии /79/, ИМР /66/, нейтронного и малоуглового рентгеновского рассеяния в ионитах /239/

Причиной этого разделения фаз являются взаимодействия поляризованных между собой. В жидких ионитах эти взаимодействия приводят к разделению раствора на две фазы /190/ с образованием мицелл/67/, причем полимерная цепь сворачивается так, чтобы максимальное количество ФГ было связано с водой (по данным о вязкости и светорассеянии растворов поливинилсульфокислоты /230/).

Разделение фаз ионита должно приводить к образованию микроскопических пор, точнее псевдопор, разделенных полимерными

фрагментами /183,188/ и соединенных каналами, которыми могут служить отдельные ФГ с перекрывающимися гидратными оболочками /131/. Эти псевдопоры, подобно обратным мицеллам /194/, содержат ФГ, ионы и воду, а стенки их образованы участками полимерных цепей /71/. Они исчезают при высушивании ионита /206/. Их нельзя обнаружить изучая проницаемость набухшего ионита для ионов разных размеров /61,112/, поскольку она определяется диаметром не столько пор, сколько каналов, соединяющих поры.

Зависимость влагосодержания ионита от его обменной емкости и диссоциации функциональных групп

Своеобразие строения ионита, совмещающего в себе свойства сшитого полимера и концентрированного раствора электролита, требует анализа и формулировки основных концепций формальной химической кинетики /184,257/ применительно к реакциям, происходящим в фазе ионита. Для этого необходимо выбрать адекватную концентрационную шкалу, а также изучить влияние процессов десорбции из зерна продуктов гидролиза и воды. При большом различии скоростей гидролиза и диффузии компонентов во внешний раствор важную роль играет равновесное распределение продуктов гидролиза и воды между ионитом и раствором, которое определяется как параметрами раствора (концентрацией, температурой и т.д.), так и свойствами ионита (сшитостью, емкостью, ионной формой и т.д.). С целью выяснения и математической формулировки этих закономерностей были проведены исследования, описанные в этой главе. На их основе получены кинетические уравнения, которые позволяют рассчитывать кинетику гидролиза ФГ катионитов и анионитов как в моноионных, так и в смешанных формах. Поскольку зерно ионита в растворе является открытой системой и меняет свой объем в ходе реакции, для адекватной записи кинетических уравнений необходимо критически проанализировать понятие концентрации компонента в фазе ионита. Обычно, в гомогенных системах концентрации

компонентов относят к объему системы, а в гетерогенных - в зависимости от их локализации: для компонентов, находящихся в растворе - к объему раствора, а частиц, фиксированных на поверхности раздела фаз - к площади поверхности или к количеству твердой фазы /184, с.70; 257/. Псевдопористую структуру набухшего гелевого ионоита (см. 1.4) нельзя отнести ни к гомогенным, ни к гетерогенным системам вследствие разделения фаз на молекулярном уровне. Поэтому концентрации ионов и воды в фазе ионита следует относить к массе твердой фазы, как это делают для объемных каталитических реакций /176, с.12; 184, с.68/. Поскольку ФГ участвуют в реакции и могут выйти из системы, под твердой фазой следует понимать только полимерную матрицу ионита.

Однако по мнению многих авторов /85,119,121/ наиболее адекватной для термодинамических расчетов является шкала молярных концентраций. Для оценки применимости различных концентрационных шкал рассчитаем кинетику десульфирования катионита в водородной форме при упомянутых определениях концентраций и сравним ее с имеющимися экспериментальными данными /10/. В основу расчета следует положить механизм реакции, предложенный авторами /147/ и модифицированный согласно уравнению реакции (I.I) с учетом гидратации сульфогрупп:

Чтобы записать кинетические уравнения, проанализируем особенности этого процесса. Молекулы и ионы, не фиксированные на матрице, могут диффундировать во внешний раствор. Если скорости Диффузии и гидролиза сравнимы, то кинетические уравнения должны содержать диффузионные члены. Отсутствие представлений о механизме десорбции воды делает эту задачу неразрешимой. Однако, как будет показано в следующем параграфе, в интересующих практику случаях характерные времена диффузии ионов и воды из зерна в раствор во много раз меньше характерного времени гидролиза. Поэтому мы можем избавиться от диффузионных членов записав равновесные соотношения для распределения продуктов гидролиза и воды между поинтом и раствором. Как показали авторы /30/, такая замена

приводит к перенормировке эффективной константы скорости.

Равновесная концентрация серной кислоты в попите определяется соотношением Донпана /31,с.117/. Вследствие практически полной диссоциации H_2S в воде ее количество в попите очень мало при достаточно большой емкости. Как показали авторы /140/» обратимость реакции десульфирования наблюдается лишь при концентрации серной кислоты в растворе свыше десяти моль/кг воды. Следовательно, в обычных условиях применения ноннтов обратимостью реакции (2.3) можно пренебречь. Равновесное количество сорбированной воды пропорционально емкости (см. 1.4), при этом "порозная" и "связанная" вода не принимает участия в реакциях и, потому, не должна учитываться /21/.

Учитывая сказанное запишем систему кинетических уравнений, введя для удобства записи следующие обозначения концентраций : $[R-H_2S] = A$; $[H_2O]_{sw}$; R_{iO-} «J&.JH 0+» H; $[C \setminus B P ; Q?IJ = R$. При использовании концентраций.ионов и молекул, отнесенных к массе матрицы.

Уравнения кинетики и динамики сорбции из разбавленных растворов при высокой температуре

Анализируя найденные значения DA отметим их близость к коэффициентам диффузии в ионитах небольших ионов и молекул (10^{-10} - 10^{-12} м²/с при 20С /80,с.190; 181;208/), что указывает на одинаковые механизмы диффузии. При температуре 25С коэффициент диффузии D_{H_2S} , в ионите в 15-20 раз меньше, чем в воде /260/. Используя значение $D_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-9}$ м²/с /73/, из выражения (2.2.3) найдем $D_{H_2S} = 3,5 \cdot 10^{-12}$. Для сравнения отметим, что $D_{BГ-} = 2 \cdot 10^{-9}$ м²/с /250/. Энергия активации диффузии серной кислоты в ионите $E_a = 34+7$ кДж/моль, т.е. примерно та же, что у нейтральных молекул (20-30 кДж/моль /208/) и крупных анионов (25-35 кДж/моль /250/). При температуре свыше 60С проявляется тенденция к увеличению E_a , которая может быть обусловлена изменением структуры воды /125/.

Экстраполируя полученную зависимость DA ОТ температуры до 250С

найдем характерное время десорбции Hg^{2+} из зерна диаметром 1 мм. Оно будет порядка 1 с, тогда как характерное время де-сульфирования катионита в Н-форме при этой температуре порядка 105 с /145/. Таким образом, при температуре меньшей 250С процесс десорбции выделяющейся серной кислоты не может оказать влияния на скорость десульфирования, как и предполагали авторы /137,242/.

Чтобы сделать аналогичные оценки для анионита, используем значение коэффициента диффузии иона тетраметиламмония в ионите равное $2,2 \cdot 10^{-2}$ при 25С и $E_a = 29$ кДж/моль /177/. При 180С характерное время десорбции продуктов дезаминирования анионита будет порядка 10 с, тогда, как характерное время гидролиза аминокрупп в ОН-форме при этой температуре порядка 10 с /148/. Следовательно, при температуре, меньшей 180С, и у анионитов процесс десорбции продуктов гидролиза ФГ не может влиять на скорость дезаминирования.

Кинетика десорбции воды при уменьшении емкости имеет свои особенности (см. 1.4), но характерное время десорбции воды составляет около 100 с при 25С /69/ и $E_a = 22$ кДж/моль /181/. Поэтому влагосодержание ионита при десорбции воды меняется за время порядка 10 с при 180С (2 с при 250С), которое намного меньше характерного времени гидролиза как катионитов, так и анионитов при соответствующей температуре. Таким образом, влияние диффузии продуктов гидролиза ФГ и "избыточной" воды на кинетику процесса можно считать пренебрежимо малым /97,137/.

Количество воды в фазе ионита, приходящееся на одну ФГ, оказывает большое влияние на кинетику не только гидролиза ФГ (см. 1.1), но и ионного обмена (см. 1.2). Поэтому для надежности расчета кинетики и динамики ионного обмена при высокой температуре необходимы адекватные теоретические представления о зависимости влагоемкости от емкости, ионной формы и температуры.

Как показали авторы /147/, зависимость коэффициента влагоемкости от E в широком интервале значений емкости с достаточной точностью можно

описать эмпирической формулой где $r_{\text{ПОР}}$ - количество "порозной" воды, кг/кг матрицы; Γ - коэффициент гидратации, кг/экв ФГ (см. 1.5). Другие авторы [118,182] отметили постоянство эквивалентного коэффициента влагоемкости в широком интервале значений емкости, которое следует из (2.3.1) с учетом (1.5.9) при $\text{пор} = 0$.

Обработка экспериментальных данных по зависимости влагоемкости различных ионитов от емкости, представленных в работах [10, 49,87,122,127,139,182,220,236] и приведение их к величинам, отнесенным к массе матрицы согласно формулам из 1.5, показывает (см. рис.2.3, 2.4), что во всех случаях существует интервал значений E , в котором зависимость $K_{\text{ВЛ}}(E)$ близка к линейной. Отдельные случаи нелинейности можно объяснить неоднородностью ионита [49] или изменением структуры матрицы при гидролизе ФГ [122,139]. Как правило, отклонения от линейности наблюдаются при достаточно больших (свыше 70%) или малых (менее 10% от максимальной) значениях емкости.

Назначение, сущность, методы ионного обмена

Синтетические полимерные иониты находят широкое, применение для очистки технологических растворов в промышленности и энергетике. В ряде случаев возникает необходимость эксплуатации ионита при высокой температуре (до 250 °С), например, в системах регулирования водно-химического режима первого контура АЭС. Серьезным препятствием этому является термический гидролиз функциональных групп ионитов. Для эффективного поиска оптимальных условий использования ионитовых фильтров в высокотемпературных режимах необходимо иметь детальные представления о процессах, протекающих в ионообменной колонке при высокой температуре и математический аппарат, позволяющий прогнозировать как протекание ионного обмена, так и изменение свойств ионита в этих условиях.

До сих пор детальное изучение и моделирование кинетики гидролиза функциональных групп и динамики ионного обмена как правило

проводились независимо. Разработаны методы, которые позволили успешно рассчитывать оптимальные условия применения ионитовых фильтров при обычной температуре и прогнозировать изменение свойств ионита с течением времени при высокой температуре. Но, при одновременном протекании процессов ионного обмена и гидролиза функциональных групп наблюдается взаимное влияние их друг на друга, что значительно усложняет как формулировку задачи, так и расчеты. Кроме математических трудностей серьезным препятствием решению этой задачи является ограниченность или отсутствие данных и представлений об изменении ряда важных свойств ионита (селективности, влагосодержания, термостойкости и др.) при увеличении температуры, изменении ионного состава и уменьшении обменной емкости ионита.

Гетерогенный ионный обмен или ионообменная сорбция представляет собой процесс взаимодействия раствора с твердой фазой (ионитом), обладающей свойством обменивать ионы, содержащиеся в ней, на другие ионы, присутствующие в растворе.

Ионообменная очистка сточных вод позволяет извлекать и утилизировать следующие загрязняющие вещества: тяжелые цветные металлы (медь, никель, цинк, свинец, кадмий и др.), хром, ПАВ, цианистые соединения и радиоактивные вещества. При этом достигается высокая степень очистки сточной воды (до уровня ПДК), а также обеспечивается возможность ее повторного использования в технологических процессах или в системах оборотного водоснабжения. Кроме того, иониты используются для обессоливания воды в процессе водоподготовки.

Различают неорганические (минеральные) и органические иониты. По знаку заряда обменивающихся ионов все иониты делятся на катиониты, проявляющие кислотные свойства и аниониты, обладающие основными свойствами. Ионитами могут быть как природные вещества, так и вещества, полученные искусственно (синтетические).

К природным неорганическим ионитам относятся следующие вещества: цеолиты, глинистые материалы, полевые шпаты, слюды и др. Они обладают катионообменными свойствами, обусловленными наличием в их структуре алюмосиликатов типа $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{nSiO}_2\text{mH}_2\text{O}$. Кроме того, ионообменными свойствами обладает фторапатит $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{F}$, гидроксидапатит $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{OH}$, а также различные неорганические синтетические иониты, к которым можно отнести силикагели, труднорастворимые оксиды и гидроксиды некоторых металлов (алюминия, хрома, циркония) и другие вещества.

К органическим природным ионитам относятся гуминовые кислоты углей и почв, обладающие слабокислотными свойствами. Для усиления кислотных свойств и повышения обменной емкости угли обрабатывают концентрированной серной кислотой, при этом образуются катиониты - сульфогли.

Наибольшее значение для очистки сточных вод и процессов водоподготовки в настоящее время имеют синтетические иониты, к которым относят ионообменные смолы. Указанные смолы представляют собой высокомолекулярные соединения кислого или основного характера, которые получают при проведении процесса поликонденсации исходных мономеров или путем их сополимеризации.

Зерна ионитов, полученные поликонденсацией имеют неправильную форму, а произведение путем сополимеризации - шарообразную.

Пространственная углеводородная сетка ионита (каркас) носит название матрицы. Для обозначения обменивающихся ионов используют термин «противоионы». В состав ионита входит также активная группа, способная к ионному обмену. В ее состав входит противоион, а также противоположно ему заряженные ионы, которые называют фиксированными, или анкерными.

При составлении уравнений реакций ионного обмена, матрицу ионитов в общем виде обозначают буквой R, а активную группу записывают полностью. Например, в формуле сульфокатионита RSO_3H , R - матрица, H - противоион, SO_3 - анкерный ион.

Иониты, обладающие свойством обменивать катионы, называются катионитами, а материалы, обладающие свойствами обменивать анионы - анионитами.

В зависимости от степени диссоциации катионообменные смолы делят на сильно- и слабоосновные.

Активными группами сильнокислотных катионитов являются сульфогруппы (SO_3H) или фосфорнокислые группы [$\text{PO}(\text{OH})_2$], а слабокислотных катионитов - карбоксильные (COOH) и фенольные ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) группы. Сильноосновные аниониты содержат в своем составе четвертичные аммониевые основания (R_3NOH), а слабоосновные аниониты - аминогруппы различной степени замещения ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, N).

Если в состав ионитов входят одинаковые активные группы - такие ионообменные материалы называют монофункциональными, а в противном случае - полифункциональными. Последние иониты могут обладать смешанными сильно- и слабоосновными свойствами.

В зависимости от рода ионов, которые связаны с активными группами ионита различают следующие его ионные формы: для катионитов - водородную форму (H -форма) и солевую форму, когда активные группы связаны с ионами металлов (например, Na - форму, NH_4 - форму), для анионитов OH - форму, CO_2 - форму, Cl - форму и др.

Следует указать, что характеристики плотности и гранулометрического состава приводятся для сухих катионитов в H -форме, а для анионитов - в OH - форме.

Чтобы получить нужную форму ионита проводят его регенерацию. Например, катиониты при регенирации их растворами NaCl, H_2SO_4 , NH_4Cl образуют соответственно натриевую, водородную или аммониевую формы, которые условно обозначают следующим образом: NaR, HR, NH_4R .

Аниониты, отрегенирированные щелочью (NaOH и др.), образуют гидроксильную форму, условно обозначенную ROH. При пропускании через анионит раствора HCl, он переходит в Cl-форму.

Основные требования к ионитам, используемым для очистки сточных вод следующие: высокая обменная емкость, хорошие кинетические свойства - высокая скорость ионного обмена, достаточная устойчивость по отношению к кислотам, щелочам, окислителям и восстановителям, нерастворимость в воде, органических растворителях и растворах электролитов и ограниченной набухаемостью.

Способность ионита к ионному обмену характеризуется обменной емкостью, которая равна числу его активных групп, принимающих участие в обмене.

Для количественной характеристики ионообменных свойств ионитов обычно определяют их динамическую и иногда полную (общую) обменную емкость (статическую).

Работоспособность ионита в данных динамических условиях оценивается величиной динамической обменной емкостью (ДОЕ), (эту характеристику определяют в соответствии с ГОСТ 20255. 2-74.), которая равна массе сорбированных ионитом ионов до момента их проскока в фильтрат, отнесенной либо к единице объема ионита в рабочем состоянии (мг - экв. /л или г-экв. /м³), либо к массе ионита в стандартном состоянии (сухой катионит в Н - форме или сухой анионит в ОН - форме, г-экв. /кг).

Полная (общая) обменная емкость ионита (статическая) **, определяется по реакции нейтрализации катионита раствором едкой щелочи (NaOH), а для анионита - раствором кислоты (HCL) и выражается в мг-экв. /г сухой смолы или в мг-экв. /л набухшей смолы. (Определяют по ГОСТ 20255. 1-74.)

Несмотря на бурное развитие технологий, исключить воду из производств и избежать ее загрязнения посторонними веществами не представляется возможным. Вода находит широчайшее применение в современных производствах. Вопрос очистки технологической воды, промышленных стоков и утилизации осадков (шлама) водоочистки стоит на сегодняшний момент очень остро.

В связи с растущим населением, не менее остро стоит и вопрос

очистки коммунально-бытовых сточных вод и подготовки (очистки) питьевой воды из поверхностных и грунтовых вод. В процессе очистки, из воды извлекаются посторонние загрязняющие вещества, такие как, к примеру, химия, бактерии и вирусы, органика, минералы, гумус и растительные компоненты. Извлеченные из воды посторонние вещества, собираются в отстойниках в виде шламовых масс и представляют значительную угрозу окружающей среде.

Декантерные центрифуги огш хорошо зарекомендовали себя в решении проблем утилизации осадков (шлама), образующихся в процессе очистки промышленных стоков, а также коммунально-бытовых сточных вод и подготовки питьевой воды.

Использование центрифуг огш при водоочистке не просто увеличивается с каждым годом, а стало неким стандартом, гарантирующим высокую результативность всего процесса.

Для эффективного обезвоживания и сгущения осадков (шлама) мы предлагаем нашим клиентам декантеры огш в специальном исполнении, разработанные с учетом специфики водоочистки.

Благодаря особой форме конуса, свойствам барабана и редуктора, центрифуги огш, предлагаемые нашей компанией, обеспечивают максимальную степень обезвоживания и уменьшения объема осадка, минимизируя расход полимера и электроэнергии. Учитывая большие объемы осадка (шлама), образующегося в процессе водоочистки, уменьшение влажности осадка даже на десятые доли процента означает значительную экономию при транспортировке и утилизации осадка (шлама).

Хозяйственно-бытовые сточные воды – это воды от кухонь, туалетных комнат, душевых, бань, прачечных, столовых, больниц, хозяйственные воды, образующиеся при мойке помещений, и другие. В хозяйственно-бытовых сточных водах около 42% загрязнений составляют минеральные вещества, 58% – органические вещества. При поступлении в водоемы сточных вод без очистки наблюдается дефицит кислорода и накопления сероводорода,

усиленное размножение цианобактерий и сине-зеленых водорослей («цветение» воды или эвтрофикация), что в свою очередь вызывает массовый замор водных организмов, особенно промышленных видов рыбы. Присутствие большого количества органических веществ создает в грунтах восстановительную среду, в которой возникает особенный тип иловых вод, которые содержат сероводород, аммиак, ионы металлов. Такая вода становится непригодной не только для питьевых целей, но и для рекреационных потребностей.

Значительную часть в загрязнение воды вносят детергенты (моющие средства). В их состав как активная основа входят поверхностно активные вещества (ПАВ) и разные добавки: щелочные и нейтральные электролиты, перекисные соединения, вещества, предотвращающие ресорбцию загрязнителей. Детергенты, попадая в водные объекты, вызывают вспенивание, ухудшают органолептические свойства воды, нарушают процессы кислородного обмена, токсично влияют на фауну, утрудняют процессы биологического окисления органических веществ, препятствуют биологической очистке сточных вод.

Кроме того, в неочищенных водах могут содержаться возбудители разнообразных инфекционных заболеваний.

«Потенциал – 4» с 1990 года разрабатывает и внедряет очистные сооружения хозяйственно-бытовых сточных вод. Это воды от коттеджей и групп зданий на неканализованных территориях (таможни, международные автотранспортные пункты), воды от рекреационно-оздоровительных заведений (базы отдыха, санатории, спортивные комплексы), ресторанов, заводов, фабрик и других объектов канализации.

Характеристика хозяйственно-бытовых сточных вод и очищенных с использованием технологий «Потенциал-4» вод приведены в таблице 1.

Канализационная насосная станция со встроенным блоком очистки (КНС с ВБО) и биоплато предназначены для водоотведения, очистки и обеззараживания хозяйственно-бытовых сточных вод. В основе

предложенной технологии использованы ПКР 51-153-00 «Канализационная насосная станция со встроенным блоком очистки сточных вод производительностью 20 – 40 м³/сутки» и ПКР 57-191-00 «Канализационная насосная станция со встроенным блоком очистки сточных вод производительностью 100 – 200 м³/сутки», разработанные НИЦ «Потенциал – 4» в 1995-1997 годах на основе научно-исследовательских и конструкторских работ, выполненных совместно с Институтом гидробиологии НАН Украины, и внедренные на многих коммунальных объектах и промышленных предприятиях Украины.

Таблица 1.

п/п	Наименование показателя	Единица измерения	Концентрации		
			До очистки	После очистки	После доочистки
	Взвешенные вещества	мг/л	400-1200	14,0-20,0	5,0
	БПК ₅	мгО ₂ /л	375-600	15,0-20,0	6,0
	ХПК	мгО ₂ /л	500-800	80-100	40,0
	Азот аммонийный (N)	мг/л	60,0-140,0	2,0	0,5
	Нитриты	мг/л	не лимит.	2,0	0,1
	Нитраты (N)	мг/л	45,0	45,0	10,0
	СПАВ	мг/л	20,0	1,0	0,5
	Фосфаты	мг/л	8,0	2,0	0,5
	Санитарно-эпидемиологические показатели (колиндекс)		не лимит.	90000	1000
	Жиры и	мг/л	50,0-30,0	1,5-0,5	0,3-0,005

0	нефтепродукты				
---	---------------	--	--	--	--

На ПКР получены позитивные выводы Государственной экспертизы института «УкрНДИводоканал- проект» (ТФ-21425276 от 05.03.1996 г.), Украинского гигиенического научного центра (28.6/234 от 04.03.1996 г. и 28.6/327 от 27.02.1997 г.), Министерства охраны здоровья Украины (№ 5.02.12/661 от 20.08.1999 г.), Министерства охраны окружающей природной среды и ядерной безопасности (№ 09-5-1/12-6 от 15.02.1996 г.).

В проектных разработках использованы последние достижения научно-технического прогресса в области очистки и обеззараживания хозяйственно-бытовых вод, использовано прогрессивное отечественное и импортное водоочистительное оборудование.

Технологическая схема очистки хозяйственно-бытовых сточных вод приведена на рис.1. Она предусматривает следующие этапы очистки:

- физико-химическая очистка сточных вод с использованием гидроциклона и флотатора;
- полная биологическая очистка сточных вод в биореакторах с адаптированными водными организмами на установках «БРАВО»;
- обеззараживание возвратных вод без использования хлорсодержащих веществ;
- аэробная стабилизация осадка с его обезвоживанием для последующего использования в качестве удобрения для лесопарков и лесонасаждений;
- использование биоплато, как водоохранного биоинженерного сооружения для доочистки и водоотведения возвратных вод.

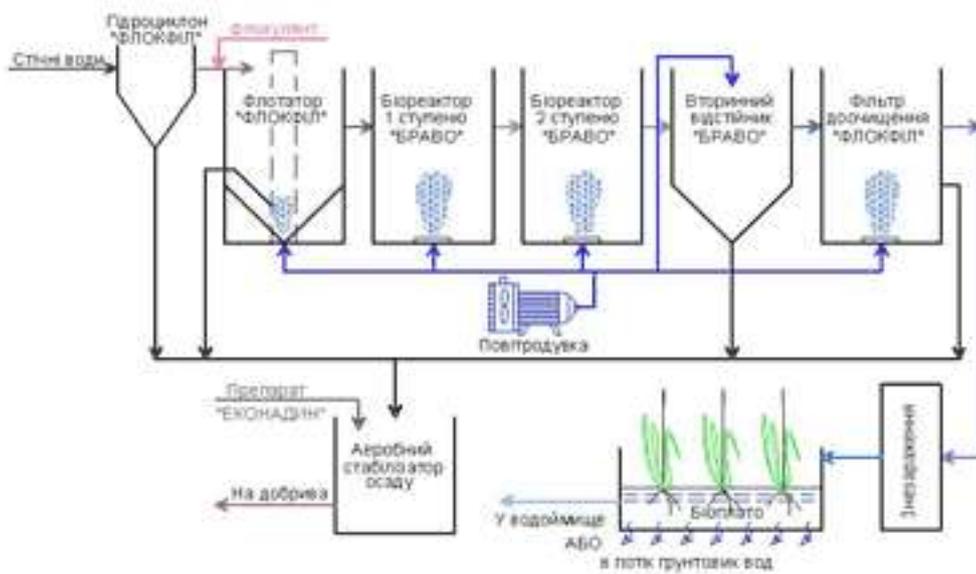


Рис. 1. Технологическая схема очистки хозяйственно-бытовых сточных вод.

- В зависимости от местных условий сооружения могут быть выполнены заглубленного, полуглубленного или наземного типа.
- Конструктивная часть проекта здания КНС согласуется с Заказчиком.
- Стоимость строительных работ (помещение КНС, земляные работы и другое) определяется отдельно согласно проектно-сметной документации.
- Очистные сооружения работают в автоматическом режиме.
- Обслуживание – периодическое.

Задача третьего этапа очистки сточных вод - обеззараживания - состоит в уничтожении патогенных бактерий и вирусов, которые находятся или могут содержаться в сточных водах. Методы обеззараживания сточных вод делятся на две группы: реагентные и безреагентные или на химические, когда бактерицидное действие оказывают химические вещества, и физические, когда микроорганизмы гибнут вследствие действия физических факторов. К химическим (реагентным) методам относятся прежде всего хлорирование, как наиболее доступный, простой и надежный способ обеззараживания сточных вод, а к физическим (безреагентным) - озонирование и обработка

сточных вод УФ-излучением, гидрокавитационное обеззараживание и др.

Удаление из сточных вод гетерогенных биодисперсий перед их выпуском в водоемы осуществляется обычно путем хлорирования. Проводя санитарную экспертизу проекта очистных сооружений канализации, врач-профилактик должен учитывать, что бытовые сточные воды и их смесь с промышленными необходимо обеззараживать после их механической и биологической очистки (см. СНиП-2.04.03-85). Обеззараживать следует хлором или натрия гипохлоритом.

Если на очистных сооружениях предполагается отдельная механическая очистка бытовых и промышленных сточных вод с последующей их совместной биологической очисткой, то в этом случае обеззараживание бытовых сточных вод необходимо проводить после механической очистки с обязательным дехлорированием перед подачей на сооружения для биологической очистки.

Расчетная доза активного хлора после механической очистки сточных вод должна составлять 10 г/м⁵; после механической очистки с эффективностью отстаивания сточных вод свыше 70% и неполной биологической очистки - 5 г/м³; после полной биологической доочистки и физико-химической очистки сточных вод - 3 г/м³. Дозу активного хлора нужно уточнять во время эксплуатации, исходя из того, что количество остаточного хлора в обеззараженной воде после контакта должно составлять не менее 1,5 г/м³. Смешивание сточной воды с хлором должно происходить в смесителях любого типа: дырчатых, перегородчатых, ершовых, вихревых и пр. Продолжительность контакта активного хлора со сточной водой в контактном резервуаре или в отводных лотках и трубопроводах должна составлять 30 мин. Для обеззараживания сточных вод после биологических прудов следует предусматривать отсек для контакта сточной воды с активным хлором.

Контактные резервуары (на очистной канализационной станции их должно быть не менее двух) проектируют конструктивно подобными

первичным отстойникам без скребков. Допускается предусматривать барботаж сточной воды сжатым воздухом при интенсивности аэрации $0,5 \text{ м}^3/\text{м}^2$ в 1 ч. Во время обеззараживания сточных вод в контактных резервуарах образуется осадок. При проведении санитарной экспертизы проекта очистных сооружений канализации необходимо учитывать, что количество осадка (с влажностью 98%) в контактных резервуарах, образуемого при хлорировании сточных вод после механической очистки, должно составлять 1,5 л на 1 м^3 сточной воды. После хлорирования сточной воды, биологически очищенной в аэротенках и на биофильтрах, - 0,5 л осадка на 1 м^3 сточной воды.

Хлорное хозяйство очистных сооружений должно обеспечивать возможность повышения расчетных доз хлора в 1,5 раза.

Из-за опасности образования в процессе хлорирования сточных вод токсических хлорорганических соединений, интенсивного загрязнения ими водоемов и угрозы вредного действия на организм населения внимание исследователей привлекают экологически чистые, безреагентные методы обеззараживания сточных вод.

Среди альтернативных хлорированию экологически чистых и эффективных методов обеззараживания сточных вод заслуживает внимания озонирование, УФ-излучение, электроимпульсная, радиационная обработка сточных вод, применение биоцидных полимеров. Но если остаточный озон в воде подлежит аналитическому контролю, то такой контроль при УФ-излучении, электроимпульсном и радиационном обеззараживании отсутствует. В связи с этим в двух последних случаях необходим ежедневный микробиологический контроль.

Применение УФ-излучения для обеззараживания сточных вод является перспективным благодаря разработке новых мощных источников излучения. Это ртутно-кварцевые лампы высокого давления типа ПРК и РКС (давление пара 400-800 мм рт. ст., температура оболочки - 250-300 °С). Также ртутно-аргонные лампы низкого давления (давление пара 3-4 мм рт. ст., температура

поверхности - 40 °С). На 1 Вт потребляемой энергии ртутно-кварцевые лампы дают выход бактерицидной энергии 0,033 Вт, ртутно-аргонные - 0,146 Вт.

Высокая эффективность обеззараживания сточных вод УФ-излучением (от бактерий группы кишечной палочки - в 104 раза, сапрофитных микроорганизмов - в 103 раза) достигается при дозе излучения 150 мДж/см². Снижение общего количества микроорганизмов и количества бактерий группы кишечной палочки с 105 до 102 КОЕ/мл и с 104 до 2 КОЕ/мл соответственно наблюдалось даже при концентрации взвешенных веществ в обрабатываемой сточной воде от 5,5 до 16 мг/л.

В Институте технической теплофизики НАН Украины предложена экологически чистая технология безреагентного обеззараживания, биологически очищенных бытовых сточных вод гидро-кавитацией. Созданы супер-кавитационные аппараты (СК-аппараты) проточного и реакторного типов, которые могут быть применены на малых очистных канализационных станциях. Нами проведены натурные исследования с целью научного обоснования оптимальных технологических параметров работы СК-аппаратов. Впервые было установлено, что гидрокавитационная обработка сточных вод обеспечивает значительную эффективность их обеззараживания от санитарно-показательных бактерий и энтеровирусов. Способ является перспективным для применения на очистных канализационных сооружениях. Недостатком способа обеззараживания является отсутствие аналитического контроля эффективности процесса.

Основные характеристики и преимущества:

- компактность наряду с высокой производительностью;
- повышенная звукоизоляция;
- современное регулирование привода;
- сенсорное управление и автоматическое управление подачей;
- минимальное время простоя благодаря доступному расположению быстроизнашивающихся деталей;

- возможность сокращения объема осадка (шлама) сточных вод до 90 %;

Для очистки таких стоков широкое применение получил метод ионного обмена, который позволяет извлечь вредные примеси, их сконцентрировать, а затем вернуть сконцентрированные примеси обратно в производство. Метод ионного обмена также широко используется при подготовке воды на предприятиях пищевой промышленности и теплоэнергетике.

Для проведения процесса ионного обмена широко применяются ионообменные аппараты с кипящим слоем, которые имеют ряд существенных достоинств по сравнению с традиционными ионитовыми фильтрами. Хорошее перемешивание фаз в кипящем слое позволяет существенно интенсифицировать процесс ионного обмена. Создание и внедрение в промышленное производство новых высокоэффективных аппаратов кипящего слоя, позволяющих повысить эффективность процесса ионного обмена, снизить удельные затраты дорогостоящих ионообменных материалов и регенерационных растворов, является актуальной задачей.

Рациональная классификация ионитов, разработанная Б. П. Никольским, основана на их отношении к водородным и гидроксильным ионам. По характеру зависимости статической обменной емкости ионита (СОЕ) от рН равновесного с ним раствора различают 4 основных типов катионитов и анионитов.

Полученные результаты характеризует сильноокислотные катиониты, проявляющие свойства сильной кислоты и способные обменивать свои водородные ионы на другие катионы при низких значениях рН. Такие свойства придает иониту активная группа SO_3H . Та же кривая при верхней шкале рН описывает свойства сильно-основных анионитов, проявляющих свойства сильного основания и способных обменивать свои гидроксильные ионы на другие анионы в щелочной среде при высоких рН. Такие свойства сообщает активная группа N^+ .

Она характерна для слабокислотного катионита с активными группами (- COOH) и (- OH), обладающего свойствами слабой кислоты и способностью обменивать свои ионы водорода на другие катионы только в нейтральной и щелочных средах. Та же кривая при верхней шкале рН, характеризует слабоосновной анионит с активными группами (- COOH), (- OH), проявляющий свойства слабого основания и способный обменивать свои гидроксильные ионы на другие ионы только в нейтральной или кислой среде.

Результаты описывают иониты с двумя сортами активных групп, соответствующими сильнокислотным и слабокислотным катионитам или сильноосновным и слабоосновным анионитом. При увеличении рН до уровня обмена сильнокислотного катионита величина COE возрастает до определенного значения, соответствующего количеству сильнокислотных групп, затем COE сохраняет постоянное значение и далее снова возрастает до максимума после достижения рН уровня обмена слабокислотных активных групп. Подобным образом ведут себя аниониты при понижении рН.

Полученные данные соответствуют иониту с многими сортами активных групп. Величина обменной емкости таких ионитов плавно изменяется с изменением рН в широком интервале ее изменений.

Иониты, имеющие активные ионообменные группы одного сорта называют монофункциональными, а с несколькими сортами активных групп - полифункциональными ионитами.

Сильнокислотные и сильноосновные иониты могут работать в широком диапазоне значений рН, сохраняя неизменной величину COE. Катиониты могут использоваться в Н - форме, а аниониты - в OH - форме. Они имеют достаточно большую обменную емкость, но обладают малой селективностью по отношению к ионам одинаковой валентности.

Слабокислотные и слабоосновные иониты работоспособны в более узком интервале значений рН и могут использоваться в солевой форме. Такие иониты могут обладать большой обменной емкостью и значительной

селективностью. Такие иониты наиболее пригодны для разделения близких веществ.

При контакте с водой иониты поглощают некоторое количество воды и набухают, являясь гелями с ограниченной набухаемостью. Набухаемость оценивается по привесу сухого ионита, приведенного в равновесие с водой и указывается в процентах. Набухание уменьшается при переходе от воды к растворам электролитов и зависит от их концентраций и величины рН.

Селективность обмена зависит от величины давления набухания в порах смолы и от размера пор ионита. Учитывая, что в сточных водах обычно содержится смесь катионов, практически важно знать селективность их поглощения. Поэтому установлены ряды катионов по энергии их вытеснения из различных катионов.

Технологические схемы ионообменной очистки сточных вод и установки для их реализации

Различают ионообменные установки периодического и непрерывного действия. Установки периодического действия - это различные ионитные фильтры и колонны, а также устройства для перемещения жидкостей (насосы), емкости для их хранения и контрольно-измерительная аппаратура.

Фильтр ионитный параллельноточный первой ступени ФИПа-1, диаметр 1м; 1, 2 - вход и выход обрабатываемой воды, 3, 4 - вход и выход взрыхляющей воды, 5 - подвод регенерационного раствора, 6 - сброс воды и отработанного регенерационного раствора в канализацию, 7 - воздушник, 8 - штуцер для гидровыгрузки фильтрующего материала, А - корпус фильтра, Б - ионит,

В - нижнее отъемное днище, Г - ложное дно с дренажными колпачками, ВРП - верхнеераспределительное устройство, Д - лаз.

Фильтр ионитный параллельноточный 1 и 2 ФИПа, диаметр 2-3, 4 м, высота слоя ФИПа 1 2, 5 м, ФИПа 2 1, 5 м; 1-6 - задвижки, 7 - штуцер для гидрозагрузки фильтрующего материала, 8 - штуцер для гидровыгрузки материала, 9 - воздушник. А - корпус, Б - ионит, В - нижнее днище,

Г - нижний дренаж (копирующий), Д - верхнеераспредустройство, Е - лаз.

Фильтр ионитный противоточный ФИПр:

1 - подвод обрабатываемой воды, 2 - отвод обработанной воды, 3 - подвод регенерационного раствора, 4 - сброс отработанного регенерационного раствора, 5 - подвод воды для предварительной отмывки, 6 - сброс отмывочной воды после предварительной отмывки, 7 - подвод воды для окончательной отмывки, 8 - сброс воды после окончательной отмывки, 9 - подвод воды для взрыхления верхнего слоя, 10 - сброс воды после взрыхления верхнего слоя, 11 - подвод воды для взрыхления всего фильтрующего материала, 12 - сброс воды после взрыхления всего фильтрующего материала, 13 - сброс первого фильтрата, 14, 15 - штуцера для гидрозагрузки и гидровыгрузки фильтрующего материала, А - корпус, Б - ионит, В - нижнее днище, Г - нижнее (копирующее) дренажное распредустройство, ВРП - верхнее распредустройство, Е - лаз, Ж - промежуточное (поверхностное) дренажно-распределительное устройство.

По обмениваемому иону фильтры делят на катионитные, анионитные и фильтры смешанного действия, по технологическому применению - на фильтры различных ступеней - первая, вторая и т. д. Кроме того, по способу проведения регенерации различают параллельно-точную, противоточную и ступенчатую регенерацию, схемы которых представлены на рис. 5 - 7.

Цикл работы периодических установок включает: ионный обмен, взрыхление слоя ионита, регенерацию ионита и его отмывки от регенерирующего раствора.

Установки для непрерывного ионообмена обладают более высокой производительностью, чем рассмотренные выше, они более компактны и экономичны как по расходам реагентов, так и по энергозатратам.

Методика расчета требуемого количества ионнообменных установок для очистки сточных вод представлена в монографии С. В. Яковлева с соавт. «Очистка производственных сточных вод». М. «Стройиздат», 1985.

Достаточно часто ионообменная очистка применяется для выделения из сточных вод гальванических цехов и участков, а также травильных отделений соединений тяжелых металлов, хрома и других токсичных веществ.

Используют три основных варианта технологической схемы:

1. Очистка сточных вод, образующихся в отдельных технологических процессах (цинкование, хромирование, меднение и т. п.).
2. Очистка общего стока цеха или участка химической и электрохимической обработки металлов.
3. Очистка сточных вод после их предварительного обезвреживания с целью удаления из них минеральных солей.

Наиболее перспективен с технико-экономической точки зрения первый вариант очистки, который позволяет вернуть в производство концентрированные растворы, образующиеся при регенерации ионитов и содержащих различные химические соединения. Следует указать, что ионообменный метод применим, в основном, для очистки сточных вод с общим солесодержанием до 2-3 г/л.

В качестве примера рассмотрим схему очистки сточных вод гальванического цеха ВАЗа.

Производительность установки составляет 500 м³/ч. На указанной установке очищаются промывные сточные воды с возвратом их в производство, а также нейтрализуются и очищаются элюаты от ионообменных фильтров и отработанные электролиты.



Вначале промывные сточные воды попадают в отстойник 1, в котором отделяются растворители, плотность которых, меньше плотности воды. Проходя через гравийно-песчаный фильтр 4, вода очищается от механических (нерастворимых) примесей. После этого вода пропускается через катионитный 5 и анионитные 6, 7 фильтры, в которых освобождается от ионов тяжелых металлов, а также синильной, серной, соляной и хромовых кислот. Доочистка воды проводится на селективных ионообменниках 12, после чего очищенная вода возвращается в гальванический цех.

Потоки: I - промывная вода на очистку, II - 10% -ный раствор HCl на регенерацию катионитного фильтра, III - раствор гидроксида натрия, IV - очищенные сточные воды в гальванический цех на повторное использование, V - электролиты и элюаты, VI - бисульфит натрия, VII - жидкий хлор, VIII - обезвоженный осадок на полигон.



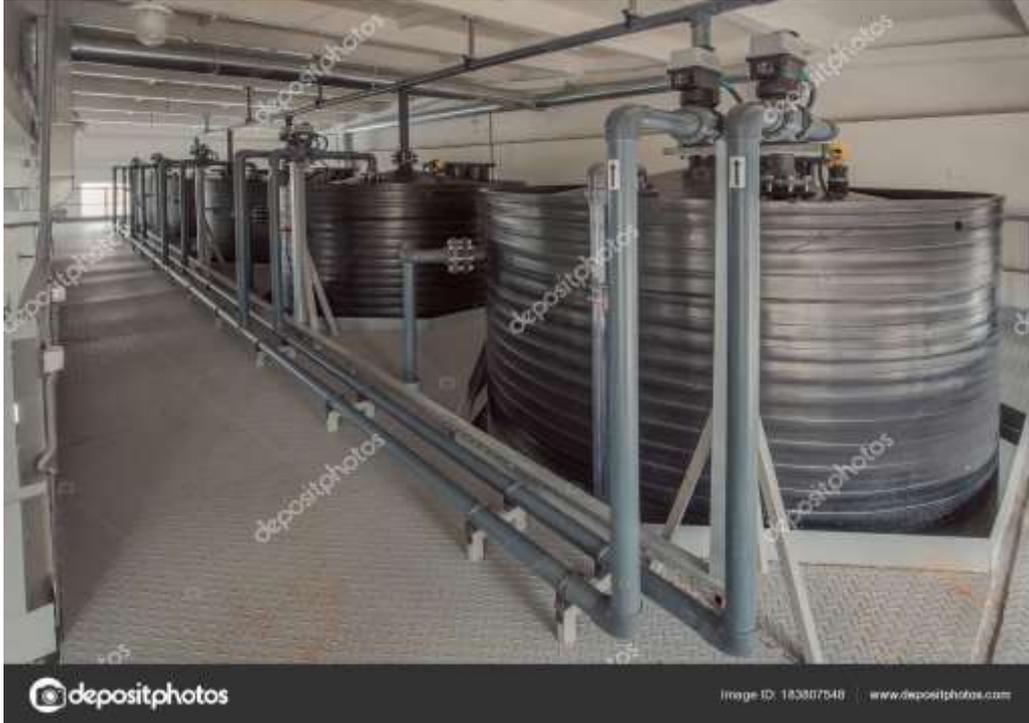
Сооружения: 1 - отстойник для выделения легковсплывающих веществ, 2 - усреднитель,

3 - насосы, 4 - гравийно-песчаный фильтр, 5 - катионитный фильтр, 6, 7 - анионитный фильтр соответственно слабо- и сильноосновной, 8 - реактор для окисления циана, 9 - реактор для восстановления хрома, 10 - фильтр-пресс, 11 - сборник фильтрата, 12 - селективный ионообменник.

Регенерацию катионообменных фильтров проводят 10% раствором соляной кислоты, а анионообменных фильтров - 7-10% раствором гидроксида натрия.

Элюаты, высококонцентрированные сточные воды гальванических цехов от ванн улавливания и отработанные электролиты очищаются реагентным методом. Обезвоженный осадок вывозится на полигон.

Интересным примером использования ионообменного метода для очистки сточных вод одного из отечественных заводов, является действующая схема и установка, спроектированная японской фирмой «КацукаваКогио».



1 - приемный резервуар, 2 - реактор - нейтрализатор, 3 - реактор-коагулятор, 4 - отстойник, 5 - сборный резервуар, 6 - антрацитовый механический фильтр, 7 - сорбционный угольный фильтр, 8 - резервуар фильтрованной воды, 9 - резервуар промывной воды, 10 - катионовый фильтр, 11 - анионитовый фильтр, 12 - резервуар обессоленной воды.



Установка производительностью 135 м³/ч состоит из двух технологических линий, в которых установлены следующие фильтры: механический с антрацитовой загрузкой, сорбционный угольный, катионитовый, анионитовый, загруженный сильноосновной смолой. Линии работают поочередно: одна из них находится в режиме ионирования, а вторая - в режиме регенерации.



Сточная вода перед поступлением на ионообменную очистку подвергается реагентной обработки (20% раствором NaOH или 5% раствором H₂SO₄) для понижения коррозионной активности воды.

Очищенная в ионообменных установках вода (обессоленная) направляется в цех защитного покрытия для повторного использования.

В реках и других водоемах происходит естественный процесс самоочищения воды. Однако он протекает медленно. Пока промышленно-бытовые сбросы были невелики, реки сами справлялись с ними. В наш

индустриальный век в связи с резким увеличением отходов водоемы уже не справляются со столь значительным загрязнением. Возникла необходимость обезвреживать, очищать сточные воды и утилизировать их.

В данном реферате был рассмотрен процесс ионообменной очистки сточных вод. Ионообменная очистка сточных вод позволяет извлекать и утилизировать следующие загрязняющие вещества: тяжелые цветные металлы (медь, никель, цинк, свинец, кадмий и др.), хром, ПАВ, цианистые соединения и радиоактивные вещества. При этом достигается высокая степень очистки сточной воды (до уровня ПДК), а также обеспечивается возможность ее повторного использования в технологических процессах или в системах оборотного водоснабжения.

Промышленные сточные воды предприятий химической, машиностроительной и других отраслей промышленности содержат в своём составе токсичные ионы тяжёлых металлов, которые при попадании в водоемы пагубно воздействуют на флору и фауну водоёма, а также при попадании в организм человека оказывают токсикологическое воздействие. Для очистки таких стоков широкое применение получил метод ионного обмена, который позволяет извлечь вредные примеси, их сконцентрировать, а затем вернуть сконцентрированные примеси обратно в производство. Метод ионного обмена также широко используется при подготовке воды на предприятиях пищевой промышленности и теплоэнергетике.

Для проведения процесса ионного обмена широко применяются ионообменные аппараты с кипящим слоем, которые имеют ряд существенных достоинств по сравнению с традиционными ионитовыми фильтрами. Хорошее перемешивание фаз в кипящем слое позволяет существенно интенсифицировать процесс ионного обмена. Создание и внедрение в промышленное производство новых высокоэффективных аппаратов кипящего слоя, позволяющих повысить эффективность процесса ионного обмена, снизить удельные затраты дорогостоящих ионообменных материалов и регенерационных растворов, является актуальной задачей.

Для расчетов ионообменного оборудования получили преимущественное распространение методики, основанные на балансовых соотношениях или заимствованные из теории массопереноса. Первые из них являются весьма приближительными. Вторые также обладают сравнительно невысокой точностью, поскольку в расчетах предполагается усреднение движущей силы и кинетических параметров процесса. В связи с этим представляется актуальной разработка инженерных методов расчета ионообменных аппаратов, основанных на математическом моделировании с учетом равновесных и кинетических закономерностей ионного обмена, а также гидродинамических особенностей движения подвижных фаз в аппарате.

СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ ИОНИТОВ

Одной из важнейших задач в области полимерной химии является синтез ионообменных и окислительно-восстановительных смол и мембран с заданными свойствами и структурами. Непрерывное расширение области применения синтетических полиэлектролитов в экспериментальных исследованиях и промышленной практике стимулирует весь большой интерес к проблеме получения и изучения механизмов их образования.

В настоящее время очистка промышленных сточных вод, опреснение соленых и сологанистых вод, очистка пищевых продуктов, получение многих аминокислот, белков, антибиотиков и многие другие процессы немислимы без использования ионообменных материалов. В связи с чем к ним предъявляются повышенные требования. Большое внимание также уделяется улучшению их прикладных свойств, повышению селективности, термической и химической устойчивости и механической прочности. Обычно иониты получают поликонденсацией и полимеризацией соответствующих мономеров, путем полимераналогических превращений готовых синтетических или природных соединений.

В последнее время разработаны методы регулирования проницаемости сетчатых полиэлектролитов. Известно, что полимеры пространственной структуры с регулярным чередованием химических узлов удается синтезировать только в том случае, когда относительные активности основных моно- и дивинильных соединений в реакциях сополимеризации имеют близкие значения. Это позволяет регулировать соотношение звеньев в полимере путем подбора состава исходной смеси мономеров. Немаловажную роль играет гибкость растущих цепей и углеводородного радикала, находящегося между винильными группами диена. В связи с этим относительная активность мономеров в сополимеризации будет непрерывно меняться с повышением вязкости среды и уменьшением набухаемости образующегося геля и смеси еще не вступивших в реакцию соединений.

Применяемый для производства ионитов технический дивинилбензол (ДВБ) представляет собой смесь продуктов дегидрирования диэтилбензола.

Бурное развитие исследований в области получения сополимеров стирола и ДВБ в последние 15—20 лет объясняется разработкой новых методов, которые привели к созданию полимеров макропористой структуры. Основой этих способов является проведение реакции сополимеризации в присутствии инертных неполимеризующихся веществ (разбавители), вымываемых затем из готового продукта. В качестве добавок чаще всего применяют такие соединения, которые хорошо растворяются в смеси исходных мономеров или легко смешиваются с ней и не расслаивают реакционную массу. При суспензионной полимеризации они не должны растворяться в воде. Физические свойства получаемых полимеров при этом зависят от того, будут ли вводимые инертные компоненты хорошими растворителями для мономеров и образующегося высокомолекулярного соединения. Поэтому при проведении сополимеризации в присутствии низкомолекулярных или полимерных соединений выбор типа растворителя с определенным параметром полимер-жидкостного взаимодействия [33, 97-98] является важным и решающим фактором для создания макромолекул

пространственной структуры с открытыми порами [67, 84- 85].

После удаления разбавителя из конечного продукта свойства сополимера изменяются. В зависимости от количества и природы вводимого вещества и дивинильного соединения возникает пористость набухания («псевдопористость», «скрытая пористость») или истинная пористость.

Вводимые в состав исходной реакционной смеси инертные вещества могут оказаться хорошими растворителями (образующийся трехмерный сополимер сильно набухает), осадителями (макромолекула не набухает) или могут иметь промежуточные свойства. В каждом отдельном случае образуются полимеры с определенными свойствами [34, 67, 86, 99]. Иногда в качестве порообразователя используют линейные высокомолекулярные соединения (полистирол, поливинилацетат и другие). Описаны различные способы сополимеризации стирола с ДВБ в суспензии в присутствии порообразователя [100].

На условия гранульной сополимеризации стирола с ДВБ (стабилизацию, скорость перемешивания, температуру и продолжительность процесса) значительное влияние оказывают количество и природа инертных компонентов [33, 66, 101]. Для стабилизации суспензии обычно применяют те же защитные коллоиды, что и при стандартной полимеризации. Однако в присутствии линейного полистирола начальная вязкость смеси мономеров бывает высокая и требуется интенсивное перемешивание. Низкомолекулярные вещества оказывают большое влияние на стабильность суспензии, и распределение величины гранул при этом ухудшается. Скорость сополимеризации стирола с ДВБ с возрастанием концентрации разбавителя (толуола) и уменьшением количества диена падает [102]. Ароматические углеводороды и их галоидпроизводные, некоторые кетоны, эфиры являются хорошими растворителями. В их присутствии сополимеризация мономеров протекает в гомогенной среде. Они равномерно распределяются по всей массе полимера. При удалении растворителя со структуры набухшего полимера происходит его усадка. Уменьшение

объема образца макромолекулы приблизительно совпадает с объемом вымываемых инертных веществ, плотность его бывает равной плотности обычных стандартных сополимеров [66, 67, 70]. Достаточно подробно исследовано влияние толуола [103], этилбензола [86, 96, 101], дихлорэтана [104] и четыреххлористого углерода [105-106]. Они приводят к увеличению «псевдопористости» и только при определенных условиях обеспечивают истинную пористость.

Во всех случаях изменение в пространственной сетке сополимера стирола и ДВБ отражается прежде всего на величине их равновесного набухания. Показана [107] возможность регулирования плотности поперечных связей, т. е. набухаемости, изменением степени разбавления исходной смеси мономеров толуолом. Показано, что варьированием количества добавляемого растворителя можно добиться постоянной величины набухания при различном содержании ДВБ в исходной смеси для сополимеризации. Такие же изменения набухания могут быть получены при постоянном содержании мостикообразователя и добавлении различных количеств инертного компонента.

При сополимеризации стирола и ДВБ в присутствии полярных растворителей постоянная пористость возникает только при более сильном разбавлении и высокой плотности поперечных связей [106-109]. При соотношении мономеров $\Phi_m = 0,33$ и в присутствии 27 об.% ДВБ образуются непрозрачные сополимеры с губчатой структурой, хорошо поглощающие циклогексан и гептан.

Результаты этих исследований показывают, что добавлением полярных растворителей может привести к образованию сополимеров с «псевдопористостью». При малом содержании инертного компонента и диена в исходной смеси образуются продукты только со скрытыми порами, которые от стандартных сополимеров отличаются только более высокой степенью набухания. Обычно на их основе удается получать различные типы ионитов. Сополимеры с истинной пористостью возникают только при

высоком содержании ДВБ. Они практически непригодны для полимераналогичных превращений. Поэтому их используют в качестве сорбента и стационарной фазы в хроматографии [111].

Сополимеры с пористой структурой можно получить так же проведением полимеризации в присутствии инертных высокомолекулярных соединений (полистирол, полиметилметакрилат, поливинилацетат и др.) и различных олигомеров, растворимых в смеси исходных мономеров [92, 110-112]. Из них наиболее изученным и эффективным оказался полистирол [33,113]. Образование явных пор при сополимеризации мономеров в присутствии макромолекул объясняют [114] фазовыми равновесиями в системах типа полимер I — полимер II — растворитель. В указанном случае за полимер I принимают полистирол, а за полимер II - образующийся сополимер трехмерной структуры. При этом на пористость и средний коэффициент диффузия растворителя в полимере стирола и ДВБ существенно влияют концентрация вводимого полистирола и степень извлечения его из матрицы. Количество экстрагируемой макромолекул бывает до 10% выше добавленного, и молекулярная масса полистирола снижается [115]. С помощью полистирола меченного, авторам [116] экспериментально удалось доказать, что причиной этих эффектов являются реакции передачи цепи.

Значительное действие на физические свойства сополимера стирола и ДВБ оказывают концентрация и молекулярная масса вводимого в реакционную смесь полистирола, а также плотность поперечных связей образующейся макромолекулы, определяемая содержанием диена [117].

Низкомолекулярный полистирол ведет себя как хороший растворитель (этилбензол). В процессе сополимеризации стирола и ДВБ он полностью остается однородным в трехмерной сетчатой структуре, которая после его экстракции сжимается. В случае высокомолекулярного полистирола аналогичное явление наблюдается только при низких концентрациях (до 10%). С увеличением его содержания в исходной смеси мономеров в начале

образования сополимера трехмерной структуры часто происходит разделение фаз. Это, в свою очередь, снижает кажущуюся плотность макромолекулы, которая в присутствии 30 вес.% достигает значений, определенных для стандартных образцов. В результате этих исследований установлено, что при применении полистирола с молекулярной массой до $25 \cdot 10^3$ достигается только скрытая пористость. Истинная пористость появляется в присутствии полистирола с молекулярной массой $50 \cdot 10^3$ и выше [118]. Максимальные значения концентрации его определяются содержанием сшивающего агента. Сополимеры с высокой истинной пористостью образуются при добавлении в исходную смесь 10—12 вес. % ДВБ [119].

Аналогичные результаты получены при использовании полиметилметакрилата и поливинилацетата. В последнем случае пористость и удельная поверхность сополимера достигает 31,7% и $2,7 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно [120].

Наиболее перспективные в практическом отношении макропористые полимеры возникают при сополимеризации стирола и ДВБ в присутствии инертных веществ, в которых образующаяся макромолекула пространственной структуры набухает. К таким соединениям относятся некоторые алифатические углеводороды (изо-октан, гептан, гексан, нонан) и спирты (бутиловый, амиловый, дециловый, пропиловый и др.). Методы синтеза макропористых сополимеров в их присутствии и ионитов на основе таких макромолекул подробно описаны в работах [121-122]. Исследовано влияние природы растворителя, осадителя и формирования на пористую структуру полимеров. Показано, что с увеличением концентрации изооктана в смеси мономеров набухаемость возрастает, а затем при достижении 30 об.% она падает. При малом его содержании истинная пористость возникает очень незначительно. Добавленный осадитель в основном остается в сополимере, действуя как разбавитель полимерной сетки и повышая только его набухаемость. При этом

расслоение фаз не имеет значения. С увеличением количества изооктана в исходной смеси мономеров набухаемость образующихся макромолекул возрастает, достигает максимума, который совпадает примерно с появлением истинной пористости. Дальнейшее увеличение концентрации разбавителя приводит к расслоению фаз и резкому снижению объемной набухаемости. При этом значительная часть изооктана остается в жидкой фазе и практически не оказывает какого-либо действия на возникающие цепи макромолекулы. В интервале концентраций инертного компонента выше указанного максимума объемная набухаемость зависит как от эффективной плотности полимерной цепи, так и от степени ее разбавления, т. е. наступает обратная пропорциональность между ними. Найдено [123], что набухаемость полимеров, полученных в присутствии большого количества осадителя, незначительна, а иногда даже ниже, чем у стандартных сополимеров стирола и ДВБ. Такие продукты характеризуются низкой механической прочностью, очень хрупки и непригодны для синтеза ионитов на их основе.

Изучена зависимость кажущейся плотности или пористости от количества изооктана при различных концентрациях ДВБ и содержания диена в присутствии различных концентраций изооктана [124]. Аналогичные исследования проводили в среде третиамилового, *n*-децилового [125], *n*-додецилового спиртов [126] и других алифатических спиртов [127]. Основными показателями полученных сополимеров в сухом состоянии являются удельная поверхность и величина пор. Сравнительные исследования показали [128], что пористость макромолекул, полученных в присутствии *n*-бутилового спирта, выше, чем у полимеров, синтезированных с тем же количеством изо-октана. При содержании 20, 30, 40 и 50 об. % изо-октана объем пор равен 0,032; 0,104; 0,482 и 1,210, в случае *n*-бутилового спирта — 0,035; 0,167; 0,686 и 2,375 см³/г соответственно [129].

Влияние количества изооктана в присутствии различных концентраций сшивающего агента в исходной смеси мономеров на физические свойства сополимеров показано в работе [130]. Найдено, что истинная пористость возрастает, начиная с определенной концентрации осадителя и ДВБ. Обычно она не соответствует во всем интервале объему добавленного инертного вещества. Пористость с увеличением количества осадителя и диена повышается. Сравнительное исследование объема, величины и формы пор сополимеров позволяет заключить, что при низких плотностях сетки макромолекул применение малых количеств полимеров в качестве инертного компонента наиболее эффективно. В случае обычных осадителей истинная пористость возникает только при высоких его концентрациях. Использование хороших растворителей при малом содержании ДВБ в исходной смеси мономеров только увеличивает набухаемость образующихся сополимеров, а при более высоких плотностях сетки макромолекул различия между отдельными добавляемыми инертными веществами уменьшаются.

Таким образом, при сополимеризации стирола с ДВБ в присутствии хороших растворителей и осадителей с последующим удалением их со структуры готового продукта удастся получать макромолекулы с высокой удельной поверхностью, а в случае полистирола — большие поры [131]. Дифференциальные кривые распределения пор также показывают [132], что в присутствии 50 об.% изооктана и 20 вес. % ДВБ образуются сополимеры со средним диаметром пор и сравнительно широким распределением. При использовании в качестве инертного компонента 15,25 вес.% полистирола и 10 вес.% ДВБ возникают крупные поры с более узким распределением.

Существование открытых пор в первой группе сополимеров доказано путем измерения диффузии растворителя [133-134], инертных газов [111, 116] и с помощью ртутной порометрии [135]. Закрытые поры в полимерах удастся установить только путем снижения плотности их поперечных

связей, так как исследовать снаружи внутреннюю поверхность невозможно [136].

При изготовлении макропористых сополимеров изменения в их структуре и возникновение пор можно определить визуально по прозрачности макромолекулы. Обычно помутнение возрастает с увеличением размера пор и разницы между коэффициентами преломления полимерного вещества и среды, заполняющей поры.

Известны также и другие методы синтеза макропористых полимеров с более регулярной сеткой [140]. По одному из способов моновинильные соединения (стирол, винилтолуол, винилксилон, винил нафталин, этилстирол, хлорстирол или дихлорстирол) полимеризуют до определенной вязкости (0,1 П) путем термического воздействия или в присутствии инициатора. Полученный сравнительно низкомолекулярный олигомер сополимеризуют с ДВБ в растворе или в набухом состоянии различными бифункциональными соединениями с последующим введением ионогенных молекул. Сшивку линейных цепей полистирола осуществляют 4,4'-бис-хлорметилдифенилом, ксилидендихлоридом и монохлордиметилэфиром в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта [141]. При формировании сополимера происходит в сольватированное состояние, что способствует более или менее статистическому распределению мостикообразователя по всему объему полимера. Иониты на основе таких макромолекул обладают большей набухаемостью по сравнению со стиролом. ДВБ-ионообменниками при одинаковом содержании сшивающего агента. Они обладают истинной пористостью и развитой внутренней поверхностью. Такие сетчатые полиэлектролиты с однородными распределениями поперечных связей по всей массе гранул полимера называют изопористыми (по гречески «изос» - равный, «порос» - проход) и выпускаются фирмой «Зеролит» (Англия) [141]. Они проницаемы по отношению к ионам органических веществ сравнительно небольшой

молекулярной массы (триэтилбензиламмоний). Синтезированные в последние годы макропористые сополимеры и сетчатые полиэлектролиты на их основе также решают проблемы сорбции крупных ионов органических и некоторых неорганических соединений. Они проницаемы только в области макропор для ионов сравнительно небольшого размера. Установлено [143], что макропористые иониты могут быть использованы только для сорбции ионов с молекулярной массой не более 200—300. В связи с этим возникла задача синтеза ионообменных полимеров, обладающих улучшенной проницаемостью для сложных ионов.

Авторами [144-145] предложен новый метод получения сетчатых полиэлектролитов пространственной структуры с длинноцепными сшивающими агентами. Для отличия ионитов от макропористых ионообменников их принято называть «макросетчатые» [130-133]. Они обладают значительно улучшенными показателями равновесной и кинетической проницаемости по отношению к большим ионам органических и неорганических веществ. В негидратированном состоянии для них не характерна макропористость. После набухания они создают жесткие сетки с большими ячейками. В результате этого обеспечивается высокая скорость диффузии ионов со значительной молекулярной массой.

Современное состояние синтеза, исследования и применения макросетчатых ионитов, а также перспективы их развития обсуждены в обзорной работе [146].

Известно, что чем выше проницаемость исходных сополимеров, тем быстрее протекают реакции в цепях полимеров в достаточно мягких условиях. При этом резко снижается возможность протекания побочных процессов и удается получать монофункциональные ионообменники и редокс-полимеры с определенным расположением функциональных групп и улучшенными кинетическими свойствами.

Обычно молекулы органических соединений обладают определенной

гибкостью за счет заторможенного вращения вокруг С—С-связей. Поэтому способность к образованию внутримолекулярных циклов будет выражена сильнее у диенов с гибкими молекулами, чем в случае дивинильных соединений с жесткими цепями между кратными связями. Следовательно, в присутствии последних процесс сополимеризации должен идти с большей эффективностью сшивания, так как вероятность встречи макрорадикала растущей цепи и не вступившей в реакцию двойной связи меньше, чем в случае мостикообразователя с гибкой молекулой. Увеличение длины диена также должно повышать плотность поперечных связей. Известно [147], что полифункциональные мономеры с малой длиной молекулы типа $C=C-C-C=C$ способны к циклополимеризации и образуют при этом растворимые полимеры. Результаты исследований И. И. Вишнякова [148] подтверждают, что увеличение как длины молекулы дивинильного соединения, так и ее жесткости приводит к возрастанию эффективности сшивания. Сополимеризация стирола с диенами с гибкими молекулами (диметакрилаты этилен- или диэтиленгликоля) дает более редкую сетку, чем с мостикообразователями с довольно жесткими молекулами (п-ДВБ, диметакрилаты гидрохинона и дифенилолпропана). Жесткие дивинильные соединения с большей длиной молекул (диметакрилаты гидрохинона и дифенилолпропана) образуют более плотную сетку, чем п-ДВБ.

Исходя из этих соображений, мы полагаем, что применение в качестве сшивающих агентов дивинильных соединений с различным расстоянием между кратными связями позволит получать сополимеры макросетчатой структуры, регулировать эффективность сшивания макромолекул и проницаемость конечного продукта. Для исследования были взяты диметакриламидамы некоторых ароматических (м- и п-фенилендиамины, 4,4'-диаминодифенилметан, 4,4'-диамино-дифенилсульфид, аминодифениловый эфир, ксилилендиамины, бензидин), алифатических 2, 6 или 10 диаминов, диметакриловые эфиры диоксибензолов, диоксидифенилсульфона и диоксидифенилсульфоксида, а также диизопропенилпроизводные

дифенилоксида, дифенилметана и дифенила. Для сравнительных исследований реакционной способности и свойств ионитов в качестве исходных продуктов брали сополимеры дифенилового эфира и формальдегида. Наличие кислородного атома между ароматическими ядрами придает полимеру некоторую гибкость и эластичность, способствует созданию конденсационных ионитов более упорядоченной структуры и повышенной проницаемости. Дифениловый эфир недорог и доступен, так как является побочным продуктом фенольного производства.

Известно, что дифенилоксид, перечисленные ароматические диамины и диоксибензолы широко применяются для получения различных полимеров [140-150], устойчивых к действию тепла, света, влаги и радиации. Использование сополимеров, содержащих в цепи чередующиеся ароматические и алифатические звенья, гетероатомы и группы (-S-, -O-, -N-, =C=O-, SQy-, -SO-), для синтеза ионитов и редокс-полимеров позволяет повысить их селективность по отношению к ионам различных металлов и органических соединений.

С целью установления оптимальных условий синтеза макросетчатых полимеров предварительно проводили блочную сополимеризацию стирола с указанными диенами при различных температурах (50—100°) в течение 8 ч в присутствии перекиси бензоила или азодиизобутиронитрила.

Реакция сополимеризации стирола с алкилендиметфиламидами, диизопропенилбензолами или диметакриловыми эфирами серосодержащих диоксибензолов наиболее протекает при 70—75° в присутствии 2—3% инициатора. В этих условиях образуются однородные прозрачные полимеры с хорошей механической прочностью. Сопolíмеры, полученные при 90—100° и с более высоким содержанием инициаторов, отличаются хрупкостью [151].

В работе [152], установлено, что с увеличением количества диена в исходной смеси мономеров набухаемость полученных сополимеров уменьшается. Особенно резкое снижение набухаемости наблюдается

при увеличении содержания арилендиметакриламида от 4 до 8%.

Для практического применения ионитов и редокс-полимеров особенно важно синтезировать исходные полимеры в виде прочных частиц шаровидной формы с определенным гранулометрическим составом. Поэтому исследовали возможность осуществления суспензионной сополимеризации стирола с вышеперечисленными диенами.

В случае N, N'-ариленидиметакриламидов необходимо было подобрать такой растворитель, при использовании которого все компоненты, участвующие в образовании полимера, составляли бы единую фазу, диспергированную в инертной среде, и сохранить устойчивость эмульсии на период образования гранул заданных размеров. Найдено [154], что лучшим растворителем является н-бутиловый спирт. При 70—75° образуется гомогенная смесь исходных компонентов и происходит достаточно энергичное разложение инициатора.

С увеличением вязкости капель диспергированной органической фазы увеличивается тенденция к слипанию частиц. Предотвратить этот процесс удалось подбором температурного режима сополимеризации, скорости перемешивания, типа и количества инициатора и защитного коллоида. На основании проведенных исследований установлено [155-156], что оптимальными условиями реакции являются следующие: 70—75° в течение 4—5 ч и 90—95° в течение 5—6 ч. Наиболее эффективным инициатором этого процесса является азодиизобутиронитрил (2% от веса смеси мономеров). Лучшим стабилизатором эмульсии оказался 1%-ный водный раствор поливинилового спирта при соотношении водной и органической фаз, равном 5-6:1. В случае алкилендиметакриламидов, диизопропенилбензолов и диметакриловых эфиров серосодержащих диоксибензолов из-за их хорошей растворимости в стироле реакцию

сополимеризации в суспензии проводили без растворителя и в присутствии перекиси бензоила [157].

Изучено влияние количества разбавителя (40, 50, 60% от веса смеси мономеров) и арилендиметакриламида на набухаемость сополимеров в различных растворителях (бензол, диоксан, дихлорэтан).

Однако в случае применения бутилового спирта набухаемость при содержании 4 и 8% диена ниже, чем при использовании сополимеров с тем же количеством дивинильного соединения, но полученных в присутствии диметилформаида. Известно [158], что природа растворителя и дивинильных соединений с различным расстоянием между кратными связями оказывает существенное влияние на набухаемость, конформацию получающихся цепей, форму пор и соотношение замкнутых и открытых пор. По-видимому, этим можно объяснить некоторые аномалии в набухаемости сополимеров, получаемых с арилендиметакриламидами различной длины.

С целью выяснения влияния природы растворителя на свойства полимеров изучали [159] сополимеризацию стирола с диметакриловым эфиром диоксидифенилсульфоксида или диоксидифенилеульфона в присутствии хорошего растворителя (диоксан, толуол), осадителя (изооктан) и соединений, обладающих промежуточными свойствами (бутиловый спирт). Как следует из приведенных данных, введение хорошего растворителя не приводит к образованию макропор в полимерах. Он равномерно распределяется по всей массе, и реакция сополимеризации протекает в гомогенной среде. Исследование набухаемости сополимеров, полученных в присутствии толуола, диметилформаида и диоксана показало, что по мере разбавления смеси мономеров хорошим растворителем набухаемость несколько увеличивается. Однако их пористость, как правило, незначительная (1—2%).

В присутствии осадителя (изооктана) образующаяся макромолекула не

набухает в нем и возникает двухфазная «псевдонабухшая» система. При удалении его со структуры сополимера появляются открытые пустоты, трещины и каналы. Об этом свидетельствует увеличение пористости. При введении 40—45% изооктана от веса смеси мономеров пористость сополимера достигает 18—30% .

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЯВЛЕНИЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ ИОНИТОВ

Для объяснения селективности ионного обмена, как и многих других явлений, можно использовать самые различные подходы. Эмпирический подход состоит в накоплении достаточного количества фактов с последующим их обобщением. Эти обобщения в ряде случаев позволяют объяснить даже такие явления, которые сами по себе весьма трудны для понимания. В противоположность этому теоретический подход характеризуется стремлением объяснять факты исходя исключительно из свойств основных частиц (атомов, ионов и т. п.), в отношении которых достоверно или предположительно известно, что они участвуют в данном явлении. На практике, конечно, оба подхода обычно сочетаются и все попытки истолкования явлений ионообменной селективности, которые были когда-либо предложены, включают в себя в той или иной степени как эмпирические, так и теоретические элементы. Причина, по которой ни одна теория не может обойтись без элементов эмпирики, состоит в сложности явлений ионообменной селективности. Вследствие этой сложности в наших знаниях всегда имеются пробелы, которые можно заполнить только с помощью эмпирических закономерностей.

Мы будем пользоваться главным образом теоретическим подходом и вынуждены будем, к сожалению, исключить из рассмотрения большое количество интересных работ, не имеющих прямого отношения к основному направлению наших исследований. Исчерпывающее обсуждение различных теорий селективности содержится в превосходной книге Гельфериха [1]. Имеется, впрочем, одна полуэмпирическая теория, которая оказала столь

глубокое влияние на все последующие работы по ионному обмену, что о ней нельзя умолчать. Впервые эта теория была разработана Грегором [2-3] в 1948 г.

В соответствии с моделью, предложенной Грегором, ионит рассматривается как совокупность двух частей, одна из которых состоит из не содержащего поперечных связей полиэлектролита и растворителя, а другая — из вещества, образующего поперечные связи. Очевидно, что эта модель применима в первую очередь к ионообменным смолам; однако ее можно без особого труда распространить и на другие типы ионитов. Согласно теории Грегора, селективность обусловлена, прежде всего, различиями в значениях парциальных объемов противоионов в ионите. Математические выражения этой теории приобретают особенно простой вид, если принять, что ионы в фазе ионита «гидратированы» и что при соответствующем выборе значений объемов гидратированных ионов всеми остальными факторами, влияющими на селективность, можно пренебречь. Все эти соображения приводят к уравнению

$$RT \ln K'_{B/A} = \pi(\bar{V}_A - \bar{V}_B) \quad (1)$$

где \bar{V}_A и \bar{V}_B — принятые значения объемов гидратированных противоионов А и В в фазе ионита, а π — так называемое осмотическое давление набухания в ионите.

Понятие осмотического давления набухания является ключевым в теории Грегора; оно непосредственно вытекает из его модели. Полиэлектролит без поперечных связей в присутствии большого избытка растворителя должен был бы поглощать растворитель вплоть до полного растворения. В соответствии с теорией Грегора растягивание полимерных цепей, обусловленное поглощением растворителя, вызывает напряжения в поперечных связях, что приводит в свою очередь к возникновению осмотического давления, препятствующего набуханию. Когда осмотическое давление набухания становится равным остаточному осмотическому

давлению, устанавливается равновесие.

Теория Грегора дает весьма наглядное качественное объяснение свойств ионита, связанных с явлениями набухания. Что же касается селективности, то для истолкования соответствующих явлений в теории Грегора главным образом используются представления об объемах гидратированных ионов. Поэтому необходимо кратко осветить некоторые вопросы, относящиеся к гидратации ионов.

Простейшие, хотя и не отличающиеся особенной глубиной представления о гидратации ионов могут быть получены из рассмотрения подвижностей ионов в разбавленных растворах. Хорошо известно [2], что подвижность катионов щелочных металлов в водных растворах возрастает в ряду $Li < Na < K < Cs$. Наиболее привычное объяснение этого явления связано с использованием закона Стокса или какой-либо подходящей модификаций этого закона. Напрашивается поэтому следующий качественный вывод: ионы щелочных металлов находятся в водном растворе в таком состоянии, что ион лития ведет себя как самый большой, а ион цезия - как самый маленький из них. Это проще всего объяснить тем, что в гидратной оболочке иона лития содержится больше молекул воды, чем в гидратной оболочке иона цезия. И различие в числе молекул воды, составляющих гидратную оболочку, столь велико, что ион лития, имеющий в негидратированном состоянии наименьшие размеры среди ионов щелочных металлов, в гидратированном состоянии оказывается самым большим из них. Следует сразу же оговориться, что эти традиционные представления подвергались серьезной критике, особенно со стороны Генри.

Имеется ряд других экспериментальных фактов (относящихся, в частности, к коэффициентам активности и к диффузионным явлениям), которые при определенной их трактовке могут служить подтверждением сформулированного выше качественного вывода. Таким образом, термин радиус гидратированного иона имеет вполне определенный смысл и

отвечает реально наблюдаемым явлениям, этот радиус уменьшается в ряду $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$.

На основании уравнения (1), которое мы будем называть уравнением упрощенной теории Грегора, можно сделать следующие выводы:

1. Если $\bar{V}_A > \bar{V}_B$, то $K'_{B/A} > 1$, и наоборот. Иными словами, чем меньше радиус (а следовательно, и объем) гидратированного иона, тем прочнее он удерживается ионитом. В частности, приведенный выше порядок возрастания радиусов гидратированных ионов щелочных металлов находится в полном соответствии с «нормальным» рядом сродства $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$.

2. Если знак разности $\bar{V}_A - \bar{V}_B$ не меняется, то не меняется и знак $\ln K'_{B/A}$, поскольку осмотическое давление набухания всегда положительно.

3. Если $\bar{V}_A > \bar{V}_B$, то с ростом концентрации ионов В в фазе ионита (\bar{X}_B) ионит сжимается, так как он все больше и больше насыщается ионами, имеющими меньший объем в гидратированном состоянии. Поэтому величина π уменьшается. Если влияние этого фактора не компенсируется сильным изменением разности $\bar{V}_A - \bar{V}_B$, то величина $K'_{B/A}$ должна уменьшиться. Таким образом, из теории Грегора непосредственно вытекает известный факт уменьшения сродства ионита к иону по мере увеличения концентрации этого иона в фазе ионита.

4. При определенном значении \bar{X}_B увеличение числа поперечных связей приводит к росту осмотического давления набухания. Следовательно, если только влияние π не сводится на нет сильным изменением разности $\bar{V}_A - \bar{V}_B$, $K'_{B/A}$ должна возрасти с увеличением числа поперечных связей. Как мы знаем, в большинстве случаев это действительно так. В системах, содержащих ионы водорода или ионы цезия, это правило перестает быть верным даже для ионитов с умеренной степенью сшивания (10% ДВБ). Для сильносшитых ионитов (25% ДВБ) это правило не выполняется даже в простых системах, например в

системе калий — натрий.

Первый из этих выводов, как мы видели, хорошо согласуется с высказанной выше гипотезой о порядке изменения размера гидратированных ионов в ряду щелочных металлов. Из второго вывода следует, что причиной обращения сродства должно быть изменение знака разности $\bar{V}_A - \bar{V}_B$. Третий вывод справедлив для всех систем, содержащих ионы щелочных металлов. Для некоторых менее обычных систем он может оказаться неверным - в качестве примера укажем систему серебро — водород. Четвертый вывод обычно справедлив в широком интервале значений \bar{X}_B . Однако для всех изученных пар ионов он становится неверным в применении к достаточно сильноосшитым ионитам, если при этом ионит находится в форме того иона, к которому он в обычных условиях имеет большее сродство. Главным достоинством теории Грегора является ее относительная простота. Практическая ценность уравнения была бы невелика, если бы при его применении приходилось в большинстве случаев вносить поправки на изменение разности $\bar{V}_A - \bar{V}_B$. Не зная, как изменяется эта разность, мы на основе уравнения (1) не могли бы делать даже качественные выводы.

Выше мы видели, что уравнение (1) становится неприменимым к таким системам, для которых характерно обращение сродства или пересечение кривых селективности. Говоря точнее, для согласования поведения таких систем с уравнением (1) приходится постулировать изменение знака разности $\bar{V}_A - \bar{V}_B$. Если это так, то возникает вопрос, что является причиной непостоянства разности $\bar{V}_A - \bar{V}_B$ и возможной перемены ее знака. Раньше [2-3] это объясняли тем, что по мере увеличения числа поперечных связей, сопровождающегося уменьшением степени набухания, наступает такой момент, когда некоторые «поры» набухшего ионита становятся слишком малы, и в результате тот из двух ионов, который имеет в гидратированном состоянии больший объем, не может в них проникнуть. Вначале это обстоятельство вызывает увеличение селективности. Однако может насту-

пить и такой момент, когда размеры «пор» окажутся слишком малы для обоих ионов, если эти ионы полностью гидратированы.

Было высказано предположение, что изменение величины $\bar{V}_A - \bar{V}_B$ связано с частичным отщеплением молекул воды от гидратных оболочек ионов. Впрочем, этих соображений недостаточно для понимания явлений обращения сродства или пересечения кривых селективности. Мало ответить на вопрос, почему разность $\bar{V}_A - \bar{V}_B$ не остается постоянной, нужно еще объяснить, почему изменяется ее знак. Для этого необходимо принять одно из двух дополнительных допущений: 1) тот из двух противоионов, который обычно сильнее гидратирован, легче теряет гидратационную воду; 2) обращение сродства и пересечение кривых селективности происходят лишь при полной дегидратации обоих ионов, так что конечные значения \bar{V}_A и \bar{V}_B соответствуют негидратированным ионам А и В.

Как мы увидим далее, первое из этих предположений должно быть совершенно определенно отвергнуто на основании известных нам величин энтальпий и свободных энергий гидратации ионов щелочных металлов. Второе предположение не лишено логики, но крайне маловероятно, так как если исходить из него, то следовало бы ожидать, что обращение сродства и пересечение кривых селективности должны происходить резко, скачком (т. е. только в тот момент, когда достигается полная дегидратация ионов). В действительности, как было показано выше, это происходит постепенно и во многих случаях еще до наступления обращения наблюдаются определенные изменения, которые вполне можно охарактеризовать как явления, предшествующие обращению сродства (например, влияние обменной емкости сульфокатионитов на селективность в системе цезий — калий).

Итак, упрощенная теория Грегора не может объяснить причин обращения сродства и пересечения кривых селективности. Еще до того, как эти явления приобрели широкую известность, Глюкауф [4] резко критиковал теорию Грегора за произвольность и сомнительность

допущений, относящихся к гидратированным ионам. Глюкауф убедительно доказал, что эти недостатки теории можно устранить только одним способом — положив в основу рассмотрения негидратированные ионы.

Следует отметить, что эта критика относится только к упрощенной форме теории Грегора, выражаемой уравнением (1). В своей основной форме теория Грегора приводит к выражению, сходному с уравнением (1), но имеющему в правой части дополнительный член, содержащий отношение коэффициентов активности противоионов в фазе ионита. Теория Грегора в этой более общей форме (и, кроме того, с использованием величин, относящихся к негидратированным ионам) широко применялась в исследованиях Глюкауфа [4] и других авторов [5-9]. Мы воздержимся от более подробного обсуждения этой теории. Каковы бы ни были ее достоинства, она не внесла существенного вклада в теоретическое истолкование явлений селективности, составляющее главную цель наших исследований.

Несколько иная теория была предложена Гаррисом и Райсом [10]. Эти авторы произвели тщательную оценку влияния различных факторов на степень набухания ионообменных смол. Их основное допущение состоит в том, что некоторые противоионы «связаны» с фиксированными группами ионита, причем этот процесс подчиняется закону действия масс и константы, отвечающие закону действия масс (называемые также константами ассоциации, или константами связи), различны для каждого из двух противоионов. Равновесие набухания в соответствии с теорией Гарриса и Райса определяется, с одной стороны, взаимным электростатическим отталкиванием тех фиксированных групп, которые не связаны с противоионами, и, с другой стороны, конфигурационной энтропией полимерной сетки. Величина первого из этих факторов определяется на основании законов электростатики, а для оценки второго фактора можно использовать теорию Флори — Ренера, описывающую набухание незагруженных сшитых полимеров.

На основе этих представлений Гаррис и Райс вычислили степень набухания ионообменных смол в воде и водных растворах. Следует заметить, что совпадение вычисленных и найденных экспериментально значений степени набухания было не очень хорошим. Несмотря на это, охарактеризованная выше теория представляет собой существенное достижение. К сожалению, подход Гарриса и Райса к объяснению селективности был сугубо эмпирическим и сводился к рассмотрению отношения констант ассоциации для двух противоионов. Авторы не уделяли должного внимания факторам, определяющим величину констант ассоциации. В своих расчетах они использовали эмпирический путь — выбирали те значения констант ассоциации, которые давали лучшее согласие с осмотическими коэффициентами растворов сульфотолуола. Кроме того, теория Гарриса и Райса не объясняет обращения сродства. Чтобы понять эти явления в рамках рассматриваемой теории, приходится допустить, что константы ассоциации изменяются с концентрацией.

Теория Эйзенмана [12] отличается от рассмотренных выше теорий во многих отношениях. Два момента заслуживают того, чтобы быть отмеченными особо.

1. Как и в уже рассмотренных теориях, гидратация ионов имеет решающее значение; однако для характеристики гидратации используются не радиусы или объемы гидратированных ионов, а четко определенные энергетические величины.

2. Электростатическое взаимодействие рассматривается как непосредственная причина обращения сродства и пересечения кривых селективности.

Вкратце теория Эйзенмана сводится к следующему. Если однозарядный противоион покидает внешний разбавленный раствор и вступает в контакт с фиксированной группой ионита, этому процессу сопутствуют энергетические изменения двух типов.

1. Электростатическая энергия взаимодействия между фиксированной группой и ионом. Для простоты Эйзенман рассматривает и противоион, и фиксированную группу как неполяризуемые точечные заряды, каждый из которых находится в центре несжимаемой сферы. Если фиксированная группа заряжена отрицательно и соответствующая сфера имеет радиус r_A , а катион 1 имеет радиус r_1 электростатическая энергия определяется выражением

$$e^2 / (r_A + r_1) \quad (2)$$

где e — заряд электрона, выраженный в подходящих единицах.

2. Свободная энергия, необходимая для отщепления от фиксированной группы и противоиона (или для перегруппировки вокруг них) такого количества молекул воды, которое необходимо для обеспечения контакта (или тесного сближения) фиксированной группы и противоиона. Величины этой свободной энергии тесно связаны (если не точно пропорциональны) с величинами стандартной свободной энергии гидратации фиксированной группы и противоиона. Если соответствующие значения свободной энергии равны ΔG_A и ΔG_1 , общая свободная энергия отщепления (или перегруппировки) молекул воды составляет $\Delta G_A + \Delta G_1$.

Суммарное изменение свободной энергии при перемещении иона 1 из внешнего разбавленного раствора в непосредственное соседство с фиксированной группой ионита составляет, таким образом,

$$-[e^2 / (r_A - r_1)] + \Delta G_A + \Delta G_1 \quad (3)$$

Однако столь подробно описанный нами процесс является сугубо гипотетическим и в действительности не может протекать в чистом виде, так как мы предполагали, что первоначально вблизи фиксированной группы нет противоиона, а это означает нарушение условия электронейтральности. Следовательно, вышеописанный процесс должен сочетаться с аналогичным, но противоположно направленным процессом, в

ходе которого другой противоион (2) покидает окружение фиксированной группы и переносится во внешний раствор.

Изменение свободной энергии, связанное с этим последним процессом, составляет

$$[e^2/(r_A - r_2)] - \Delta G_A - \Delta G_2 \quad (4)$$

где r_2 и ΔG_2 имеют тот же смысл, что r_1 и ΔG_1 , но относятся к иону 2. Таким образом, полное изменение свободной энергии системы, соответствующее удалению иона 1 из внешнего раствора, обмену его местами с ионом 2 в непосредственной близости от фиксированной группы и перемещению иона 2 во внешний раствор, составляет

$$\Delta G_{1/2}^0 = \left(\frac{e^2}{r_A + r_2} - \frac{e^2}{r_A + r_1} \right) - (\Delta G_2 - \Delta G_1) \quad (5)$$

причем, разумеется,

$$\Delta G_{1/2}^0 = -RT \ln k_{1/2} \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) позволяют сделать более глубокие заключения, чем те, которые мы обсуждали в связи с теорией Грегора. Рассмотрим тот случай, когда величина Γ_A велика и, следовательно, согласно Эйзенману, фиксированная группа имеет слабое силовое поле. Независимо от природы противоионов член $[e^2/(r_A - r_2)] - [e^2/(r_A - r_1)]$ в этом случае мал и изменение свободной энергии $\Delta G_{1/2}^0$ определяется величиной $-(\Delta G_2 - \Delta G_1)$, которая, как было сказано выше, тесно связана с разностью свободных энергий гидратации противоионов. Рассмотрим противоионы калия (1) и натрия (2). Для этих противоионов $\Delta G_1 < \Delta G_2$ и, следовательно, $\Delta G_{1/2}^0$ имеет знак минус. Поэтому константа $k_{1/2}$ больше единицы, а это значит, что ионы калия удерживаются ионитом прочнее, чем ионы натрия. Таким образом, рассматриваемая теория весьма естественно объясняет «нормальный» ряд сродства. Сульфогруппы принадлежат к числу групп со слабым силовым полем, так как они имеют большой размер. В соответствии с этим для

ионитов, содержащих сульфогруппы, характерен «нормальный» ряд сродства ($\text{Cs} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$) в широком диапазоне значений степени сшивания и обменной емкости.

В работе [13] рассмотрен противоположный случай, когда радиус сферы фиксированной группы r_A очень мал и фиксированная группа имеет интенсивное силовое поле. Здесь первый член правой части уравнения (6) $[e^2/(r_A - r_2)] - [e^2/(r_A - r_1)]$ преобладает над вторым, и ионит удерживает ионы малого радиуса — ионы натрия — прочнее, чем ионы калия. В предельном случае мы получим полностью обращенный ряд сродства $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$. Именно это характерно для ионитов с карбоксильными группами; для некоторых из них, как отмечалось в разделе 1, наблюдаются полностью обращенные ряды селективности. Карбоксильные группы благодаря своим малым размерам принадлежат к числу групп с интенсивным силовым полем.

Интересно проследить переход от «нормального» ряда $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ к полностью обращенному ряду $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$. В принципе этого можно достичь, постепенно изменяя r_A . Чтобы детальнее изучить этот переход, сделаем упрощающее предположение, что разность $(\Delta G_2 - \Delta G_1)$ равна или, по крайней мере, пропорциональна разности стандартных свободных энергий гидратации двух противоионов. Тогда можно воспользоваться известными значениями стандартной свободной энергии гидратации различных солей с общим анионом, совершенно не заботясь о том, как распределена эта свободная энергия между катионом и анионом. Значения стандартной свободной энергии гидратации солей имеются в таблицах термодинамических величин и в некоторых руководствах по физической химии [14]. Комбинируя эти данные с величинами катионных радиусов (или даже с прямыми экспериментальными значениями межкатионных расстояний в солях с общим анионом), можно рассчитать теоретическую последовательность изменения ГА. Этим путем Эйзенман предсказал следующие семь рядов:

$Cs > K > Na > Li$

$K > Cs > Na > Li$

$K > Na > Cs > Li$

$Na > K > Cs > Li$

$Na > K > Li > Cs$

$Na > Li > K > Cs$

$Li > Na > K > Cs$

В действительности Эйзенман рассматривал пять катионов щелочных металлов: Li, Na, K, Rb и Cs — и получил 11 рядов.

Таким образом, Эйзенман предсказал, что первые два обращения сродства должны наблюдаться для пар ионов цезий — калий и цезий — натрий. Именно это и было обнаружено при изучении сульфокатионитов и электродных стекол. Третье обращение сродства было предсказано Эйзенманом для пары ионов калий — натрий, тогда как в экспериментах с сульфокатионитами оно было обнаружено для пары цезий — литий. Точная причина такого расхождения между теорией и опытом до сих пор не известна, хотя по этому поводу можно высказать ряд предположений. Тем не менее, общее соответствие между теоретическими предсказаниями и экспериментальными результатами характеризует теорию Эйзенмана с положительной стороны, хотя, конечно, она требует некоторых уточнений. Нельзя не отметить, что ряды сродства, полученные экспериментально для катионитов с карбоксильными группами, совсем не похожи на ряды, предсказываемые теорией Эйзенмана в ее настоящей форме.

Линг [15] предложил теорию, основные предпосылки которой сходны с предпосылками теории Эйзенмана, но расчеты, используемые в теории Линга, отличаются большей сложностью. Теорию Линга трудно охарактеризовать несколькими словами. Наибольший интерес представляют следующие ее положения:

1. Вместо фигурирующей в теории Эйзенмана величины r_A Линг использует параметр s , характеризующий изменение эффективной

напряженности силового поля фиксированной группы под влиянием других групп (не обязательно ионных), находящихся в непосредственной близости от нее. При этом основная роль приписывается индуктивному влиянию других групп той же цепи. Эта особенность делает теорию Линга особенно удобной для рассмотрения белковых молекул в биологических системах.

2. В отличие от Эйзенмана Линг в своей теории учитывает не только кулоновские силы, но и целый ряд других электростатических взаимодействий: между ионом и индуцированным диполем, между двумя индуцированными диполями, дисперсионное лондоновское взаимодействие.

3. Вместо использования значений стандартной свободной энергии гидратации ионов (или молекул солей) Линг провел прямые вычисления с учетом различных возможных конфигураций молекул воды.

4. Линг отказался от представления о постоянстве размеров ионов и других частиц и вычислил фактические равновесные расстояния, между частицами исходя из равенства сил притяжения и сил отталкивания; важнейшими среди последних являются броуновские силы отталкивания.

5. Вследствие большой сложности задачи Линг рассмотрел только одномерную модель.

6. Модель Линга относится в первую очередь к биологическим системам, в которых в качестве фиксированных групп чаще всего выступают карбоксильные группы. Для поляризуемости этих групп Линг выбрал следующие три значения: 0,88, 1,25 и 2,0 АА.

Используя эти и некоторые другие исходные положения, Линг вычислил теоретические ряды сродства для различных значений параметра s . Для всех трех значений поляризуемости карбоксильных групп эти ряды совпали с предсказанными Эйзенманом на основании его более простой модели. И все же, как указал Линг [13], результаты этих двух теорий не идентичны, так как изменение поляризуемости может

привести к иному порядку ионов в рядах сродства.

В своих расчетах Эйзенман и Линг рассматривают фиксированные группы ионита изолированно от других групп, считая, что различия в рядах сродства возникают, прежде всего, из-за различия в природе фиксированных групп. Однако Эйзенман указывает, что сближение фиксированных групп между собой вызывает эффект наложения их электрических полей, который может привести к изменению рядов сродства. Ясно, что это явление можно использовать для объяснения обращения сродства, наблюдаемого у сульфокатионитов. Следует заметить, что ни одна теория не обеспечивает точного учета влияния степени набухания на селективность, хотя Эйзенман и приводит некоторые общие соображения по этому вопросу.

Чу и сотр. [16], опубликовали результаты исследований, содержащие качественное рассмотрение анионообменной селективности. В этой работе селективность при анионном обмене объясняется в первую очередь различием в значениях энергии гидратации противоионов в растворе. Авторы полагают, что при переходе ионов из раствора в фазу ионита их гидратные оболочки в значительной степени разрушаются. Поскольку этот процесс связан с затратой энергии, ионит преимущественно поглощает ионы с низкими значениями энергии гидратации. Таким образом, взгляды, Чу, имеют нечто общее с представлениями Эйзенмана и Линга. Однако, Чу и сотрудники полагают, что разрушение гидратных оболочек ионов происходит под действием углеводородной матрицы ионообменных смол, а не в результате электростатического взаимодействия между фиксированными группами и противоионами. Автору представляется, однако, что если бы это было так, то селективность зависела бы, прежде всего от соотношения углеводородной матрицы и воды в ионите, а не от среднего количества воды в расчете на одну обменную группу ионита. Правда, рассуждения, Чу, и сотрудников касаются в первую очередь анионообменной селективности, которая может, конечно, определяться

иными факторами, чем катионообменная селективность. Однако работа Бойда и сотр. [17] подтверждает, что для анионного обмена справедливы соотношения, аналогичные приведенным для катионного обмена.

Мы приходим, таким образом, к выводу, что в настоящее время наиболее убедительными и достоверными являются теории Эйзенмана и Линга, причем, по-видимому, нет оснований считать, что эти теории не применимы при изучении анионообменной селективности.

Работа, Чу и сотрудников интересна с другой точки зрения. Независимо от того, насколько строго проведено в ней рассмотрение факторов, определяющих анионообменную селективность, эта работа ясно показывает, что явления селективности (характеризующиеся неравенствами K_B/A или $\gamma_B/A = 1$) могут возникать исключительно за счет взаимодействий в фазе раствора. Известно, что в растворе каждый противоион интенсивно взаимодействует с окружающими его молекулами воды. Но если, несколько утрируя выводы Чу, допустить, что влияющие на поведение противоионов взаимодействия в фазе ионита пренебрежимо малы (как если бы эти ионы находились в газовой среде при низком давлении), то стандартная свободная энергия обмена окажется равной разности стандартных свободных энергий гидратации противоионов. С позиций здравого смысла совершенно ясно, что если бы это было так, то селективность определялась бы взаимодействиями в фазе раствора. Однако такое заключение находилось бы в вопиющем противоречии с нашим утверждением о том, что величина, определяемая уравнением (6), зависит только от взаимодействий в фазе ионита. Безусловно, указанное противоречие является только кажущимся и полностью определяется условиями, обычно принимаемыми при рассмотрении коэффициентов активности. Согласно определению, коэффициенты активности f_A и f_B при бесконечном разбавлении раствора равны единице. Будучи весьма полезными, условия подобного рода всегда маскируют, однако, возможность взаимодействий в бесконечно разбавленном растворе между

ионами А и В и их окружением, а также различие в интенсивности взаимодействий этих двух ионов. И об этом не следует забывать.

Некоторые аспекты реакции фосфорилирования органических соединений

Фосфорсодержащих производных органических соединений синтезируют в основном двумя способами [78]:

- 1). Прямым синтезом, путем взаимодействия галоидсодержащих мономеров с подходящими фосфорсодержащими соединениями, в различных растворителях
- 2). Методом фосфорилирования, т.е. введением фосфорсодержащих группировок в элементарные звенья углеводов.

В химии фосфорорганических соединений особое место принадлежит реакции фосфорилирования органических соединений. Перспективность синтеза фосфорорганических соединений по этому методу, по-видимому, связана со следующими тремя обстоятельствами:

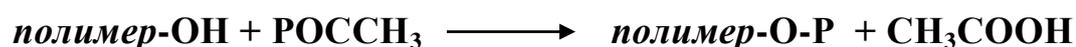
1. В большинстве случаев реакции фосфорилирования, приводящие к фосфорорганическим соединениям, с использованием третичных производных фосфора дают значительно лучшие результаты, нежели при использовании пентавалентных аналогов.

2. Некоторые производные процесса фосфорилирования, содержащие трехвалентные атомы фосфора, обладают характерными только для них технически важными свойствами, так среди них найдены эффективные ингибиторы горения, специфические комплексообразователи и другие важные продукты.

3. Фосфорорганические соединения, содержащие остатки кислот трехвалентного фосфора являются реакционноспособными веществами, склонными к разнообразным химическим превращениям, приводящим к таким соединениям пентавалентного фосфора, которые другими путями получить затруднительно или невозможно вообще и которые имеют определенное научное или техническое значение.

В этом отношении исследование процессов фосфорилирования органических соединений развивается весьма интенсивно. Опубликовано несколько сотен работ, посвященных синтезу и исследованию свойств фосфорилированных продуктов. Довольно много работ посвящено также фосфорилированию трехмерных сополимеров, полистирола, поливинилового спирта, целлюлозы.

Так Нифантьев Э.И. [79] для фосфорилирования поливинилового спирта и целлюлозы применял ацилфосфиты по схеме:



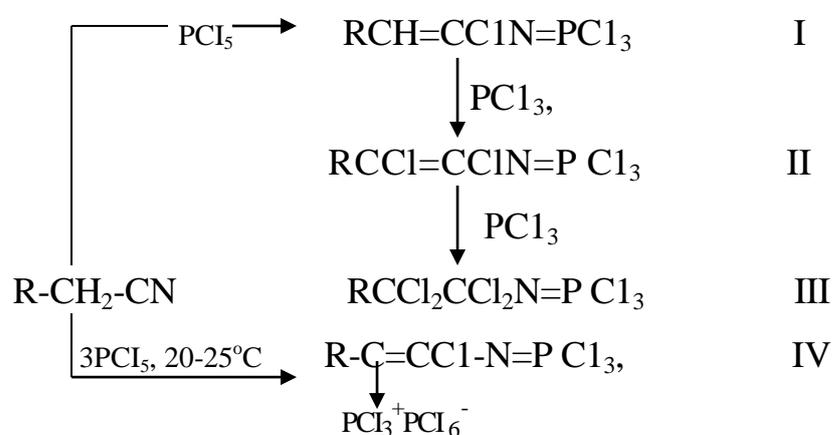
По мнению автора, повышение температуры влечет за собой увеличение скорости диффузии фосфорилирующего реагента в полимер, в результате чего в реакцию вовлекается большее число гидроксильных групп макромолекул.

Бондарева Н.С. с сотр. [80] изучили возможности фосфорилирования винилциннамата с диарганофосфитами. Фосфорилирование проводили путем многочасового (60-70 час) нагревания 10%-ного раствора винилциннамата с небольшим избытком диарганофосфитов (10-15% в атмосфере инертного газа в присутствии ингибитора радикальной полимеризации. Установлено, что введение фосфониевых групп приводит к пластикации целевого полимера, вызывая уменьшение температуры размягчения на 40-65°C, а также придает полимерам самогасящие свойства.

Изучение взаимодействия нитрилов с пятихлористым фосфором началось, сравнительно недавно. До 1963 г. было опубликовано не более десятка работ, в которых сообщалось, что при действии пятихлористого фосфора на нитрилы происходит хлорирование, и продукты фосфорилирования не образуются [81-82]. Между тем хорошо известно, что нитрильная группа весьма реакционноспособна и очень легко вступает в различные реакции присоединения как с электрофильными, так и с нуклеофильными реагентами [83].

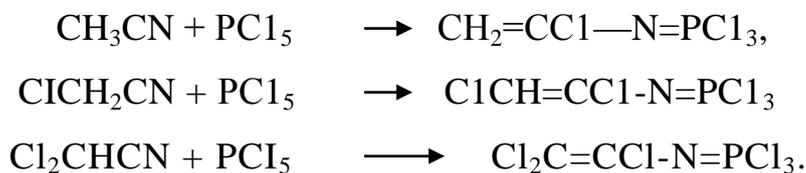
Очень многие нитрилы исключительно легко реагируют с пятихлористым фосфором. При этом первичные нитрилы типа AlkCH_2CN дают только продукты фосфорилирования, а хлорированные нитрилы не получают или образуются с небольшим выходом.

Из алифатических нитрилов фосфорилироваться могут только те нитрилы, у которых в α -положении к нитрильной группе имеются атомы водорода [84]. В соответствии с этим трихлорацетонитрил, CCl_3GN , триметилацетонитрил, $(\text{CH}_3)_3\text{CN}$, и другие нитрилы подобного типа не фосфорилируются пятихлористым фосфором.

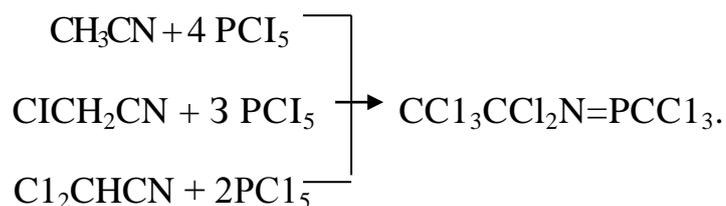


В других случаях образуются гексахлорфосфаты трихлорфосфазовинил-1-хлор-2-алкил-2-трихлорфосфония (IV). При 50°C и выше в зависимости от количественного соотношения реагирующих веществ получают главным образом насыщенные и ненасыщенные фосфазосоединения I, II и III а гексахлорфосфаты IV образуются в качестве побочных продуктов с небольшим выходом. При $20-25^\circ\text{C}$ выход гексахлорфосфатов резко повышается.

В работе показано, что при проведении реакции пятихлористого фосфора с ацетонитрилом, хлор- и дихлорацетонитрилами при $70-80^\circ\text{C}$ в присутствии избытка нитрила, то главными продуктами реакции являются соответствующие трихлорфосфазохлорвинилы:



При избытке пятихлористого фосфора все атомы водорода замещаются на хлор и получаются трихлорфосфазоперхлорэтил



Если реакцию проводить при 20—25°C, то независимо от соотношения реагирующих веществ с высоким выходом образуются гексахлорфосфаты.

Механизм реакции фосфорилирования нитрилов можно представить следующим образом: к нуклеофильному атому азота нитрильной группы присоединяется сперва ион PCl_4^+ с образованием мезомерного катиона. Катион может присоединять к электроположительному атому углерода ион хлора и может отщеплять хлористый водород за счет пространственно близких атомов водорода и хлора. Независимо от того, присоединится ли сперва ион хлора, а затем отщепится хлористый водород, или сперва отщепится хлористый водород, а затем присоединится ион хлора - в обоих случаях получится трихлорфосфазо-1-хлор-2-алкилвинил

Эта схема не предусматривает участия хлористого водорода и относится к тем случаям, когда реакция идет при 80°C и выше. При 80°C реакция начинается сразу после смешения компонентов и контролируется по выделению хлористого водорода. Если реакцию проводить при 20-25°C, то она идет через стадию индукционного периода, после окончания которого начинается выделение хлористого водорода. Индукционный период длится от 30 мин. до 30 час. Если нитрилы предварительно насытить хлористым водородом, то реакция начинается сразу и идет быстрее, однако ее направление и выходы конечных продуктов остаются без изменения. Индукционный период объясняется тем, что хлористый водород, образующийся при разложении мезомерного катиона, при 20°C и ниже легко реагирует с нитрилами с образованием неустойчивых продуктов

присоединения различного состава, в том числе солей имидохлоридов [85].

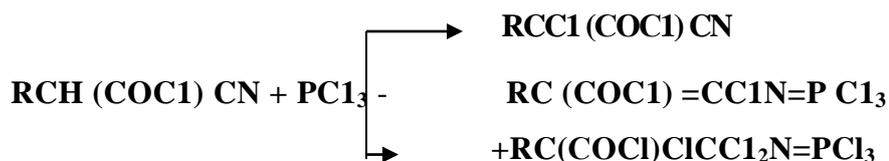
Вторичные нитрилы реагируют с пятихлористым фосфором в двух направлениях [86]. По одному из них идет хлорирование α -углеродного атома с образованием хлорированного нитрила, а по другому — фосфорилирование нитрильной группы. Относительные скорости реакций хлорирования и фосфорилирования очень сильно зависят от температуры, что не характерно для первичных нитрилов. При повышении температуры от 20 до 70°C выход продуктов фосфорилирования резко понижается или падает до нуля, а при 80°C и выше образуются только хлорированные нитрилы.

С увеличением в нитрилах углеводородных радикалов понижается выход фосфазосоединений и увеличивается выход продуктов хлорирования [87]. Это объясняется пространственными причинами. Чем больше объем радикалов, тем больше стерические препятствия в непосредственной близости от нитрильной группы и тем меньше выход фосфазосоединений.

Влияние стерических факторов отчетливо проявляется в реакциях фосфорилирования изобутиронитрила, изовалеронитрила и изокапронитрила. По мере удаления разветвления углеродной цепи от нитрильной группы выход продуктов хлорирования резко уменьшается и увеличивается выход фосфазосоединений. Изокапронитрил реагирует как типичный первичный нитрил с образованием гексахлорфосфата и трихлорфосфатотетрахлоралкила. Изовалеронитрил занимает промежуточное положение между первичными и вторичными нитрилами [87].

Цианкарбоновые кислоты не фосфорилируются пятихлористым фосфором, так как реакция идет, прежде всего, по наиболее реакционноспособной карбоксильной группе с образованием хлорангидрида. Хлорангидриды 1-цианкарбоновых кислот реагируют с пятихлористым фосфором как вторичные нитрилы с электроотрицательным заместителем в 3-положении. Реакция идет в двух направлениях с образованием продуктов хлорирования и фосфорилирования —

насыщенных и ненасыщенных фосфазосоединений:



С увеличением молекулярного веса радикала R выход продуктов хлорирования повышается и понижается выход фосфазосоединений. Хлорангидриды цианкарбоновых кислот отличаются от вторичных нитрилов тем, что повышение температуры от 20 до 120°С почти не влияет на соотношение скоростей реакции хлорирования и фосфорилирования [88]. Так, в случае хлорангидрида 1-дианпропионовой кислоты при повышении температуры от 20 до 120°С выход продукта хлорирования увеличивается только на 5—7%, в то время как для вторичных нитрилов уже при 80° С получаются только 1-хлорнитрилы.

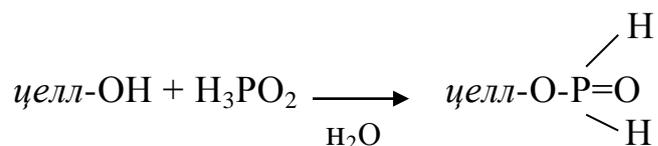
В отличие от вторичных нитрилов и хлорангидридов цианкарбоновых кислот динитрил малоновой кислоты не хлорируется пятихлористым фосфором. Реакция идет только по нитрильным группам с образованием продуктов фосфорилирования [89].

При 80°С и выше реакция идет по общей схеме фосфорилирования нитрилов с образованием фосфазосоединений. При 20° С реакция сначала идет так же, как и при 80° С, однако в присутствии хлористого водорода и при пониженной температуре фосфазосоединений циклизуются.

Синтезу фосфорсодержащих производных целлюлозы посвящено большое число исследований. В основном эти исследования относятся к получению фосфорилированных целлюлозы действием соединений пятивалентного фосфора. О синтезе эфиров кислот трехвалентного фосфора и целлюлозы до сих пор в литературе имеется только несколько сообщений [90-91], а свойства этих соединений вообще не изучались.

В работе [92] разработаны методы синтеза фосфитов и гипофосфитов целлюлозы, путем полимераналогичных превращений фосфитов

целлюлозы новых типов эфиров кислот пятивалентного фосфора и целлюлозы, по схеме:



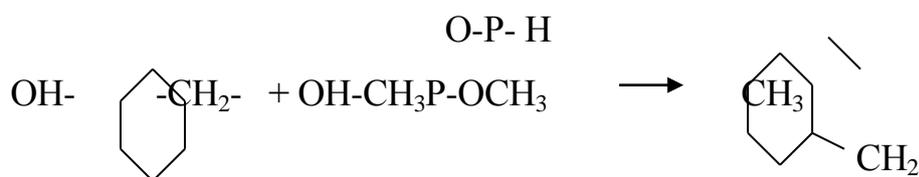
В выбранных авторами условиях реакции удалось получить гипофосфиты целлюлозы с содержанием фосфора до 14%. Установлено, что при повышении температуры реакций от 80 до 120°С происходит закономерное повышение степени этерификации целлюлозы; однако при дальнейшем увеличении температуры, при прочих равных условиях, содержание фосфора в продукте реакции уменьшается. Этот, на первый взгляд неожиданный факт, по мнению авторов, объясняется частичным разложением гипофосфористой кислоты [93] при повышении температуры 120° С до фосфина, который удаляется из сферы реакции, и фосфористой кислоты, также являющейся этерифицирующим реагентом. В общем плане работ по синтезу фосфорсодержащих полиэфиров большое значение представляют исследования, посвященные соответствующим производным кислот трехвалентного фосфора. Перспективность синтеза этих веществ, по-видимому, связана со следующими тремя обстоятельствами:

1. В большинстве случаев реакции фосфорилирования, приводящие к полиэфирам, с использованием трехвалентных реагентов дают значительно лучшие результаты, нежели при использовании пятивалентных аналогов.
2. Некоторые полимеры, содержащие трехвалентные атомы фосфора, обладают характерными только для них технически важными свойствами: так, среди них найдены эффективные ингибиторы горения полимеров, специфические комплексообразователи и другие важные продукты.
3. Полиэфиры, содержащие остатки кислот трехвалентного фосфора, являются реакционноспособными веществами, склонными к разнообразным полимераналогичным превращениям, приводящим к таким соединениям пятивалентного фосфора, которые другими путями получить затруднительно.

или невозможно вообще и которые имеют определенное научное или техническое значение.

Наряду с фосфорилированием целлюлозы гипофосфористой кислотой исследовалась возможность фосфорилирования целлюлозы гипофосфитом аммония. Полученные результаты показали, что гипофосфит аммония менее активный этерифицирующий агент, чем гипофосфористая кислота. При этерификации целлюлозы гипофосфитом аммония продукты реакции наряду с химически связанным фосфором содержат большее или меньшее количество азота.

В работе [94] излагаются результаты работ, посвященных синтезу и химическим свойствам полиэфиров кислот трехвалентного фосфора и таких полиолов, как полиметилефенолы, поливиниловый спирт, лигнин, эпоксидные смолы. Модификацию этих полиолов были проведены с использованием мягких и эффективных способов фосфорилирования. Первым этапом работы явилось изучение фосфорилирования полиметилефенолов, в качестве которых использовались новолаки разного строения. Лучшие результаты получены при использовании методов переэтерификации фосфитов и фенолиза фосфамидов. Авторы использовали следующие эфиры: монометилметилфосфонит, диметилфосфит, ди-β-хлорэтилфосфит, трифенилфосфит. Монометилметилфосфонит фосфорилируется с новолаком по следующей схеме:



В найденных условиях практически все гидроксильные группы фенольной компоненты вступают в реакцию, что следует из определения содержания фосфора в полученном продукте. В данном и последующих случаях

специальными опытами показано, что полученные эфиры являются именно ариловыми эфирами соответствующих кислот трехвалентного фосфора что, следовательно, реакции фосфорилирования не сопровождаются побочными процессами типа перегруппировки Фриза, что можно было бы предположить.

Диалкилфосфиты реагируют с новолаком по-разному. Так, при взаимодействии диметилфосфита с обычным о-новолаком, взятом в недостатке, образуется олигомерный полифосфит, являющийся продуктом практически полного фосфорилирования [95]. Для выяснения его строения мы сопоставили содержание метоксильных групп и фосфора в нем и нашли, что в среднем на каждую шестиядерную молекулу новолака приходится 3 метоксильных группы и 4,5 атома фосфора. Такое же соотношение фосфора и алкоксилов найдено в случае ди- β -хлорэтилфосфита.

Таким образом, при взаимодействии новолака, взятого в недостатке, с диалкилфосфитами образуется олигомерный фосфит, строение которого рассмотрено в работе [96]. При нагревании этого продукта до 170°C он диспропорционируется и образуется неплавкий и ни в чем нерастворимый полиэфир, являющийся, видимо, пространственным полимером.

Эфиры кислот трехвалентного фосфора и полиметиленфенолов являются реакционноспособными веществами и использованы авторами для решения разнообразных синтетических задач [98-99].

В работе [100] показана возможность получение по реакции Арбузова олигомерных соединений; высокомолекулярные же соединения по этому методу синтезированы впервые.

Таким образом, реакции фосфорилирования органических соединений, полимеров, целлюлозы и полиолов были проведены с различными фосфорилирующими агентами, исследованы основные закономерности и механизмы реакции, получены фосфорсодержащие

соединения, обладающие специфическими свойствами. Однако, сведения по исследованию возможностей фосфорилирования аллиловых полимеров и сополимеров и свойств продуктов, в доступной нам литературе скудны. В связи с чем, вполне актуальным является исследование реакции фосфорилирования этого продукта, выявление специфических свойств и областей применения, т.к. это может, решить некоторые технологические и экономические проблемы народного хозяйства нашей республики.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СЕЛЕКТИВНОСТИ ИОНИТОВ

Ионообменные процессы играют важную роль в химической технологии, гидрометаллургии и промышленной экологии. В последнее время все большее применение в ионообменных технологиях находят неорганические иониты. В отличие от органических ионообменных смол неорганические иониты обладают повышенной радиационной и химической стойкостью, высокой селективностью, низкой стоимостью.

Эффективное использование в технологии любых ионитов невозможно без знания их сорбционно-кинетических свойств. В настоящее время кинетика ионного обмена для гелевых сорбентов изучена в значительно большей степени, нежели чем для неорганических ионитов. Это во многом связано с тем, что органические иониты имеют лучшие кинетические свойства, чем обычные неорганические, и пока шире представлены в современной технологии. Основной причиной плохих кинетических свойств неорганических ионитов нередко оказывается медленная диффузия ионов в кристаллитах. В то же время именно особенностями обмена ионов внутри кристаллитов во многом объясняется высокая селективность неорганических ионитов.

Однако, к настоящему времени положение улучшается. Созданы неорганические сорбенты с малым размером кристаллических блоков, что позволило поднять их эксплуатационные свойства до требуемого уровня. Но для синтезированных ионитов отсутствуют многие важные характеристики:

сорбционно-кинетические свойства количественно не охарактеризованы, влияние различных факторов на кинетику ионного обмена не определено, оптимальные условия эксплуатации не установлены. Разнообразие механизмов ионного обмена и свойственные им кинетические особенности не являются достаточно изученными. Отсутствие систематических сведений по этим вопросам становится серьезным препятствием как при практическом применении уже существующих ионообменных материалов, так и при разработке новых.

Поэтому наиболее важной становится задача исследования кинетических свойств неорганических и синтетических ионообменных материалов, связанных с особенностями их строения, а именно, жесткой кристаллической структурой первичных частиц, образующих гранулы, и характером порового пространства, представляющего собой пустоты между этими частицами, которые в условиях ионного обмена заполнены раствором. В этом плане неорганические и синтетические иониты можно отнести к бипористым сорбентам, для описания кинетики ионного обмена на которых разработан математический аппарат. Однако применение этого аппарата к реальным ионообменным системам к настоящему времени ограничено, как по причине его сложности, так и в связи с трудностями получения исходных данных.

Целью настоящей работы является получение объективной и систематической информации о сорбционно-кинетических свойствах неорганических ионитов с малыми размерами кристаллических блоков в условиях реализации различных механизмов ионного обмена.

В ходе исследования нами получены теоретические и экспериментальные зависимости для описания кинетики ионного обмена на гранулированных синтетических ионитах с разной доступностью для ионного обмена объема кристаллитов. Полученные зависимости отражают три разновидности механизмов обмена на уровне кристаллитов: обмен на их поверхности, диффузия ионов в объем кристаллитов и гетерогенная

ионообменная реакция с образованием новой фазы. Установлено влияние различных факторов (концентрации, температура, рН раствора, размер гранул) на скорость ионного обмена. Предложен механизм поверхностной диффузии при ионном обмене на катионите со структурой литий-марганцевой шпинели.

Фосфорсодержащих производных органических соединений синтезируют в основном двумя способами [78]:

1). Прямым синтезом, путем взаимодействия галоидсодержащих мономеров с подходящими фосфорсодержащими соединениями, в различных растворителях

2). Методом фосфорилирования, т.е. введением фосфорсодержащих группировок в элементарные звенья углеводов.

В химии фосфорорганических соединений особое место принадлежит реакции фосфорилирования органических соединений. Перспективность синтеза фосфорорганических соединений по этому методу, по-видимому, связана со следующими тремя обстоятельствами:

1. В большинстве случаев реакции фосфорилирования, приводящие к фосфорорганическим соединениям, с использованием третичных производных фосфора дают значительно лучшие результаты, нежели при использовании пентавалентных аналогов.

2. Некоторые производные процесса фосфорилирования, содержащие трехвалентные атомы фосфора, обладают характерными только для них технически важными свойствами, так среди них найдены эффективные ингибиторы горения, специфические комплексообразователи и другие важные продукты.

3. Фосфорорганические соединения, содержащие остатки кислот трехвалентного фосфора являются реакционноспособными веществами, склонными к разнообразным химическим превращениям, приводящим к таким соединениям пентавалентного фосфора, которые другими путями получить затруднительно или невозможно вообще и которые имеют

определенное научное или техническое значение.

В этом отношении исследование процессов фосфорилирования органических соединений развивается весьма интенсивно. Опубликовано несколько сотен работ, посвященных синтезу и исследованию свойств фосфорилированных продуктов. Довольно много работ посвящено также фосфорилированию трехмерных сополимеров, полистирола, поливинилового спирта, целлюлозы.

Показано, что при условиях синтеза ионитов, направленных на получение первичных кристаллитов малого размера, возможно, исключить влияние на кинетику ионного обмена стадии стока ионов в твердую фазу, сохраняя при этом высокие значения емкости и селективности ионитов.

При разборе селективности ионного обмена, Чу и сотр. [1] подчеркивали значение гидратации, а также энергетики ассоциативных процессов. Они показали, что в ряду оснований с возрастающей силой (мера гидратационной энергии) указанные факторы полностью определяют селективность при ионном обмене.

Рассмотренная схема ионита относится к модели гомогенного геля. Эта модель широко используется как основа для теоретического обсуждения сорбции электролита ионитом из внешнего раствора. Несмотря на то, что теория качественно предсказывает состояние равновесия при сорбции электролита ионообменными смолами, все же нельзя считать модель гомогенного геля свободной от недостатков.

Модель не полностью соответствует реальным ионитам по следующим соображениям. Во-первых, хорошо известно, что кажущаяся степень ионного связывания за счет фиксированных ионов в полиионе сильно зависит от плотности зарядов. Нагасава и Раис [2] показали, что диссоциация карбоксильных групп полиэлектролита в основном

определяется локальной плотностью зарядов, в то время как при связывании ионов полиэлектролитом большее значение имеет средняя плотность зарядов. В то же время локальная и средняя плотности зарядов оказываются одинаково важными при определении среднего электрического поля, которое зависит от фиксированных ионов. Следует ожидать, что слабосшитые иониты или иониты с низкой плотностью зарядов ведут себя как растворимые полиэлектролиты. Для сильносшитых ионитов с высокой плотностью заряда влияние величины плотности заряда особенно велико, так как в таких ионитах имеются области с широким интервалом изменения локальной плотности заряда. При любой попытке объяснить свойства ионообменных смол необходимо учитывать изменение плотности заряда в ионите, а также существование области с изменяющейся степенью растяжения.

Во-вторых, известно, что сополимеризация приводит к образованию полимера, в котором отношение введенных в полимерную цепь мономеров является функцией доли израсходованного при полимеризации мономера. Пока еще нельзя экспериментально показать, имеет ли такое явление место в случае сшитых полимерных систем, поскольку их фракционировать довольно сложно. Тем не менее, разумно предположить, что вывод Майо и Льюиса в некоторой степени относится и к сшитым полимерным системам.

В случае анионитов дело еще больше осложняется тем, что сам процесс превращения сополимера стирола с дивинилбензолом в анионит может в значительной мере изменить структуру полимера. Андерсон [6] показал, что реакция хлорметилирования, применяемая при получении анионитов, приводит к образованию продуктов переменного состава. К тому же возможно образование мети-леновых мостиков, изменяющих структуру полимера. Действительно, при получении ионитов с одинаковым набуханием в воде приходится использовать в качестве исходных материалов полимеры с различным содержанием дивинилбензола. Несомненно, было бы интересно приготовить смолы с различными типами сшивающих агентов.

Очевидно, в любом ионите имеются области с большим числом поперечных связей и области, в которых число поперечных связей настолько мало, что свойства его в некоторых участках пространства подобны свойствам линейного полимера. Отсюда вытекает несколько следствий. Главным является то, что мера растяжения и сокращения полимера под действием осмотических сил зависит от числа поперечных связей в полимере, а это значит, что плотность заряда и концентрация электролита будут меняться от одной области к другой. Поскольку электролит распределен в ионите неравномерно, основное предположение, используемое при расчете коэффициентов активности, нельзя считать достаточно обоснованным. Мы увидим дальше убедительные экспериментальные доказательства того, что коэффициенты активности, полученные в предположении доннановского равновесия, изменяются в разбавленных растворах совершенно неожиданным образом.

В-третьих, простая схема гомогенного геля не учитывает, кроме числа поперечных связей, каких-либо других факторов, которые могут влиять на набухание ионита или на его структурные свойства. Путь, по которому пойдет процесс образования трехмерной структуры из полимерных цепей с фиксированными на них ионами, и пространственное расположение ионогенных групп будут зависеть от молярной доли бифункциональных групп. Хорошо известно также, что механические свойства термопластичных полимеров определяются многими факторами, в том числе и расположением полимерных цепей в блоке полимера. Хейл и сотр. [7], а также Миллар и сотр. [8, 9] четко показали, что на свойства ионитов оказывает большое влияние степень переплетения полимерных цепей.

И наконец, автор считает, что в определенных условиях, возможно, при экстремальных значениях числа поперечных связей и переплетения цепей в ионите могут быть участки, сравнимые с единичными полимерными цепями, свойства которых (например, содержание воды) могут существенно отличаться от свойств всего ионита. В этом случае можно предполагать, что

такие области существуют как отдельные фазы. Мокк и Маршал [10] установили, что линейный полистиролсульфонат натрия можно фракционировать осаждением из водного раствора концентрированными растворами иодида натрия. Применение для осаждения 5—6 н. растворы иодида натрия, они получили фракции полимера с молекулярным весом 10^6 — 10^5 . Айзенберг и Мохан [11] при изучении фазового равновесия в растворах поливинилсульфокислоты и ее солей установили, что раствор поливинилсульфоната натрия флокулирует при добавлении хлоридов натрия и калия. Расслоение растворов поливинилсульфокислоты наблюдается в широком интервале концентраций этой кислоты и добавляемых солей. Те же явления наблюдаются и в случае солей поливинилсульфокислоты и щелочных металлов. Изучение равновесия между растворами хлорида натрия и поливинилсульфокислоты показало, что коэффициент селективности для иона натрия в фазе концентрированной полимерной сульфокислоты равен 2,2 эта величина сравнима с коэффициентом селективности измеренным Райхенбергом и Маккоули [2] для катионит; с 10% ДВБ. В результате дальнейшего изучения разделения на сульфированном полистироле пар ионов K^+/Ca^+ , K^+/NH_4^+ и $K^+/ГШ^+$ были получены следующие значения коэффициентов селективности: 1,28; 1,56 и 1,25 Они аналогичны коэффициентам селективности для катионитов с 5 и 10% ДВБ.

Потенциометрическое титрование в системах, содержащих макроионы, указывает на снижение коэффициент, активности катионов водорода вследствие большого электростатического потенциала макроиона. Добавление в систему избытка нейтральной соли приводит к увеличению коэффициента активности катионов водорода до значения характерного для растворов мономерных кислот. Изучение зависимости электропроводности растворов поли электролитов от концентрации в растворе кислоты солей $1л^+$. NH_4^+ K^+ и $ГШ^+$ позволяет предполагать, что существует специфическое взаимодействие, определяемое в основном соотношением

между величиной иона и расстоянием между зарядами на макроионе.

Низкомолекулярные сульфонаты в разбавленных водных растворах полностью ионизованы, но на основании этого нельзя сделать вывода о полной ионизации полимерных сульфокислот и их солей. Мокк и сотр. [12, 13] с помощью измерений pH и электропроводности показали, что кажущаяся степень диссоциации α сульфированного продукта сополимеризации винилтолуола и стирола равна $\sim 0,4$ в широком интервале изменения концентрации полимерной сульфокислоты (от 10^{-3} до 10^{-1} экв/л). Кажущаяся степень диссоциации не зависит от концентрации соляной кислоты в растворе вплоть до 0,003 н., несмотря на то что изменение вязкости указывает на сильное уменьшение размера полимерной молекулы при возрастании концентрации соляной кислоты. Мокк и Маршалл предположили, что при изменении конфигурации макромолекулы на ее поверхности остается максимальное количество групп — 80_3H .

Лапани и Раис [14], используя спектры комбинационного рассеяния, а также Котин и Нагасава [15], используя метод парамагнитного резонанса, пришли к выводу, что отсутствуют доказательства образования ковалентных связей при взаимодействии протона с сульфогруппой в сульфированном полистироле. Эти исследователи пришли к выводу, что при ионизации слабых электролитов необходимо различать три типа связей. Прежде всего это классическая ковалентная связь, наблюдаемая в слабокислотных (карбоксильных или фенольных) группах. Далее, это два типа электростатических связей, отличающихся друг от друга степенью специфичности связи между заряженными группами. Одна из этих электростатических связей возникает при образовании ионных пар, а за счет другой связи образуются подвижные слои из малых противоионов, взаимодействующие с большими многозарядными макроионами. Ни с помощью спектров комбинационного рассеяния, ни с помощью метода парамагнитного резонанса эти два типа электростатических связей различить нельзя. Но это можно сделать условно: связи первого типа характерны для

слабых электролитов. Два других типа связей, отличающихся чрезмерно низким коэффициентом активности, обусловлены эффектом заряда (образование пар) и диэлектрическим эффектом.

При обсуждении свойств ионитов нужно иметь в виду, что, несмотря на некоторые отклонения, средняя плотность электрических зарядов в большинстве ионитов гораздо выше, чем в линейных полиэлектролитах, о которых упоминалось выше. Кроме того, в работе Котина и Нагасавы установлено, что метод парамагнитного резонанса лишь однозначно указывает на отсутствие ковалентной связи, но не может ответить на вопрос, сильно ли диссоциирует кислота. Поэтому и работы Гордона [16], Диниуса и сотр. [17], Диниуса и Чоппина [19], Райхенберга и Лоу-ренсона [18], в которых показано, что величина химического сдвига в ионитах равна величине сдвига для сильных кислот, также свидетельствуют только об отсутствии ковалентных связей, а не о том, что иониты являются «сильными», т. е. полностью ионизованными, кислотами.

Ионит, рассматриваемый как раствор, отличается все же от обычного раствора следующими особенностями: 1) один из ионов неподвижен; 2) электростатическое взаимодействие в ионите гораздо сильнее и 3) вода обладает менее упорядоченной структурой.

Первая особенность свойств ионита позволяет применять к ионитам закономерности доннановского равновесия. Вторая особенность приводит к нескольким следствиям: а) ориентация молекул вокруг ионов снижает диэлектрическую постоянную, так как доля свободной воды в ионите уменьшается; б) большая часть ионита представляет углеводород с низкой диэлектрической постоянной и в) диполи молекул воды действуют в меньшей степени кооперативно из-за менее упорядоченной структуры воды в ионите. К этому можно добавить, что ионит характеризуется высокой плотностью электрических зарядов, которая свойственна всем растворимым полиэлектролитам. Третья особенность обусловлена частичными нарушениями нормальной структуры воды под действием углеводородной

матрицы.

Кроме перечисленных трех особенностей свойств ионита, необходимо учитывать взаимодействие ионов с водой, т. е. специфическую гидратацию ионов. Если рассматривать группу ионов одинакового размера и строения, то энергию взаимодействия таких ионов можно выразить исходя из силы соответствующих оснований. Например, анионы триметилацетат, дихлорметилацетат, трихлор-ацетат имеют одинаковый размер и строение, но их основность резко падает в приведенном ряду. Свойствами наиболее сильного основания обладает первый из них, связывающий воду энергичнее других и, следовательно, поглощаемый ионитом в меньшей степени. Подобные причины определяют также закономерности поглощения серии ионов, содержащих элементы одной группы периодической системы. Чем менее электроотрицателен элемент, тем более сильным основанием является соответствующий ему ион и тем меньшее сродство к иониту он проявляет, т. е. справедливы следующие ряды селективности: $MnO_4^- > CrO_4^{2-} > CeO_4^{3-}$; $SrO > BaO > CaO > MgO > BeO$; $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$.

Качальский [27], Раис и Нагасава [28], используя теории растворов полиэлектролитов, объяснили свойства ионитов с малым числом поперечных связей.

Но при объяснении свойств ионитов с большим числом поперечных связей приходится допускать слишком большие упрощения, чтобы рассматривать такие иониты, как концентрированные гомогенные растворы. Есть все основания, вытекающие из теории полимеров, считать, что получение полимеров едва ли приводит к продуктам, которые можно рассматривать как гомогенные.

Мы располагаем надежными экспериментальными доказательствами снижения коэффициента активности электролита в ионите до очень малых величин при уменьшении концентрации внешнего раствора. Попытки использовать Доннановское равновесие для объяснения характера изменения коэффициента активности в ионите нельзя считать удовлетворительными. В

то же время имеется несколько теоретических работ, в которых показана возможность снижения величины коэффициента активности ионита ниже 0,1 при низкой концентрации электролита в растворе, если ионы в ионите находятся в непосредственной близости к поверхностям, несущим электрический заряд.

Сорбция коионов смолами хорошо объясняется в том случае, если рассматривать ионит как совокупность областей с различной концентрацией фиксированных ионов, причем к каждой из областей применимо уравнение Доннана. Этот же подход позволяет рассчитать объемную долю областей с определенной концентрацией фиксированных ионов.

Возможен другой подход, в котором ионит рассматривается как совокупность заряженных плоскостей. В этом случае также удастся количественно объяснить сорбцию электролита смолами, но данных, которые бы обсуждались с точки зрения такого подхода, в литературе недостаточно. Нужно отметить, что соответствие между моделью и свойствами реальных систем еще не доказывает истинность модели.

Имеются определенные доказательства того, что свойства ионитов зависят от пространственной структуры полимера и воды. Работа Раиса подтвердила большое значение при ионном связывании высокой плотности зарядов и малого промежутка между зарядами. При равновесии ионита с концентрированным раствором соляной кислоты уменьшение коэффициента активности электролита в ионите с увеличением числа поперечных связей характеризует увеличение объемной доли областей с большим числом поперечных связей и с высокой плотностью зарядов.

Понятие пространственной упорядоченности в набухшем ионите не исключает широких локальных вариаций концентрации полимерной матрицы и электрических зарядов в областях размером от десяти до нескольких сот ангстрем. При расслаивании ионита выделяются области с высокой концентрацией органического компонента. Эти области подобны

мицеллам, которые образуют некоторые органические электролиты, как, например, области с низкой диэлектрической постоянной, окруженные электрическими зарядами снаружи.

Имеются основания полагать, что в ионите существуют полости, диаметр которых равен нескольким сотням ангстрем, причем такие полости соединены друг с другом каналами с гораздо меньшим диаметром (10 или 20 А). Шлёгль и Шуриг [35] убедительно показали, что диаметр полостей в смоле составляет 200 А. Существование полостей с низким содержанием органической матрицы доказано также с помощью электронной микроскопии срезов ионитов, «поры» которых заполнены неорганическим осадком, образовавшимся в полностью набухом ионите.

Можно предполагать, что число поперечных связей определяет не только объемную долю областей с низкой плотностью электрических зарядов, но и размеры индивидуальных «пор», ячеек и пустот, которые и создают области с низкой плотностью электрических зарядов. На набухание и равновесные свойства ионитов оказывает также существенное влияние степень переплетения цепей. Работы Грабтри и Глюкауфа [30] показали, какое глубокое влияние на ионообменные свойства ионитов оказывает характер объединения областей с различной концентрацией зарядов.

Проблема влияния структуры ионитов на их ионообменные свойства имеет много различных особенностей. Например, распределение «пор» по размерам, измеренное по интенсивности переноса электролита через мембрану, позволяет рассчитать размеры мельчайших каналов, пронизывающих мембрану. Расчет показывает, что размер «пор» в этом случае не зависит от плотности электрических зарядов, расстояния между ними или диэлектрической постоянной среды в областях с большим числом поперечных связей или высокой степенью переплетения цепей. Эти же области оказываются чрезвычайно важными при ионном связывании и образовании ионных пар, существенных при определении

Исследование синтеза, свойств четвертичных солей на основе трифенилфосфина и аллилгалогенидов, а также закономерностей их сополимеризации.

Сточные воды являются средой, представляющей опасность для здоровья человека в силу своей зараженности болезнетворными микробами и различными вредными химическими веществами, которые имеют как неорганическое, так и органическое происхождение. В настоящее время применяются различные способы уничтожения этих веществ и микробов в стоках, такие как ультрафиолетовое — УФ обеззараживание сточных вод, хлорирование, озонирование и т.д. Вода представляет из себя не только источник жизни на Земле, но и серьезную опасность для людей, животных и растений при условии ее загрязненности, главным источником которой являются канализационные стоки предприятий и жилых зданий и строений.

Данные стоки можно разделить на два типа:

Производственные сточные воды;

Сточные воды, имеющие хозяйственно-бытовое происхождение.

Независимо от того, к какому из двух типов относятся стоки, содержание бактерий в них всегда очень высоко, причем это не только безопасные для здоровья микробы, но и болезнетворные.

При этом содержащееся в бытовых сточных водах количество болезнетворных бактерий, опасных для здоровья, может быть даже большим, чем в промышленных.

При этом промышленные стоки содержат в себе огромное количество как органических, так и неорганических веществ, оказывающих сильное негативное влияние на экологическое состояние окружающей среды.

Важная информация: возбудители многих инфекционных болезней обитают в воде, поэтому неочищенные сточные воды могут способствовать их распространению, приводя к развитию целых эпидемий.

На сегодняшний день для дезинфекции сточных вод наиболее широко применяются как в отдельности, так и в сочетании друг с другом такие методы, как хлорирование, озонирование и ультрафиолетовое облучение.

Использование современных дезинфицирующих технологий в процессе очистки сточных вод существенно снижает бактериологическое загрязнение воды, поступающей в водоемы, значительно повышая ее качество.

Дезинфекция стоков при помощи хлорирования



Установка для хлорирования воды

Хлорирование сточных вод – метод обеззараживания, получивший наиболее широкое распространение, поскольку при своей доступности и довольно низкой стоимости он показывает довольно высокие результаты.

Данный метод также имеет ряд недостатков, к которым относится, например, низкая эффективность хлора в борьбе с вирусами: вода, содержащая энтеровирусные инфекции, после обеззараживания хлором продолжает оставаться опасной в плане распространения заболеваний, вызываемых данными вирусами.

Кроме того, существенным недостатком хлорирования является образование органических соединений хлора при обработке, таких как хлорфенол, четыреххлористый углерод, хлороформ и т.д.

Данные соединения после сброса в натуральные водоемы оказывают отрицательное влияние на обитающие там флору и фауну.

Данные соединения также скапливаются в водорослях, планктоне и отложениях ила, откуда, путем прохождения пищевой цепочки, могут проникнуть и в человеческий организм.

Наконец, не в пользу применения метода хлорирования говорит тот факт, что сам хлор в жидком состоянии является высокотоксичным веществом, требующим особых мер предосторожности при транспортировке и складировании.

Очистные сооружения сточных вод на территории крупных городов, в которых происходит хранение существенных запасов хлора, также признаются объектом повышенной опасности, подвергая риску здоровье и жизни населения в случае возникновения чрезвычайной ситуации.

Дезинфекция стоков с использованием брома и йода

Соединения йода и брома обладают довольно высокой способностью к окислению, поэтому также применяются при обеззараживании сточных вод, в результате чего происходит образование бромаминов имеющих хорошие бактерицидные свойства, позволяя, в отличие от хлористых соединений, уничтожать содержащуюся в стоках вирусную инфекцию.

Бромамины сегодня широко применяются для дезинфекции воды для бассейнов, а йодные соединения используются в системах закрытого типа, например, системах обеспечения жизнедеятельности на орбитальных станциях.

Впрочем, довольно высокая стоимость используемых реагентов и риск возникновения токсичных побочных продуктов дезинфекции не позволяют данному методу применяться повсеместно.

Дезинфекция стоков озонированием

Наиболее широкое распространение метод обеззараживания стоков и питьевой воды при помощи озона получил в США и ряде европейских стран.

Озон проявляет более ярко выраженные бактерицидные свойства, чем хлор, позволяя также производить очистку сточных вод от вирусов и грибковых спор.

Наибольшая эффективность данного метода достигается имеет при его применении в процессе последней стадии очистки стоков, после

прохождения ими всей системы фильтрации и физико-химической очистки, после чего содержание взвешенных частиц в стоках становится минимально возможным.

Данный метод также обладает и рядом отрицательных характеристик, среди которых:

Низкая растворимость озона в воде;

Повышенная токсичность и взрывоопасность озона;

Высокий риск образования высокотоксичных побочных продуктов.

Дезинфекция стоков с использованием прочих веществ

Помимо вышеперечисленных, для биологической очистки сточных вод применяются также и другие химические вещества, такие как перманганат калия, более известный как обычная марганцовка, эффективно уничтожающий болезнетворные микробы и вирусы, но довольно быстро вступающий в реакцию со многими другими веществами, значительно снижая свое обеззараживающее действие.

Кроме того, при обеззараживании сточных вод довольно успешно применяется пероксид водорода, действие которого не сопровождается образованием токсичных соединений, что позволяет использовать его, не нанося вреда экологической обстановке.

Недостатком данного реагента является высокая стоимость обеззараживания, поскольку для эффективности очистки стоков концентрация пероксида водорода должна быть довольно высокой.

Ионы серебра и меди также обладают хорошими дезинфицирующими свойствами, очистка сточных вод с их применением является довольно эффективным, но и довольно дорогостоящим мероприятием.

Дезинфекция стоков с применением ультрафиолетового излучения

Помимо вышеперечисленных химических методов обеззараживания сточных вод довольно успешно применяется физический метод дезинфекции, основанный на воздействии лучами ультрафиолета.

К преимуществам применения ультрафиолета для обеззараживания воды можно отнести:

Губительное воздействие на грибковые споры, болезнетворные бактерии и вирусы;

Фотохимические реакции происходят непосредственно в клетках микроорганизмов, что позволяет избежать снижения качества обрабатываемой воды при обеззараживании;

Под действием ультрафиолетового излучения не происходит образование токсических соединений, оказывающих отрицательное воздействие на флору и фауну водоемов;

Успешная дезинфекция сточных вод происходит даже при небольшом периоде обработки ультрафиолетовыми лучами даже для проточной воды;

Довольно низкая стоимость процедуры, обходящейся значительно дешевле дезинфекции с использованием озонирования или хлорирования;

Небольшие размеры установки ультрафиолетового излучения, позволяющие использовать данный способ в условиях ограниченного пространства, а также отсутствии необходимости в организации хранения вредных и опасных веществ.

Современные установки УФ-излучения обеспечивают высокое качество дезинфекции сточных вод благодаря возможности регулировки интенсивности излучения.

Специальные датчики анализируют поступающую на обеззараживание воду и автоматически выполняют настройку установки на нужный режим работы.

Подводя итог всему сказанному, следует отметить, что химические методы обеззараживания сточных вод менее эффективны, чем физические, в плане воздействия на экологию и финансовых затрат, но необходимо также

учитывать, что микроорганизмы со временем способны выработать иммунитет к воздействию различных методов дезинфекции.

Научные исследования показали, что в течение последних двадцати лет сопротивление вирусов и бактерий действию хлора выросло в шесть раз, а сопротивлению действия УФ-излучения – в четыре раза, в связи с чем рекомендуется использовать при обеззараживании сточных вод комбинации различных воздействий, например, совмещать ультрафиолетовое облучение с обработкой ультразвуковыми волнами, либо применять параллельно с физическими также и химические способы дезин-

К преимуществам применения ультрафиолета для обеззараживания воды можно отнести:

Губительное воздействие на грибковые споры, болезнетворные бактерии и вирусы;

Фотохимические реакции происходят непосредственно в клетках микроорганизмов, что позволяет избежать снижения качества обрабатываемой воды при обеззараживании;

Под действием ультрафиолетового излучения не происходит образование токсических соединений, оказывающих отрицательное воздействие на флору и фауну водоемов;

Успешная дезинфекция сточных вод происходит даже при небольшом периоде обработки ультрафиолетовыми лучами даже для проточной воды;

Довольно низкая стоимость процедуры, обходящейся значительно дешевле дезинфекции с использованием озонирования или хлорирования;

Небольшие размеры установки ультрафиолетового излучения, позволяющие использовать данный способ в условиях ограниченного пространства, а также отсутствии необходимости в организации хранения вредных и опасных веществ.

В последнее время большое внимание уделяется синтезу ионитов в связи с расширением областей их практического применения в качестве

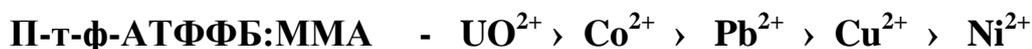
сорбентов для очистки промышленных вод, в гидрометаллургии цветных и редких металлов и т.д. Известно, что синтез большинства ионообменных материалов осуществляется в основном химическим превращением полимеров и сополимеров, но этот метод отличается многостадийностью и сложностью проведения процесса, часто сопровождаемого побочными реакциями. Кроме того, конечные продукты обладают низкой химической, термической устойчивостью, селективностью и т.д. Указанные выше недостатки ограничивают сферы применения ионообменников на практике [192].

В этом аспекте актуальным является поиск наиболее простых методов синтеза ионитов с хорошими физико-химическими, термическими свойствами, сорбционной способностью к ионам таких металлов, как медь, кобальт, никель, уран и др. Поэтому представляло интерес исследование сорбционных свойств продуктов, полученных при сополимеризации пара-трисфосфат-аллилтрифенилфосфонийбромида с акрилонитрилом и метилметакрилатом.

Синтезированные сополимеризацией пара-трис-фосфат-аллилтрифенилфосфонийбромида с акрилонитрилом и метилметакрилатом высокомолекулярные продукты после обработки 5%-ным водным раствором щелочи для перевода в ОН-форму представляют собой ионообменные смолы, обладающие высокой обменной емкостью и комплексом ценных свойств.

Исследованы селективные свойства синтезированных ионитов на основе пара-трисфосфат-аллилтрифенилфосфонийбромида с акрилонитрилом и метилметакрилатом к двухвалентным ионам в водных растворах азотной кислоты. Предварительными опытами по сорбции в статистических условиях была установлена сорбционная способность ионитов к двухвалентным ионам металлов в 0,8н азотной кислоте и имеют сродство к двухвалентным ионам уранила, никеля, кобальта, меди, свинца, при этом во всех случаях уранил сорбировался заметно сильнее других

ионов. Экспериментально установлено, что, как и в случае [193], сорбция двухвалентных ионов резко падает с увеличением концентрации кислоты в исходном растворе. Ряд селективности двухвалентных ионов для синтезированных ионитов имеет вид:



Как видно, иониты обладают ярко выраженным сродством к иону уранила, которое объясняется тем, что ионы UO^{2+} сорбируются за счет образования устойчивых комплексов в результате взаимодействия неподеленной пары электронов фосфорильного кислорода с сорбируемыми ионами металлов.

Для качественной оценки кинетики сорбции уранил-ионов синтезированными ионитами определяли коэффициенты внутренней диффузии сорбируемых ионов ионитами различной структуры. Предварительными опытами было установлено, что диффузия внутри гранулы сорбента является лимитирующей (табл.3.11).

Таблица 3.11.

Некоторые химические характеристики сорбции ионитами различной структуры.

Ионит	Функциональная группа	$K_{\text{наб.}}$	τ ,сек	СОЕ по UO^{2+} , мг экв/г	F Степень заполнения сорбента ионом	D, $\text{см}^2/\text{сек}$
МЧФС: АН	CN, P ⁺ , PO(OH) ₂	1,8	1800	1,17	0,48	$7,6 \cdot 10^{-9}$
МЧФС: ММА	CO, OCH ₃ , P ⁺ , PO(OH) ₂	2,7	600	2,55	0,64	$7,1 \cdot 10^{-8}$

Значения D для ионитов на основе МЧФС:АН и МЧФС:ММА сопоставимы, что означает приблизительно одинаковую проницаемость исследуемых сорбентов, которая на 1-2 порядка выше, чем у ионитов, содержащих ДВБ [194]. Коэффициент диффузии уранил-иона в гранулах

ионитов возрастает, очевидно, за счет более высокой набухаемости, обусловленной наличием ионообменных групп.

Дополнительные сведения о взаимодействии системы сорбент-сорбат может дать исследование процесса десорбции уранила. Известно, что координационная связь разрушается растворами кислот [194]. Для извлечения сорбированного уранил-иона использовали 0,1 и 0,01 н. растворы HNO_3 . По результатам потенциометрического титрования 0,01 н. раствором NaOH установлено, что в области $\text{pH}=6,0$ наблюдается влияние опалесценции, обусловленное образованием диураната натрия. Десорбцией урана из ионитов при 293К извлекается около 45% сорбированного иона. При повышении температуры до 313К удается десорбировать не более 30% уранила. При использовании в качестве десорбента 0,1 н. HNO_3 элювируется 16% уранила, что, по-видимому, связано с плохой диссоциацией UO^{2+} в концентрированных кислотных растворах.

Состав и прочность полимерных комплексов определяли методом потенциометрического титрования ионита в отсутствие и при наличии металла комплексообразователя [195]. Для расчета констант устойчивости комплексных соединений, образующихся при сорбции металла, определяли константы диссоциации ионогенных групп сорбента по модифицированному уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$\text{pH}=\text{pK}_\alpha+m \lg-\alpha/\alpha \quad (3.13)$$

$$\text{или} \quad \text{pH}=\text{pK}_\alpha+m \lg[\text{A}]/[\text{A}^+] \quad (3.14)$$

где pK_α - отрицательный логарифм константы диссоциации функциональных групп сополимера, m -эмпирический коэффициент, учитывающий межзвеньевой взаимодействие полимерной цепи, α - степень протонирования функциональных групп сополимера, $[\text{A}^+]$ - концентрация ионизированных групп, $[\text{A}]$ - концентрация активных групп.

Зная концентрацию $[\text{A}^+]$, рассчитывали концентрацию свободных групп $[\text{A}]$:

$$\text{p} [\text{A}]= \text{pK}_\alpha-\text{pH}/ m-\lg[\text{A}^+] \quad (3.15)$$

Функцию образования Бьеррума определяли по формуле:

$$n = \frac{[A^{+}_{\text{комл}}]}{C_{\text{Me}}} \quad (3.16)$$

где C_{Me} – исходная концентрация ионов металла.

Установлено, что чем выше заряд и меньше радиус донорного атома, тем прочнее соответствующий комплекс. Насыщение координационных вакансии иона металла электронодонорными группами макромолекул зависит от их природы, строения, концентрации, конформации и природы «соседа». Прочность комплексов металлов с синтезированными ионитами, рассчитанная по Бьерруму, находится в полном соответствии с литературными данными о прочности указанных металлов [194].

Полученные ионообменные смолы подверглись физико-химическим и механическим испытаниям. Для оценки эффективности синтезированных нами ионитов на основе пара-трисфосфат-аллилтрифенилфосфоний-бромиде с акрилонитрилом и метилметакрилатом его сорбционные свойства сравнивали с аналогичными свойствами других ионитов (табл.3.12).

Таблица 3.12.

Основные физико-химические характеристики ионитов.

Ионит на основе	Выход, %	Содержание Br по 0,1 AgNO ₃	Насыпной вес, г/Ма	Удельный объем набухшего ионита в OH-форме, мл/г	СОЕ (мг-экв/г)			Механическая прочность, %
					Cu из раствора (5г/л) CuSO ₄	Co из раствора (5г/л) CoSO ₄	Ni из раствора (5г/л) NiSO ₄	
П-т-ф-АТФФ Б+АН	94,2	9,4	0,19	2,12	4,0	3,5	2,8	94,0
П-т-ф-АТФФ Б+ММ А	95,0	8,9	0,22	2,3	4,4	3,5	3,4	96,0

AB-17	92,0	11,4	0,18	2,0	1,8	2,0	2,0	92,0
AB-18	82,0	13,4	0,17	1,8	1,6	-	-	92,5

Как видно из таблицы 3.12, синтезированные иониты обладают более высокими сорбционными свойствами, чем иониты – АВ-17 и АВ-18.

Огромный интерес представляют исследования кинетики сорбции меди, никеля, кобальта, синтезированными ионитами на основе пара-трис-фосфат-аллилтрифенилфосфонийбромида с акрилонитрилом и метилметакрилатом из 0,1н сернистых растворов этих металлов. Как показали проведенные исследования, наибольшей сорбируемостью обладает ион меди. Синтезированные иониты хорошо сорбируют ионы переходных металлов и могут найти применение при сорбции ионов металлов из растворов. Исследованные ионы по степени сорбции ионитами можно расположить в следующий ряд: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Известно [194], что смолы, сочетающие функциональные фосфат- и карбоксильные группы, имеют сродство к ионам меди. Этим, видимо, объясняется высокая сорбционная способность ионитов к ионам меди.

Была исследована термическая и механическая устойчивость синтезированных ионообменных смол. Химическую стойкость определили по изменению обменной емкости, относительной потери механической прочности и набухаемости после обработки 5н растворами NaOH H₂SO₄, СОЕ несколько увеличивалась, а в случае 5н NaOH уменьшается. Это можно объяснить растворением содержащихся в ионитах низкомолекулярных фракции и частичным набуханием и растворением ионитов. Следовательно, иониты – кислотостойкие.

Одно из основных свойств ионитов – термическая устойчивость, позволяющая заранее определить области использования ионообменников и условия их эксплуатации при повышенных температурах. Термические свойства синтезированных ионитов исследовали методом дифференциально-термического анализа (рис.3.32) [195].

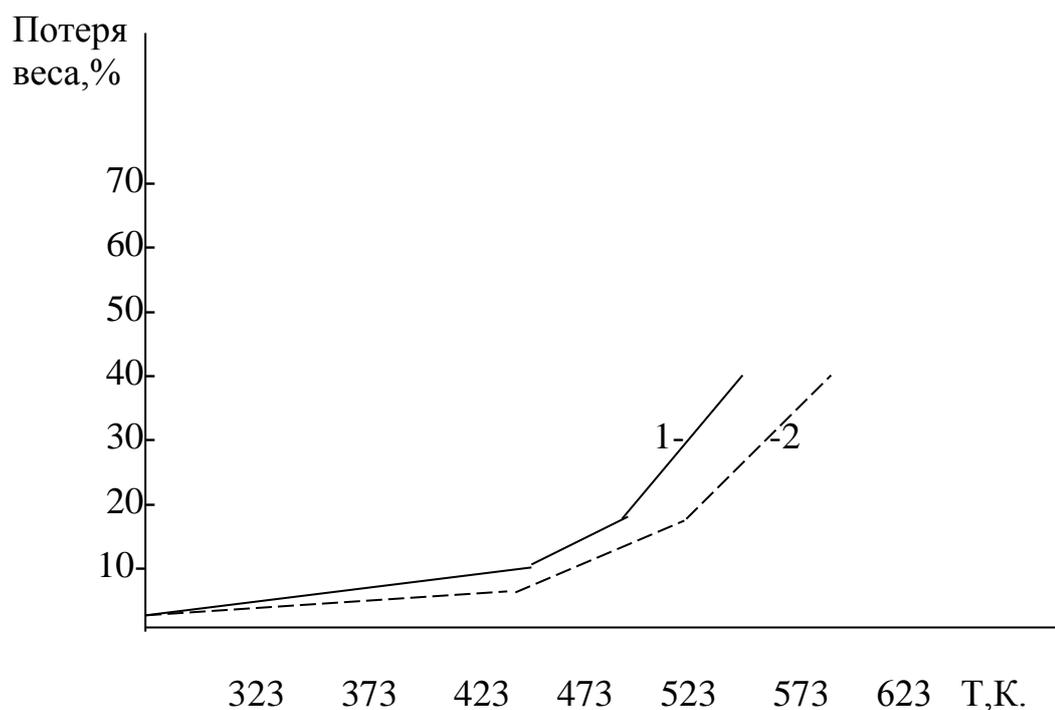


Рис.6. Изменение веса ионита на основе сополимера п-тф-АТФФБ:ММА (1) и ионита на основе сополимера п-тф-АТФФБ:АН (2) в зависимости от температуры.

При температурах порядка 450К на испытуемом отрезке существенных изменений не происходят. При термообработке и в изотермических условиях при 473К потери в массе составляют 10% от первоначальной. Согласно термограмме, синтезированные иониты в течение значительного времени могут выдерживать относительно высокие температуры с наименьшими потерями в массе.

Таким образом, иониты, полученные сополимеризацией пара-трис-фосфат-аллилтрифенилфосфонийбромида с акрилонитрилом и метилметакрилатом, являются эффективными ионитами и обладают высокими сорбционными свойствами, отличаются повышенными термической и химической устойчивостью, что видимо, обусловлено разветвленной структурой ионитов, а также наличием фосфат- и карбоксильных, аллильных, а также ионогенных групп в сополимерах.

В результате проведения исследований процессов сополимеризации

четвертичной фосфониевой соли с ММА, 2М-5ВП и малеиновым ангидридом установлено, что основополагающим фактором протекания этих реакции является донорно-акцепторное взаимодействие.

Идея ноосферы, ответственности человека за судьбу биосферы, а, следовательно, и за будущее человечества, сформулированная русским ученым В. И. Вернадским, родилась в качестве альтернативы воззрению на мир как на безграничную кладовую ресурсов.

Сегодня нет острой необходимости доказывать, что принцип потребительства, точнее, условия природно-материальной жизни общества, послужившие его основанием, по существу уже исчерпаны. Изменения в биосфере, являющиеся результатом активной человеческой деятельности в нынешнем столетии (повышение температуры поверхности Земли, глобальное загрязнение воды, воздуха и почвы, опустынивание планеты, загрязнение Мирового океана, разрушение озонового слоя), известны сейчас каждому человеку. Поэтому современные концепции природопользования должны базироваться на принципах гармоничной оптимизаций условий взаимодействия человека с природой [92].

Учение о ноосфере включает в себя в качестве необходимого компонента вопросы безопасности жизнедеятельности. Соответственно этому нами рассмотрены взаимодействия человека с компонентами окружающей среды, в частности с гидросферой.

Качество окружающей среды и анализ потенциальных возможностей ее основных экологических составляющих предлагают четкую организацию мониторинга системы наблюдений и контроля за ее состоянием. При этом токсикологические аспекты всестороннего анализа окружающей среды в условиях современного экологического кризиса приобретают особую значимость.

Вода составляет значительную часть живых существ: в теле человека – по весу 60%, а в растительном организме достигает 95%. На круговорот воды на поверхности Земли затрачивается около трети всей поступающей на

Землю солнечной энергии. Испарение с водных пространств создает атмосферную влагу. Влага конденсируется в форме облаков, охлаждение облаков вызывает осадки в виде дождя и снега; осадки поглощаются почвой или стекают в моря и океаны [93].

Для человечества важны фазы круговорота в пределах экосистем. Здесь происходят четыре процесса:

- перехват. Растительность перехватывает часть выпадающей в осадках воды до того, как она достигает почвы. Перехваченная вода испаряется в атмосферу. Величина перехвата в умеренных широтах может достигать 25% общей суммы осадков, это – физическое испарение;
- транспирация – биологическое испарение воды растениями, но не дождевая вода, а вода, заключенная в растении, т. е. экосистемная. Растения, потребляя около 40% общего количества осадков, играют главную роль в круговороте воды;
- инфильтрация – просачивание воды в почву. При этом часть инфильтрованной воды задерживается в почве тем сильнее, чем значительнее в ней коллоидальный комплекс, соответствующий накоплению в почве перегноя;
- сток. В этой фазе круговорота избыток выпавшей с осадками воды стекает в моря и океаны.

Отличие циклов углерода и азота от круговорота воды состоит в том, что в экосистемах два названных элемента накапливаются и связываются, а вода проходит через экосистемы почти без потерь. Биосфера ежегодно использует на формирование биомассы 1% воды, выпавшей в виде осадков [94].

Роль воды во всех жизненных процессах общепризнано. Без воды человек может жить не более 8 суток, за год он потребляет около 1 т воды. Растения содержат 90% воды. Сельское хозяйство является основным потребителем пресной воды. Вода идет на мелиорацию, обслуживание животноводческих комплексов. Так, необходимо воды для выращивания 1 т

пшеницы – 1500 т., 1 т риса– 7000 т., 1 т хлопка– 10 000 т.

Вода необходима практически всем отраслям промышленности. Так, требуется воды на производство 1 т чугуна–50–150 т., 1 т пластмасс– 500–1000 т., 1 т цемента – 4500 т., 1 т бумаги – 100 000 т. На электростанциях мощностью 300 тыс. кВт расход воды составляет 300 млн т/год [95].

Указанные производства требуют только пресную воду. Расчеты показывают, что количество пресной воды составляет всего 2,5% всей воды на планете; 85% – морская вода, содержащая до 35 г/л солей. Запасы пресной воды распределены крайне неравномерно: 72,2% – льды; 22,4% – грунтовые воды; 0,35% – атмосфера; 5,05% – устойчивый сток рек и вода озер. На долю воды, которую мы можем использовать, приходится всего 10⁻²% всей пресной воды на Земле.

Хозяйственная деятельность человека привела к заметному сокращению количества воды в водоемах суши: мелеют водоемы, исчезают малые реки, высыхают колодцы, снижается уровень грунтовых вод. Сокращение уровня грунтовых вод уменьшает урожайность окрестных хозяйств.

Водоемы (в частности, пруды) представляют собой сложную экологическую систему, которая создавалась в течение длительного времени. В них непрерывно протекает процесс изменения состава примесей, приближающийся к состоянию равновесия. Значительные отклонения от состояния равновесия могут привести к гибели популяций водных организмов, т. е. к невозможности возврата к состоянию равновесия, а это приводит к гибели экосистемы. Процессы, связанные с возвращением экосистемы к первоначальному состоянию, называются процессами самоочищения [96]. К важнейшим из них относятся:

- осаждение грубодисперсных и коагуляция коллоидных примесей;
- окисление (минерализация) органических примесей;
- окисление минеральных примесей кислородом;
- нейтрализация кислот и оснований за счет буферной емкости воды водоема;

- гидролиз солей тяжелых металлов, приводящий к образованию малорастворимых гидроксидов и выделению их из раствора и др.

Основные характеристики сточных вод, влияющие на состояние водоемов: температура, минералогический состав примесей, содержание кислорода, мл, рН (водородный показатель), концентрация вредных примесей. Особенно большое значение для самоочищения водоемов имеет кислородный режим. Условия спуска сточных вод в водоемы регламентируются «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» [97]. Сточные воды характеризуются следующими признаками:

- мутность воды – определяется с помощью мутномера: исследуемую воду сравнивают с эталонным раствором, который приготовлен из каолина (или из инфузорной земли) на дистиллированной воде, выражается в мг/л;
- цветность воды – определяется сравнением интенсивности окраски испытуемой воды со стандартной шкалой. Выражается в градусах цветности. В качестве стандартного раствора применяют раствор солей кобальта;
- сухой остаток – масса солей и веществ, которые остаются после выпаривания воды (мг/л);
- кислотность – измеряется в единицах рН. Природная вода обычно имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$);

жесткость – зависит от содержания солей Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Вода – ценнейший природный ресурс. Огромное значение вода имеет в промышленном производстве. Но дефицит чистой пресной воды заставляет искать разнообразные средства для решения этой проблемы. В настоящее время защита окружающей среды от масло- и нефтесодержащих сточных вод – одна из главных задач.

К маслосодержащим сточным водам относят отработанные в производстве воды, имеющие в своем составе в качестве загрязняющих веществ нефть, масла, жиры и их производные. Таким образом, под

«маслами» подразумевают нерастворимые или малорастворимые в воде жидкие углеводороды сырой нефти, смол, растительных и минеральных масел, животных жиров, легких и тяжелых топлив (мазута, бензина, керосина, газойля), а также их смесей. В сточных водах они могут находиться в пленочном, капельном, коллоидном, эмульгированном и растворенном состояниях [98].

Поскольку основной особенностью масло-и нефтесодержащих сточных вод различных предприятий является образование эмульсионных стоков, технология очистки этих стоков должна обеспечить полное разрушение устойчивой структуры эмульсии и последующим отделением масляной фазы от водной среды. Поэтому вопросы доступной и качественной очистки сточных вод металлургических заводов от масел и нефтепродуктов – одно из приоритетных направлений охраны окружающей среды.

Главной целью исследования стали получение и использование нового сорбента-реагента, а также разработка способа разрушения устойчивых нефтяных эмульсионных стоков [99].

Очистка сточных вод от нефтесодержащих примесей в зависимости от их состава и концентрации производится механическими, физико-химическими, химическими и биологическими способами с последующей доочисткой воды.

Сточные воды нефтеперерабатывающих предприятий, как и сточные воды многих химических производств, представляют собой концентрированные и среднеконцентрированные эмульсии или суспензии, содержащие мелкодисперсные частицы размером 0,1-10 мкм, и более, а также коллоидные частицы размером 0,1-0,1 мкм. Применяемые методы механической очистки сточных вод позволяют обычно выделять частицы крупные 10-15 мкм. Для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих производств от мелкодисперсных и коллоидных частиц используют методы коагуляции и флокуляции, обуславливающие слипание частиц с образованием крупных агрегатов, которые легко удаляются из воды механическими методами.

Сточные воды нефтеперерабатывающих предприятий бывают, загрязнены твердыми частицами (песок, глина, волоски мездра и др.) или жидкими частицами (жиры). Поверхность этих частиц может быть гидрофобна или гидрофильна, может иметь значительную шероховатость или быть сравнительно гладкой. Присутствующие обычно в сточных водах органические вещества, электролиты, поверхностно – активные вещества существенно влияют на устойчивость дисперсных систем, а также на процессы их коагуляции [100].

В связи с большими затратами реагентов ограниченности материально-сырьевых ресурсов в ряде стран в качестве коагулянтов используются отходы металлургических заводов, травильных цехов, применение термических регенерированных осадков с целью их повторного использования.

В поисках реагентов для регулирования свойств разрабатываемого реагента на основе отходов, в сложных условиях водоочистки большое значение имеет знание закономерностей в изменении растворимости, соле- и термостойкости полимерных веществ, применяемых в качестве структурообразователей или понизителей вязкости. Общеизвестно, что в направленном синтезе полимерных веществ, пригодных для регулирования свойств реагентов необходимо принимать во внимание накопление в макромолекуле полимера и группировок атомов (функциональных групп) с высокой степенью полярности, оцениваемой величиной и направлением дипольного момента. Это может быть достигнуто полимераналогичными превращениями, приводящими к накоплению в макромолекуле веществ карбоксильных, гидроксильных групп и других полярных заместителей.

Стабилизирующая способность полимерных веществ зависит, в основном, от молекулярного веса, прочности связей между отдельными атомами и их группами.

Помимо этого, обычно объем образующегося осадка при коагулировании сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий

составляет 3-6% от сточных вод. Наибольшее количество осадка получается при использовании $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$. Для уменьшения объема осадка в некоторых случаях используются окислители; H_2O_2 , Cl_2 , NaClO .

В последнее время в ряде зарубежных стран получил распространение способ очистки сточных вод фосфорной кислотой и последующей нейтрализацией известью до pH 6,6-8,5. При этом качество очищенной воды получается высоким, пригодным для повторного использования.

Одним из основных задач очистки стоков нефтяной промышленности является достижение 100%-го удаления ПАВ из сточной воды. Общеизвестно, что ПАВ приводит к сильному пенообразованию при биологической очистке сточных вод в аэротенках и способствует выносу с пеной активного ила.

Простым в аппаратурном оформлении и наиболее эффективными являются адсорбционный и реагентный методы по сравнению с другими [101].

В последнее время для очистки сточных вод все большее применение находят глинистые породы. Использование глинистых пород в качестве сорбентов-реагентов обусловлено достаточно высокой сорбционной емкостью, их избирательностью, катионо-обменными свойствами некоторых из них, а главное сравнительно низкой стоимостью и доступностью (как местного материала).

Нами в качестве такого сорбента-реагента предлагается использовать термически модифицированную в вакууме каолином фосфогипс отход ОАО «Махам-Аммофос».

Химический состав исходной нового реагента, определенный с помощью электронно-микроскопического анализа с энергодисперсионным спектром, представлен в табл. 1.

Для увеличения пористости и удельной поверхности исходной глины проводили термолиз при температуре 600°C . Физико-химические свойства исходной глины (ИРГ) и полученного сорбента-реагента (ТРГ_{600}) даны в

табл. 2.

Таблица 1.

Химический состав глины (оксидный)

Вещество	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	FeO	TiO ₂	MnO	Fe ₃ O ₃	CuO
Сод., % масс.	0,72	1,98	16,43	63,90	2,90	1,29	1,33	0,47	10,24	0,74

Процесс очистки осуществляли на модельных системах в статических и динамических условиях. В статических условиях определяли оптимальное количество сорбента-реагента и время, необходимое для очистки стоков от нефтепродуктов. Для изучения процесса сорбции в динамических условиях собирали установку – двухслойный фильтр, содержащий в качестве загрузки наш ТРГ₆₀₀ и SiO₂. В лабораторных условиях была подобрана оптимальная высота загрузки и оптимальное соотношение массы загрузки – 1:1. На основе проведенных исследований мы полагаем, что при переходе реагента из раствора в фазу шлам их гидратные оболочки в значительной степени разрушаются. Поскольку этот процесс связан с затратой энергии, реагент преимущественно поглощает примесей масла с низкими значениями энергии гидратации. Таким образом, предположение, что разрушение гидратных оболочек масел происходит под действием углеводородной матрицы реагента, а не в результате электростатического взаимодействия между фиксированными группами и маслом. Однако, что если бы это было так, то селективность зависела бы, прежде всего от соотношения углеводородной матрицы и масла в воде, а не от среднего количества воды в расчете на одну группу реагента.

Применение сорбента ТРГ₆₀₀ при очистке концентрированных сточных вод снижает начальную концентрацию нефтепродуктов до значений, не превышающих предельно-допустимые для воды, используемой в оборотной

системе (15–20 мг/л). Поэтому можно 60% очищенной сточной воды использовать в качестве оборотной.

Таблица 2

Физико-химические свойства глины

Продукт	Цвет	pH	Плотность, кг/м ³	Насыпной объем, м ³ /кг	Размер частиц, мм	Удельная поверхность, м ² /г
ИРГ	Коричневый	7,2	1208	745	0,05-0,22	200,53
ТРГ ₆₀₀	черный	5,4	1094	690	0,05-0,4	1980,42

Образующийся после очистки сточных вод нефтешлам рекомендуется использовать в качестве вспучивающего агента при производстве керамзитового гравия взамен дорогостоящего дизельного топлива.

Значительным преимуществом разработки является, то, что нефтешлам одновременно играет роль ускорителя процесса очистки, снижающий бактериальное и химическое загрязнение почвы, воды и воздуха, то есть устраняют экологическую опасность продуктов, применяемых в качестве источника первичной энергии.

Нефтешлам, также можно сжигать в двигателях внутреннего сгорания для производства электрической энергии и в котлах для производства тепловой энергии. Аэробное превращение органического сырья (компостирование) происходит на воздухе, освобождающееся при этом тепло можно использовать в тепловых насосах или как низкотемпературное тепло.

Таким образом, практическое применение разработанного нами нового реагента позволит решить многие экологические проблемы нефтегазовой отрасли.

Заключение

В реках и других водоемах происходит естественный процесс самоочищения воды. Однако он протекает медленно. Пока промышленно-бытовые сбросы были невелики, реки сами справлялись с ними. В наш индустриальный век в связи с резким увеличением отходов водоемы уже не справляются со столь значительным загрязнением. Возникла необходимость обезвреживать, очищать сточные воды и утилизировать их.

В данной монографии был рассмотрен процесс ионообменной очистки сточных вод. Ионообменная очистка сточных вод позволяет извлекать и утилизировать следующие загрязняющие вещества: тяжелые цветные металлы (медь, никель, цинк, свинец, кадмий и др.), хром, ПАВ, цианистые соединения и радиоактивные вещества. При этом достигается высокая степень очистки сточной воды (до уровня ПДК), а также обеспечивается возможность ее повторного использования в технологических процессах или в системах оборотного водоснабжения.

Систематическими исследованиями взаимодействия мономерной четвертичной фосфониевой соли, полученной на основе трифенилфосфина и аллилхлорида с дивинилбензолом, разработаны основные принципы синтеза бинарных сополимеров, а также тройных сополимеров на основе четвертичной соли, дивинилбензола и акрилонитрила. Определены константы сополимеризации и кинетические параметры процесса.

Установлена зависимость скорости сополимеризации от соотношения сомономеров. На основании данных элементного анализа, ИК- и ПМР спектроскопии на ИВМ выведены зависимости состава сополимера, вероятности образования диад и триад и свойств образующихся сополимеров, вычислены константы сополимеризации, рассчитаны интегральные кривые

распределения по методу Лоури-Мейера, которые показали, что процесс сополимеризации протекает по «концевой модели».

Проведением реакции фосфорилирования катализаторами Фриделя-Крафтса бинарных и тройных сополимеров, а также отхода масложировой промышленности - госсиполовой смолы, показаны возможности получения фосфорнокислых катионитов. Изучены кинетические закономерности процесса фосфорилирования и различные факторы, обуславливающие кинетические параметры. На основании комплексного исследования реакции фосфорилирования и свойств полученных катионитов, предложена технология их синтеза и применения.

Список использованной литературы

1. Хадсон Р. Структура и механизм реакции фосфорорганический соединений. Перевод с англ. под редакцией В.М.Потапова. М.: Мир.1967. – с.211.
2. Общая органическая химия. Пер.с англ. под редакцией Н.К.Кочеткова. В 4-х т.-М.: Химия, 1983.Т.4.,-с.318.
- 3.Рузиев Р.Особенности полимеризации четвертичных солей N,N-диалкиламиноэтилметакрилатов. Автореф. ... канд. хим. наук. -Ташкент: ТашПИ, 1981.- с.22.
- 4.Тилляев А.Д. Особенности полимеризации β -хлорэтилметакрилата и некоторых его производных. Автореф ... канд. хим. наук.- Ташкент: ТашПИ, 1983. -с.22.
- 5.Максумова А.С. Особенности полимеризации и сополимеризации некоторых четвертичных солей N,N-диметиламиноэтилметакрилатов. Автореф ... канд. хим. наук.- Ташкент: ТашПИ, 1985. -с.22.
6. Kabanov V.A., Aliev K.V, Azmamedov N.G., Stolonogova V.G., Anionic polymerisation of amin, and arsine propargyl halide quarternary salts./,Prep.Int. Symp. Macromol. Helsinki., 1972. Vol.1.Sec.1.-s.12.
- 7.Закиров К.К. Особенности полимеризации пропаргилгалогенидов с различными аминами. Автореф ... канд. хим. наук.- Ташкент: ТашПИ, 1999. - с.22.
- 8.Закиров К.К, Джалилов А.Т.,Тилляев А.Д. Особенности спонтанной полимеризации пропаргилбромида с различными аминами. //Высокомолек. соед.-1995.-№8 (Б).-с.332-333
- 9.Абдумавлянова М.К. и др. Синтез и исследование электрофизических свойств полимеров на основе пропаргилбромида. Тез.докл. науч.конф. преподавателей и аспирантов ТашХТИ, 17-19 мая.1997. Ташкент,1997.- с.46-

47.

10. Абдумавлянова М.К., Тилляев А.Д., Джалилов А.Т. Исследование реакции взаимодействия пропаргилбромида с пиперидином. // Известия ВУЗов, серия химическая. - 1993. - №7. - с.42-44.

11. Абдумавлянова М.К., Тилляев А.Д. Исследование спонтанной полимеризации пропаргилбромида с различными аминами. // Журн. Докл. АН Рузб. - 1994. - №2. - с.34-35.

12. Абдумавлянова М.К. Разработка и исследование свойств полимеров на основе пропаргилбромида. Автореф ... канд. хим. наук. - Ташкент: ТашХТИ, 1999. - с.22.

13. Аскарлов М.А., Джалилов А.Т. Синтез ионогенных полимеров. - Т.: «Фан», 1978. - с.165.

14. Аскарлов М.А., Джалилов А.Т., Муминов К.М. Исследование процесса взаимодействия винилбензилхлорида с пиридином. // Высокомолек. соедин. - 1973. - №19 (Б). - с.592-594.

15. Сабиров Б.Т. Особенности гомо-и сополимеризации четвертичных солей этил-2-N-диметил-N-нафтил-метиламмонийхлоридметакрилата и N-нафтил-β-метил-5-винилпиридинийхлорида. Автореф ... канд. хим. наук. - Алма-Ата: КазГУ, 1987. - с.22.

16. Gillis R. Cationic polymer salts of (ammonium and phosphonium) prepared from them. // J. Notre Dame - 1992. - №1, - s.503-505.

17. Pellon I., Valan K.I. Sintese and polymerization of phosphine halide quarternary salts. // J. Chem. Ind. - 1963. - №32. - s.1358-1361.

18. Rabinovith R., Marcus R and Pellon I. Polymerisation of phosphine halide quarternary salts // J. Polym. Sci. - 1964. - №2 (A). - s.1233-1235.

19. Bell G. A New Process for performance Coating by Spontaneous Polymerization. // Europolymer Congress. Eindhoven University of Technology July 15-20, 2001j. The Netherlands, 2001. - p. 1327-1329.

20. ZweirzaK A. Cyclic organophosphorus compounds. // Canad. J. Chem. - 1967. - №5. - s.2501-2503.

1. *Journal of Polymer Science* - 1969. - No. 3. - p. 624-626.

34. Ranogajec F. Polymerisation zwitter-ionic delmetacrilotrile con triethylphosphine. // "Nuovo Chim." - 1973. - No. 3. - p. 73-76. (in Italian).

35. *Journal of Polymer Science* - 1969. - No. 5. - p. 125-127.

36. Hofmann H, Diehr H. J. Die Phosphoniumsalz – Bildung zweiter Art. // *Angew. Chem.* - 1964. - No. 23. - p. 944-953.

37. Ерастов О.А. Никонов Г.Н. Функциональнозамещенные фосфины и их производные. – М: Химия. 1996. - с.326.

38. Серикбаева С.М., Менглигазиев Е.Ж. Изучение реакции третичных аминов с эпихлоргидрином. // *Известия АН КазССР. серия хим.* – 1973. - No. 5. - с.84-85.

39. Розенберг Б.А. Кинетика и механизм отверждения эпоксидных олигомеров. // *Журн. Композиционные материалы.* - 1985. - No. 2. - с.39-59.

40. Патент США №3224990. Получение водорастворимых катионотверждающихся смол реакцией полиамида с эпихлоргидрином и аммиаком. 1965.

41. Ергожин Е.Е., Рафиков С.Р., Иманбеков К., Менглигазиев Е.Ж. Олигомеры на основе эпихлоргидрина и пиридинкарбоновых кислот, обладающие катионно- и анионнообменными свойствами. // *Высокомолек.соед.* – 1984. - No. 5 (A). - с.989-1001.

42. Тевлина А.С., Колесников Г.С. Способ получения водорастворимых полиэлектролитов. А.С. СССР - №319611. - 1970. - БИ №33. - с.79.

43. Валуева А.И. и др. Влияние химического строения некоторых непредельных эфиров на их способность к полимеризации. // *Высокомолек.соед.* - 1960. - No. 20 (A). - с.802-805.

44. Сидельковская Ф.П.. Непредельные эфиры оксиэтиллактомов. // *Журн. Химия гетероциклич.соедин.* – 1965. - No. 3. - с.360-361.

45.Топчиев Д.А. Радиальная полимеризация ионогенных мономеров: Дисс. ... докт. хим.наук.-М.:ИНХС, 1973. - с.333.

46.Гилляев А.Д., Джалилов А.Т. Особенности полимеризации хлорэтил метакрилата и его производных.// Узб.хим. журнал.-1983.- №3.- с.22-23.

47.Longi P. Polymerisation N-aminoetylen.//Chem.Industr.-1964.-№3.-p.156-159.

48.Логинова Н.Н.,Гавурина И.С.и др. Исследования процесса сополимеризации хлористоводородной соли ДЭАЭМА// Высокомолек. соед. -1968.-№10 (А). -с.422-425.

49. Мусаев У.Н., Каримов А., Киличев С. Влияние γ -излучения на свойства акриловых пластмасс, применяемых в стоматологии. Тезисы докл.6-Всесоюз. симпозиума “Синтетические полимеры медицинского назначения”. 7-9 октября 1979. -Джержинск, 1979. - с.173.

50. Мусаев У.Н., Киличев С., Каримов А. Кинетика радиационной дополимеризации метилметакрилата в акриловых пластмассах //ДАН УзССР. –1986. -№4. - с.36-37.

51.Рузиев Р., Джалилов А.Т., Топчиев Д.А.,Мартыненко А.И.. Особенности полимеризации четвертичных солей N,N-диалкиламиноэтилакрилатов // Узб.хим.журнал. –1981.-№4.- с.29-32.

52.Каприелова Г.В.,Исследование полимеризации мономерных четвертичных солей N,N-ДМАЭМА с галоидбензилом. Автореф ... канд. хим. наук.- Ташкент: ТашПИ, 1985. -с.22.

53.Максумова А.С., Каприелова Г.В., Топчиев Д.А. Полимеризация и сополимеризация мономерной четвертичной соли N,N- ДМАЭМА с иодистым пропилом // Узб.хим.журнал. –1985.-№4.-с.22-23.

54.Абдураимов Б.М. Полимеризация и сополимеризация мономерных солей N,N- ДМАЭМА с некоторыми эфирами хлоруксусной кислоты. Автореф ... канд. хим. наук.- Ташкент: ТашХТИ, 1992. -с.19.

55.Чихачева С.В., Ставрова С.Д., Медведев С.С. Особенности процесса полимеризации хлорангирида метакриловой кислоты с третичными

аминами // ДАН СССР. –1963.-№11. - с.224-225.

56.Набиев Г.Г. Исследование процесса полимеризации хлорангидрида метакриловой кислоты с галоидбензилами. Автореф ... канд. хим. наук.- Ташкент: ТашХТИ, 1994. -с.21.

57. Sacurata T. Allyl polymerisation. //J.Chem. High polymer. -1954. -№7 - p. 255-257.

58.Alfrey T.J., Harrison J. The Copolymerisation of styrene and allyl-chloride // J.Amer. Chem. Soc. –1946. -№68. - p.299-302.

59.Володина В.И., Тарасов А.И., Спасский С.С. Полимеризация аллиловых мономеров // Успехи химии. –1970. -№2. - с.276-303.

60.Долматов С.А., Полак Л.С. Радиационная полимеризация аллилового спирта и некоторых других аллиловых производных // Нефтехимия. -1963. -№5. - с.683-689.

61.Дакин В.И.,Карпов В.Ф. Исследование методом ЭПР радиолиза некоторых аллиловых мономеров в твердом состоянии // Высокомолек.соед. - 1970. -№5 (А). -с.490-496.

62. Долматов С.А. Радиационная полимеризация аллиловых мономеров. Автореф ... канд. хим. наук.- М.: ИНХС, 1964. -с.130.

63.Bartlett P.D., Nozaki K. Polymerisation of allyl compounds // J. Polym. Sciens. - 1948. -№2, -s.216-218.

64.Wallung O., Pellon J. Organic reaction under High pressure the polymerisation of allyl acetate // J.Amer.Chem.Soc. -1957. - №17, -s.4782-4786.

65 Davson T.,Jindbergs R. Free radical chain transfer to allyl monomers of low polymerisation temperatures // J.Pol.Sciens. –1965.- №2. - s.1806-1809.

66. Mass K.A., Volman D.N. Electron spin resonanse studies of ultra Violet-Ircadiated allylic alcohol in the frozen state treams // J. Faraday Soc. -1964. -№7.- s.1202-1209.

67.Коршак В.В. и др. Сополимеризация некоторых аллиловых мономеров со стиролом // Журн. общ. химии. -1956.-№26. -с.1367-1369.

68.Ñîðîèèì Ì.Ô., Ããðøàíîàà Ý.Ë. Îèèðùðèà ìà ïñíîàà íàíàññøàííûð ïèèýððèèâ èç

c.401-404.

81. Bartlett P.D., Tate P.R. The Polymerisation of allyl compounds. 4. The polymerisation of allyl 1-dr. // J. Polym. Sci. - 1973. - №5, -s.91-95.

82. Sacurata T., Takahachi A. Allyl polymerisation. Polymerisation of Allyl acetate // J. Chem. High polymer. - 1960. - №45. - p. 255-257.

83. Zitt M. Polymerisation of Allyl acetate. // J. Pol. Sci. - 1964. - №42. - p. 255-260.

84. Matyazewski K. Radical displacement as termination reaction in allyl esters polymerisation // Europolymer Congress. Eindhoven Univers. of Technology July 15-20. 2001j. - The Netherlands, 2001. - p. 151.

85. Reed S.F. Polymerisation studies on Allylic compounds acetate // J. Polym. Sci. - 1964. №2. - p. 1355-1363.

86. Долматов С.А., Полак Л.С. Кинетика радиационной аллиловой полимеризации // Кинетика и катализ. - 1965. - №5. - с. 797-842.

87. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. - М.: Химия, 1987. - с. 136.

88. Имото Т., Отсу Т. Виниловая полимеризация // Журн. полим. науки. (на англ. яз.). - 1969. - №2. - с. 38-41.

89. Медведев С.С. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. - М.: Наука. 1968. - с. 217.

90. Зубов В.П., Кабанов В.А. Химия и технология высокомолекулярных соединений. - М.: 1977, - 101. Деп. в ВИНТИ 12.11.77, №145-77.

91. Fisher R.F. Crosslinked polyesters with copolymerisation from allyl glycidyl esters and styrene // J. Appl. Pol. Sci. - 1968. - №3. - p. 1451-1453.

92. Горбунова Н.А., Кербер М.Л. Модификация кристаллизующихся полимеров // Журн. Пластмассы. - 2000. - №9. - с. 7-11.

93. Мусаев У.Н., Мухамедиев М.Г., Икрамова М. Модификация нитроновых волокон // Журн. Пластмассы. - 2004. - №12. - с. 22-23.

94. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. - М.: Химия, 1986. - с. 214.

95. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. Полипропилен (свойства и применение). –М.: Химия, 1974.-с.272.

96. Кербер М.Л. Разработка физико-химических основ эффективных методов получения композиционных материалов. Дис....докт. хим.наук. –М.: МХТИ, 1981.- с.334.

97. Шаов А.Х., Кодзакова Э.Х. Органические производные 5ти валентного фосфора в качестве стабилизатора и модификатора полимерных материалов // Журн.Пластмассы.-2004.- №12.- с.34-36.

98.Крыжановский В.К.,Ржехина Е.К., Абрамова Н.К. Свойства модифицированных разметочных термопластов// Журн.Пластмассы. –2004.- №5.- с.23-24.

99.Зеленецкий А.Н.,Волков В.П.,Бунина Л.О. Особенности механического поведения ПЭНП, модифицированного малеиновым ангидридом в твердом состоянии, и композитов на его основе. //Журн.Пластмассы. –2004.-№7.- с.24-28.

100.Yachin Cohen. All-Thermoplastic Compossite Materials for High Frequency Microwave and Electronic Circuitry. //6-International Symposium on Polymers for Advanced Technologies. Eilat, Israel. 2-6 September 2002j. Israel,2002.-p.67-69.

101.Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.:Химия. 1981.- с.325.

102.Бабамурадов А.М., Федоренко А.Н. и др. Огнезащита фанеры //Журн. Деревообр. пром. –1993.-.№9.- с.17-20.

103.Hans Rosental. Fire Rethardant and Requirements of Polymer Composite Materials. //Europolymer Congress. Eindhoven Universite of Technology. The Netherlands..July 15-20, 2001j. - p.171

104.Берлин Ал.Ал., Халтуринский Н.А. Проблемы горения полимерных материалов и пути их предотвращения. //Тезисы докл. МНТК «Полимерные материалы пониженной горючести». -Волгоград, 2003. -с.8-10.

105.Игнатьев С.А. Полимерные антипирены на основе полиэфиров.

ιαδαιειφιδινδαιουε ναιυοριουεε ααδεααοιαδαοε÷ανειε ιαοιαι// "Ααδααααδ. ιδιουο." .
-2001. -N9.- η.12-14.

117. Menachem Lewin. Flame Retardance Polymers. //6-International Symposium on Polymers for Advanced Technologies. Eilat, Israel. 2-6 September, 2002j. Israel.-p.53-54.

118. Çaðäiãñêéé Ä.Ä., Öèððîää Ç.Ä. Îëó÷áíèå ððóáíññáíðääíúð ÄÑÏ. – Ì.: Химия, 1972. -ñ.72.

119. Цабулис У.А., Зельтинш В.Я. Трудновоспламеняемое огнезащитное покрытие для древесины.// Сб. тезисов докладов МНТК «Полимерные материалы пониженной горючести».- Волгоград, 1998. - с.64-65.

120. Îãðìèèèí È.Ï. ÄÑÏ ñ îãíçàùèòíùèè áíááâèàè. //Ðãðððòèàíäü èíðîðìàöèü ÖÏÈÈ ðýèèãññîðîà. - 1968. -№5. -ñ 16-18.

121. Берлин А.А., Халтуринский Н.А. Снижение горючести синтетических полимеров. М.: Наука, 1997. -с.211.

122. Gyorgy J., Marosi D. Flame Retarded Polymers systems of controlled interphase. //6-International Symposium on Polymers for Advanced Technologies. Eilat, Israel. 2-6 September, 2002j.- Israel.-p.55-56.

123. Willord J.J., Wondra R.E. Quantative Evaluation of flame Retardant cotton Finiches by the limiting - Oxygen index Technique.// "Textile reshears Journal". – 1970.-№3. - p.203-210.

124. Biasci L, Aglietto M. Polymer for Advanced Technologies.-Oxford.: 1999. - p.240.

125. Bak E. Veredling von Holz durch Metellspritzen Holrindustrie (íà øää.ÿç.). Stocgolm, 1969.-p.362.

126. Gilman J, Shen K.C., Fing D.P. Fire retardant of Polymer. //The Royal Societe of Chemistry. Cambridge. -1998.- №2. -p.255-257.

127. Гришин Д.Л., Михайличенко А.И. Использование конденсированных фосфатов аммония в огнезащите. //Журн. Химическая промышленность сегодня. –2004. -№8. – с.22-26.

128. Ëáíñâè÷ Ä.Ä. Öáíðèü è ððàèòèèè èçáíðîðìàèèü îãíçàøèùáííúð äðääãññúð

тееò. -È.: Химия, 1978.- ñ.144.

129. Ðìáíáíêîà È.Ò., Ñãðêîà Á.Á. Íòáíêà òððááííðè á îáíáçàùèòá áãðááýííð èííðòðóèè. //Äãðááíáðáá.íðííø. –1991.-№8.-ñ.13-15.

130. Ðìáíáíêîà È.Ò. è äð. Íáíáçàùèòà äðáááñêíú è äðáááñííú èííðòðóèè // Äãðááíáðáá.íðííø. –1991. -№2. - ñ.22-24.

131.À.Ñ.ÑÑÑÐ. N175696 Á.È. N37. 1989 Леонович А.А."Èàêîâúâ ïêðóòè".

132. Èáííêè÷ Á.Á. Íáíáçàùèòà äðáááñíí-âíêîêîêîðòúò тееò. -Ì.: Химия, 1969.-с. 201.

133.Äâðæê Á., Áãðã Á. (×ãðè). Áîçîæííðè ððèçáíáðòáá ÄÄÍ çàùèòáííúò òò îáíý (на чешском языке). -Ìðãã.: 2002. -ñ.209.

134. Äâðæê Á., Навратил Б. Íãíð÷èãá ðåñá ðåñíòàñíú, äðáááñêíú è ðåñíòèèíúà ðàððèèèú (на чешском языке). –Áðàðèñããã.: 1999.- ñ.179.

135.Николаев С.Ф. Исследование влияния полифосфатов аммония на огнестойкость полимеров // Тезисы докл. V Международной конференции "Полимерные материалы пониженной горючести". -Волгоград, 2003.-с.34.

136.Коврига А.В. Пластмассы - основа прогресса. Динамический рост промышленной отрасли (обзор) //Журн.Пластмассы. –2004. - №4.-с.12-15.

137.Крайнов М.С. Экономика опытных производств, планирование заказов и реализации продукции //Журн.Пластмассы. –2004. -№7.- с.52-54.

138.Кербер М.Л.,Лебедева Е.Д. Получение, структура и свойства модифицированных аморфно-кристаллических термопластов. –Ì.:Химия, 1986. -с.154.

139.Соловьева Е.Н., Козлова И.И.,Мозжухин В.Б. Адгезионноспособные акриловые пластизоли: получение, свойства и применение // Журн. Пластмассы. –2004. -№6. - с.25-27.

140.Кабанов В.А. Полимеризация химически активированных мономеров. //Успехи химии. -1967. -№36. -с.217-243.

141.Kazanskii K.S. New neutral, ionic and reaktive networks based on polymerization ethylen oxide.// World Polymer congress "IUPAK MACRO-

метакрилоилхлорида с трифенилфосфитом. //Узб.хим.журнал. –1996. -№1-с.52-53.

153.Аблякимов Э.И. Исследование полимеризации аминоклакрилатов. Автореф. дисс. ... канд.хим. наук. –Л: ЛТИ им. Ленсовета. 1967. - с.22.

154.Цветков Е.Н., Кабачник М.И. Сопряжение в ряду трехвалентного фосфора. //Успехи химии. -1971.-№2. - с.177-221.

155. Мастрюкова Т.А. Сопряжение в системе фосфорорганических соединений. В кн. «Химия и применение фосфорорганических соединений». –М.: Наука,1972. -с.149-159.

156. Кабачник М.И. Сопряжение в системах с тетраэдрическим атомом фосфора. В кн. «Химия и применение фосфорорганических соединений». - М.:Наука,1972. -с. 30-48.

157. Ергожин Е.Е. Высокопроницаемые иониты. -Алма-Ата.: “Наука”, 1979. –с. 301.

158.Мухамедгалиев Б.А., Топчиев Д.А.,Джалилов А.Т. Исследование фотополимеризации четвертичной фосфониевой соли // Докл.АН РУзб. – 1994. -№3. -с.36-37.

159. Мухамедгалиев Б.А., Топчиев Д.А.,Джалилов А.Т. Синтез и исследование фотополимерзации четвертичной соли на основе третичного фосфина // Узб.химич.журнал. –1994. - №5. - с.34-35.

160.Milliken F. Polyelektrolites of a guaternery salts // J. Appl. pol.Sci.-1963. -№7. -p.714.

161.Öââðêîâ Â.Í., Ýñêèí Â.Â., Ôðáíêáëü Ñ.ß. Ñòðóêòóðà àèðîíîêáêóë â ðàññòàâð. - Ì.: Íàóêà, 1964. - с.422.

162.Paulik E., Paulik I .,Erdey J.Educatons of a termicals proprietes some polymers. // J. anal. Chem. -1960.-№11. –p. 1958-1962.

163.Трубицына С.Н., Исмаилов И., Аскарлов М.А. Гомогенная полимеризация акрилонитрила с окислительно-восстановительным иницированием // Высокомолек.соедин. –1976. -№3 (А). - с.153-156.

164. Трубицына С.Н., Исмаилов И., Аскарлов М.А. Сополимеризация акрилонитрила с рядом мономеров под действием иницирующей системы азотсодержащий мономер-персульфат калия // Высокомолек.соедин.-1977.- №3 (А). - с.495-499.

165. Трубицына С.Н., Исмаилов И., Аскарлов М.А. Роль ионогенных эмульгаторов в процессе низкотемпературной полимеризации азотсодержащих мономеров // Высокомолек. соедин. -1978.-№7.- с.1624-1628.

166. Трубицына С.Н., Исмаилов И., Аскарлов М.А. Полимеризация акриламида в присутствии персульфата калия при низких температурах. //Высокомолек. соедин. – 1978.-№11.- с.2608-2612.

167. Трубицына С.Н., Исмаилов И., Аскарлов М.А. Исследование свойств азотсодержащих полимеров, полученных в условиях радикальной полимеризации, инициированной системой персульфат калия-азотсодержащий мономер // Журнал прикладной химии. –1978. -№10.- с.2283-2287.

168. Исмаилов И. Полимеризация азотсодержащих винильных мономеров, инициированная донорно-акцепторным взаимодействием. Автореф.... диссер. канд.хим. наук. Т.: ТашПИ, 1979г.- с.19.

169. Ибрагимов А.Т., Рафиков А.С., Исмаилов И.И., Аскарлов М.А. Полимеризация N-винилсукцинимиды, инициированная донорно-акцепторным взаимодействием при пониженных температурах // Высокомолек. соедин. -1992. - №12 (Б).- с.27-33.

170. Абдурахмонов У.Н., Рафиков А.С., и др. Донорно-акцепторный механизм процессов полимерообразования. //Узб.хим. журнал. –1994. - №5.- с.26-29.

171. Рзаев З.М., Мамедова С.Г., Агаев У.Х. Закономерности образования и фотопревращения чередующихся сополимеров малеинового ангидрида с аллилацетатами и их оловосодержащих производных.// Высокомолек. соедин. –2002. - №2 (А).- с.352-357.

185. Ватс Д., Дженкинс Г. Спектральный анализ и его применение. –М.: Мир, 1971. -с.244.
186. Миркамилов Т.М., Мухамедгалиев Б.А. Особенности синтеза сополимеров на основе п-т-ф-АТФФХ с акрилонитрилом //Журн. Пластмассы. –1999. -№6. -с.14-15.
187. Дж.Оудиан. Основы химии полимеров. –М.: Мир, 1974. - с.614.
188. Патент США №942788 (525/324). Фосфорорганические пестициды и фунгициды на основе фосфинов
189. Ерастов О.А. Николаев В.Н. Функциональнозамещенные фосфины и некоторые их производные. –М.: Химия, 1998. -с.253.
190. Арбузов Б.Е. Перегруппировки органических соединений фосфора. . В кн. «Химия и применение фосфорорганических соединений». -М.: Наука, 1972. - с. 3-12.
191. Arbuzov B.E., Nikonov G.N. Reviews on heteroatom //Chemistry.-1990.- №3. - p.60-141.
192. Никонов Г.Н. От внутримолекулярных взаимодействий до многопалубных молекул // Журнал “Природа”(Россия). –1999. - №4.- с.34-36.
193. Аскарлов М.М., Мухамедгалиев Б.А., Хашимова С.М. Исследование ММР фосфониевых полимеров методом скоростной седиментации // Сб. трудов проф.-преподавателей ТашХТИ. –Ташкент, 1992. -с.87-88.
194. Fuoss R.M., Strauss U.P. Polyelectrolites. //J.Polymer. Sci. – 1948. -№2. - p. 242-263
195. Калинина А.И., Моторина Н.И. Анализ конденсационных полимеров. -М.: Химия, 1987. -с.240.
196. Горопцева В.С., Бондаренко А.И. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1971. -с.360.
197. Патент Японии. Огнезащитный состав. №52-42177, кл.24(5) А011, (с09j3/00). 22.10.2002.
198. Патент RU. Огнезащитный состав. (11) 20001104523 (13) А, С08j

211.Пакен Дж. Эпоксидные соединения и смолы. – М.:Химия, 1972.- с.245.

212.Ãðåãîðóãã À.Ï., Ôããîðîãã Í.В. Ёããîðãðîðîóé ðãèèèèèò ð ðãðãããîðèãã ðããðîããã. –Ì.: Ôèèèü, 1978. -с.245.

213.Берлин А.А.,Халтуринский Н.А. Физические аспекты горения синтетических полимеров // Тезисы докл. 4-МНТК «Полимерные материалы пониженной горючести». -Волгоград, 2000. -с.9-12.

214.Гефтер Е.Е. Фосфорорганические мономеры и полимеры. – М.:Химия, 1962. -с.236.

215.Ефремова Г.Д. Исследование состава продуктов взаимодействия фенилдихлорфосфата с глицидилметакрилатом // Труды ВПИ. Химия и химич. технология. -1975. - с.345-348.

216.Усманов Х.У., Султанов Ф.Х., Садыков М.М. Синтез и исследование аминоксидных О-производных целлюлозы // Докл.АН УзССР. - 1982. - №6. -с.29-31.

217.Усманов Х.У., Султанов Ф.Х., Садыков М.М. Синтез аминоксидных дезоксипроизводных целлюлозы // Докл.АН УзССР. – 1982. - №2. - с.32-35.

218.Усманов Х.У., Султанов Ф.Х., Садыков М.М. Изучение взаимодействия галоиддезоксидцеллюлозы с аминоксидными // Докл.АН УзССР. – 1982.- №4, -с.38-40.

219.Gyorgy J., Marosi D. Flame Retarded Polymers systems of controlled interphase // 6-International Symposium on Polymers for Advanced Technologies. Eilat, Israel.2-6 September, 2002j. –Israel. -p.55-56.

220.Хардин А.П., Тужиков О.И. Проблемы горения полимерных материалов // Тез.докл. 3- Всесоюз.научно-технич.конферен. по горению. – Волгоград, 1982. - с.160.

221.Фойгт Н.А. Стабилизация полимеров против действия света и тепла. –М.: Химия, 1978. - с.326.

222.Нейман Б.А. Старение и стабилизация полимеров. –М.:Химия, 1974.

-с.244.

223. İeññeäð Ê.Ñ., Óääññääää Ä.Ò. Äñððóöeü è ñääeèçàöeü ñeèaeieëðeïðeää. –Ë.: Äñðeieçääò, 1962. - с.153.

224. Мухамедгалиев Б.А., Миркамилов Т.М. Синтез огне-и термостойкого полимера // Журн. Пластмассы. –1999. -№6. -с.14-15.

225. А.С. СССР №1659432., БИ №24. 1991. Полимерная композиция. Мухамедгалиев Б.А., Хашимова С.М., Джалилов А.Т.

226. Петрина Н.А. Взаимодействие аминофосфинов и третичных фосфинов (фосфитов) с электрофильными реагентами и антиокислительная активность полученных солей. Автореф. ... дисс. канд. хим. наук.- М.: МГУ, 1998. - с.22.

227. Äóòìàí Ô. Èaeíñ. Ê. Îðääie÷añeèä ñeóïðîâîäieèè. –Ì.: Ìèð, 1999. -с. 234.

228. Рафигов А.С., Коваленко Н.А., Исмаилов И.И., Аскарлов М.А. Электропроводящая композиция для резисторов. Авторское свид. СССР №1507100. 1989.

229. Рафигов А.С. Научные основы получения N- и O-содержащих виниловых (со)полимеров и пластических масс на их основе. Автореф ... дисс. докт. хим. наук. Т.: ИХФП АН Руз, 2001.- с.45.

230. Мухамедгалиев Б.А. Повышение атмосферостойкости и механической прочности промышленных полимеров // Журнал Пластмассы. –2004.-№3. -с.42-43.

231. Мухамедгалиев Б.А., Миркамилов Т.М. Механические свойства эпоксифосфониевых полимеров // Журн. Пластмассы. –1999. -№9. –с.31-32.

232. Технологический регламент Ташкентского мраморного завода. по производству мраморных плит. -Ташкент, 1987. –с.14.

233. Мухамедгалиев Б.А., Миркамилов Т.М., Аюбова И.Х. Применение фосфорсодержащего полимера в лакокрасочной промышленности // Журн. Лакокрасочные материалы и их применение.-1999.-№6.-с.6.

234. Мухамедгалиев Б.А. Влияние природы антипирена на водостойкость модифицированных полимеров // Журн. Пластмассы. –2004. - №7. - с.21.

горючести». -Волгоград, 2000. - с.67-68.

245.Патент США 5207755 (15/230) 1994.Universally adjustable paint roller.

246.Миркамилов Т.М., Хакимов А.М., Мухамедгалиев Б.А. Применение фосфорсодержащего полимера в лакокрасочной промышленности // «Бозор иктисодиёти шароитида техника фанларини ривожлантириш» мавзусидаги ТДТУ проф.-укутувчиларининг илмий-амалий анжумани. - Ташкент, 2003. -с.34-35.

247.Мухамедгалиев Б.А.,Миркамилов Т.М.Технологический регламент производства огнестойких лакокрасочных материалов. –Ташкент,1999.- с.17.

248.Липатов Ю.С. и др. Справочник по химии полимеров. -Киев.: Науково думка, 1971.- с. 534.

249. McEwen W.E. and Pearson S.C. The chemistry of phosphorus. Harper and Row. –London.: 1976. - s.326.

250. Tominson R.N. Phosphorus. "Mellors Comprehensive Treatise on inorganic Chemistry. Longman. - London.:1971.-p.438.

251.Рафииков С.Р. и др. Структура макромолекул в растворах. -М.: Химия, 1967. - с.323.

252. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. -М.:Мир, 1975. - с.549.

253.Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. –Л.: Химия, 1986. - с.241.

254.Атлас спектров ЯМР фирмы "Varian-УР".- 1968. –с. 32.

255.Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-,ИК-, ЯМР- и Масс-спектрологии в органической химии. –М.:Издат.МГУ, 1979. - с.237.

256.Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. –М.:Мир, 1974. - с.341.

257.Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. –М.:Мир, 1967. - с.210.

258.Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. -М.:Высшая школа, 1991.-с.255.

259.Белявская Т.А. Хроматография органических и неорганических

веществ. -М.:Химия, 1986.-с.232.

260. Липатова Т.А., Федчук Г.С. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. -Киев: Науково думка, 1996.-с.239.

261.Fenimor J., Johnson F. The calculation Fire Retardant and Requirements of Polymer materials and Composite Materials // J. Polym.Sciens.-1982.- №.4.- p.421-423.

262.Мухамедгалиев Б.А. Разработка технологии получения полимерного модификатора для лакокрасочных материалов.//Ж. Химич. пром. сегодня.- 2005.-№3.-с.41-43.

263.Мухамедгалиев Б.А., Миркамилов Т.М. Стабилизация буровых растворов фосфорсодержащими полимерами. // Ж. Нефтегазовая промышленность Узбекистана.-1998.-№4.-с.43-44.

264.Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М: Химия.1978.-с.367.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
Введение.....	5
1.Современное состояние проблемы очистки сточных вод.....	7

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ
ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЙ**

**Мухамедгалиев Бахтиёр Абдукадирович
Нигматжанова Анзират Талиповна
Норбоева Мадина Азаматовна
Махманов Дониёр Махманович**

Подписано в печать 24.03.2021. Формат 60x88 1/16
Усл. печ. л. 12,0. Уч.-изд. л. 20,0
Тираж 100 экз. Типография ТИТЛП. Заказ №19