

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМий ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.03/30.12.2019.K.01.03
РАҚАМЛИ ИЛМий КЕНГАШ АСОСИДАГИ
БИР МАРТАЛИК ИЛМий КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ЮСУПОВА НАРГИЗА МАХАММАСИДИҚ ҚИЗИ

**ПОЛИВИНИЛХЛОРИД АСОСИДАГИ ЯНГИ АНИОНИТЛАРНИНГ
ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

02.00.04 – Физик кимё
02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2020

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Юсупова Наргиза Махаммасидиқ қизи

Поливинилхлорид асосидаги янги анионитларнинг физик-кимёвий
хоссалари.....3

Юсупова Наргиза Махаммасидиқ қизи

Физико-химические свойства новых анионитов на основе
поливинилхлорида.....21

Yusupova Nargiza

Physico-chemical properties of the new anionites based on
polyvinylchloride.....39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works.....42

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.03/30.12.2019.K.01.03
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ
БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

ЮСУПОВА НАРГИЗА МАҲАММАСИДИҚ ҚИЗИ

**ПОЛИВИНИЛХЛОРИД АСОСИДАГИ ЯНГИ АНИОНИТЛАРНИНГ
ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

02.00.04 – Физик кимё
02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2020

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.2.PhD/K127 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (Ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (ik-kimyo.puu/uz) ва «Ziynet» Ахборот таълим порталида (www. Ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Гафурова Дилфуза Анваровна
кимё фанлари доктори, доцент

Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Каттаев Нуритдин Тўраевич
кимё фанлари доктори, доцент

Троров Хамза Турсунович
кимё фанлари доктори, доцент

Етакчи ташкилот:

Тошкент кимё технология институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.03/30.12.2019.K.01.03 рақамли Илмий кенгаш асосидаги бир марталик Илмий кенгашнинг 2020 йил «16» декабрь соат «14⁰⁰» даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871) 246-07-88; факс: (+99824)246-53-21; 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (95 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй.Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871)246-53-21;246-02-24; e-mail: nauka@puu.uz).

Диссертация автореферати 2020йил «4» 12 куни тарқатилди.
(2020йил «4» 12 даги 11 рақамли реестр баённомаси).


Х.Т. Шарипов
Илмий даражалар берувчи бир марталик
илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор.


З.А.Сманова
Илмий даражалар берувчи бир марталик
илмий кенгаш илмий котиби,
к.ф.д., профессор

А.Ж.Холиқов
Илмий даражалар берувчи бир марталик
илмий кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори диссертацияси аннотацияси (PhD))

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда ишлаб чиқариш тараққий этиши, унинг қувватини ортиши, аҳоли сонини кўпайиши ионалмашинувчи материалларга бўлган талабни ортишига сабаб бўлмоқда. Экологик жиҳатдан хавфсиз, арзон, осон синтез қилинадиган, қўлланишда қулай бўлган сорбентларни олиш ҳамда уларни саноатнинг турли технологик жараёнларида, металлургия, кимё саноатида, жумладан оқава ва ер усти сувларини оғир металл ионларидан тозалашда, рангли, нодир ва камёб металлларни мураккаб эритмалар, технологик аралашмалардан ажратишда қўллаш назарий ҳамда амалий жиҳатдан муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда саноат ва экологик муаммоларни бартараф этишга ёрдам берувчи юқори сорбцион хусусиятли ва селектив, термик ҳамда кимёвий барқарор ионалмашинувчи материалларни олиш бўйича кенг қўламли илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда. Жумладан, ионларга нисбатан селективлиги юқори бўлган ион алмаштирувчи сорбентлар яратиш, уларга металл ионлари сорбцияси кинетикасини, сорбция жараёнида сорбент фазасида кетадиган физик-кимёвий жараёнларни, металл комплексларини ҳосил бўлиш механизмларини аниқлаш бўйича кўплаб ишлар амалга оширилган.

Мамлакатимизда кимё саноати соҳасини ривожлантириш мақсадида замонавий талабларга жавоб бера оладиган янги турдаги сорбентлар ишлаб чиқаришга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Мазкур йўналишда амалга оширилган дастурий чора-тадбирлар асосида муайян натижаларга, айниқса, янгича ёндашувларга асосланган, металл ионларига юқори селектив сорбентлар олишнинг илмий асосларини яратишга эришилди ва ички бозорни импорт ўрнини босувчи маҳаллий сорбентлар билан таъминлаш соҳасида кенг қўламли тадбирлар амалга оширилмоқда. Ўзбекистон Республикасининг янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлайдиган маҳсулот ва технологияларнинг тубдан янги турларини ишлаб чиқаришни ўзлаштириш»га йўналтирилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан, маҳаллий хом ашёлар асосида сорбцион материалларни ишлаб чиқариш учун иқтисодий жиҳатдан самарали ва экологик тоза технологияларни яратиш, янги юқори самарали сорбентлар синтез қилиш ва улардан металл ионларини концентрлаш ҳамда ажратиб олиш учун фойдаланиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони ҳамда 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сонли «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестицион жозибадорлигини ошириш» тўғрисидаги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Ушбу тадқиқот Республикада фан-техника тараққиётининг устувор йўналишларига мувофиқ амалга оширилди: VII.«Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар».

Муаммони ўрганилганлик даражаси.Суспензион поливинилхлорид (ПВХ) майда доначалар шаклида дунёда энг кўп ишлаб чиқариладиган ва полимер материалларнинг турли соҳаларида кенг ишлатиладиган полимер материаллардан биридир ва шунинг учун илмий адабиётларда унга бағишланган кўплаб ишлар мавжуд.

ПВХ ни ўзгартириш, хоссаларини яхшилаш ва ишлатилиш соҳаларини кенгайтириш бўйича илмий тадқиқот ўтказган олимларни эслаб ўтиш жоиз: Мулай, Зилберман Е. Н., Зверев, М. П., Вольв Л. А., Солдатов В. С., Симанова С. А., Wang L.S., Carraher C.E., Б. Е. Геллер Б.Э., Inamuddin Mohammad Luqman ва бошқа олимлар. Олимлар Ахмедов К.С., Ризаев Н.У., Аскарров М.А., Жалилов А.Т., Мусаев У.Н., Бабаев Т.М., Курбанов Ш.А., Мухамедиев М.Г., Гафурова Д.А. ва бошқалар полимераналогик ўзгаришлар ёрдамида полиакрилонитрилнинг нитрил гуруҳларини ўзгартириш, полипропиленга турли функционал мономерларни пайванд полимерлаш йўли билан ион-алмашинувчи полимерлар синтез қилиш муаммоларини ҳал қилишда ўзларининг илмий изланишлари билан катта ҳисса қўшишди, бу сорбентлар республикамизнинг халқ хўжалигини турли соҳаларида, хусусан тиббиётда, гидрометаллургияда сувни тайёрлашда, нефтекимё саноатида, экологик муаммоларни ҳал этишда кенг қўлланилмоқда.

Бирламчи ва иккиламчи амингуруҳлар тутган ПВХни аммиак ва гексаметиленедиамин билан кимёвий модификациялаш орқали янги турдаги ион алмашинув материални олиш, шунингдек, полимер таркибига янги элементларни киритиш, уларнинг физик ва кимёвий хусусиятларини тадқиқ қилиш янги, импорт ўрнини босувчи ва ноёб хусусиятларга эга рақобатбардош функционал полимерларни олиш учун шароит яратади.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ПЗ-20170925290+ПЗ-20170965+ПЗ-20170927395 рақамли: «Маҳаллий хом ашё асосида ионитлар ишлаб чиқариш ва улардан рангли ва нодир металлларни ишлаб чиқариш чиқиндиларидан сорбциялаш учун фойдаланиш» мавзусидаги амалий грант доирасида бажарилган (2018-2020й.й.).

Тадқиқотнинг мақсади поливинилхлорид асосидаги янги анионитлар синтези жараёнининг физик-кимёвий хоссалари ва ишлатилиш соҳаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

поливинилхлоридни аммиак ва гексаметиленедиамин билан модификациялаш асосида анион-алмашинувчи материаллар олишнинг физик-кимёвий хусусиятларини ўрганиш,;

олинган анионалмашинувчи материалларининг физик-кимёвий хоссаларини ва уларнинг морфологияси билан тузилишини аниқлаш;

функционал гуруҳларнинг асослилигини аниқлаш мақсадида олинган анионитлар учун ион мувозанатини текшириш;

олинган анионалмашинувчи материалларига хром ва молибден ионларининг сорбция жараёни кинетикаси ва термодинамикасини ўрганиш;

олинган анионитнинг кимёвий барқарорлигини текшириш ва динамик шароитларда қайта ишлатиш имкониятларини ўрганиш;

ишлаб чиқилган ион алмашинувчи материалларнинг гальваник ишлаб чиқариш чиқинди сувларини заҳарли металл ионларидан тозалаш ва технологик эритмалардан қимматли компонентларни ажратиб олиш учун сорбентлар сифатида фойдаланиш имкониятини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объектлари поливинилхлорид, поливинилхлорид асосидаги ионитлар, сорбент, бихромат ва молибдат ионлари, кислоталар ва ишқор ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети сифатида полимерларнинг кимёвий ўзгаришлари, модификацияси, сорбентлар, моддаларнинг кимёвий барқарорлиги, сорбция, десорбция жараёнларнинг кинетикаси ва термодинамикаси, анионитларнинг физик-кимёвий хоссалари.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқотларда ИҚ-Фурье–спектроскопия, рентгенография, потенциометрия, сканерловчи электрон-микроскопия, атом адсорбцияси каби замонавий назарий ва экспериментал усуллардан фойдаланилди.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор поливинилхлоридни гетероген шароитларда аммиак ва гексаметиленедиамин билан кимёвий модификациялаб донатор сорбентлар олишнинг ўзига хос жиҳатлари аниқланган;

олинган анионалмашинувчи сорбентларнинг тузилиши ва физик-кимёвий хоссалари орасидаги боғлиқликлар аниқланган;

ишлаб чиқилган сорбентда сувли эритмалардан турли металл ионларини сорбциялаш механизми, компонентларнинг ўзаро ҳам ион-ион, ҳам комплекс таъсири эга эканлиги исботланган;

синтез қилинган сорбентларнинг кимёвий барқарорлиги, шу жумладан кучли оксидловчи бўлган хром (VI) ионларига нисбатан чидамлилиги аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

маҳаллий полимерлар асосида таркибида анион алмаштирувчи гуруҳлар тутган донатор анионитлар синтез қилинган;

олинган анионитлар хром (VI) ионларини сорбциялаш қобилиятига эга бўлиб, ушбу хосса бўйича ҳорижий аналоглардан қолишмаслиги аниқланган;

анионит гидрометаллургияда қўллаш имконияти Олмалиқ ТКМК АЖ технологик эритмаларидан молибденни ажратиб олиши билан исботланган.

Олинган натижаларнинг ишончилиги тажриба натижаларини ИҚ-спектроскопияси, рентгенография, потенциометрия, сканерловчи электрон микроскопия, атом адсорбцияси ва бошқалар каби замонавий тадқиқот

усуллари ёрдамида олинганлиги билан тасдиқланади. Хулосалар жараёнларнинг кинетикаси ва термодинамикасининг, молекуляр адсорбция ва ионли мувозанатнинг замонавий назарияларида қўлланиладиган тенгламалар ёрдамида қайта ишланган натижалар асосида амалга оширилди.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти поливинилхлорид асосида янги донатор анионалмашинувчи материаллар олишнинг кинетикасини ва олинган полимерларни физик кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш орқали жараён боришини бошқариш ва керакли хоссага эга бўлган ионитларни олиш мумкинлигини кўрсатишдан иборатдир.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти, олинган анионалмашинувчи донатор материалларни саноат корхоналари оқава сувлари таркибидан хром (VI) ионларидан тозалаш, шунингдек, технологик эритмаларидан молибден ионларини ажратиб олиш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларини жорий қилиниши. Поливинилхлорид асосида олинган анионитларнинг физик-кимёвий хоссалари бўйича олинган илмий натижалар асосида:

ионалмашинувчи донатор материаллар олиш усулига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигидан ихтирога патент олинган (№IAP20100255; 2012 й.). Натижада, янги полимер сорбент синтез қилиш имконини берган;

аммиак билан модификацияланган поливинилхлорид сорбентлари “Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖда сульфат кислота ишлаб чиқариш цехлари оқава сувлар таркибидаги молибденни ажратиб олишга жорий қилинган (“Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖнинг 2020 йил 12 июндаги 63-221-сон маълумотномаси). Натижада, молибден ионларини оқава сувлардан ажратиб олиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 13 та, жумладан 4 та халқаро ва 9 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 20 та илмий иш чоп этилган, шулардан, 1 та патент, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 2 та мақола республика, 2 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, адабиётлар рўйхати, иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 саҳифани ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Диссертациянинг **кириш** қисмида олиб борилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати, мақсади ва вазифалари асослаб берилган, тадқиқотнинг объекти ва предмети тавсифланган, тадқиқотни Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларни ривожлантириш истикболли

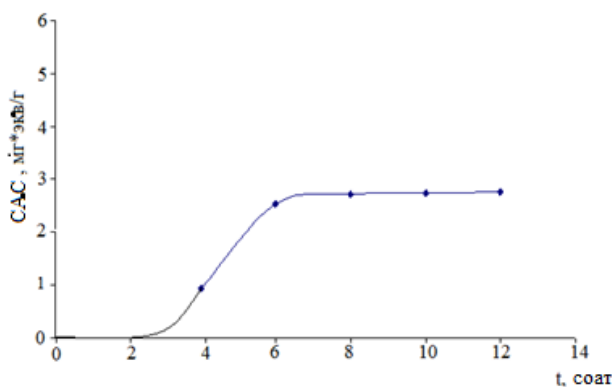
йўналишларига мослиги кўрсатиб берилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари келтирилган, олинган натижаларни илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, натижаларни амалиётга тадбиқ қилиниши, нашр этилган илмий ишлар тўғрисида маълумот ва диссертация тузилиши ҳақидаги маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Ионалмашинувчи материаллар синтези, уларнинг хоссалари ва қўлланилиш соҳалари (адабиётлар шарҳи)**» номли биринчи бобида мазкур мавзуга оид хорижий ва маҳаллий нашрларда эълон қилинган илмий ишлар натижалари баён қилинган. Маълумотлар бирлаштирилиб, илмий хулоса қилинган, адабиётларда келтирилган маълумотларни таҳлил қилиш асосида диссертация ишини мақсади, вазифалари, долзарблиги ва аҳамияти белгилаб берилган.

Диссертациянинг «**Поливинилхлоридни кимёвий ўзгартириш орқали анионалмашинувчи материаллар олишнинг физик-кимёвий хусусиятлари**» номли иккинчи боби ПВХни аммиак ва гексаметилендиамин ёрдамида модификациялашнинг кинетик қонуниятларини ўрганишга бағишланган.

Анионалмашинувчи материаллар олишнинг оптимал шароитларини аниқлаш мақсадида ПВХни аммиак ва гексаметилендиамин билан кимёвий модификациялаш жараёнининг кинетик қонуниятлари ўрганилди. Бунинг учун олинган анионитларнинг САСни реакциянинг давомийлигига, хароратга, модификацияловчи реагентларнинг концентрациясига, эритувчиларнинг табиатига ва ванна модулига боғлиқлиги ўрганилди.

Жараённинг давомийлигини ПВХни аммиак билан модификациялашга таъсири 413 дан 454 К харорат оралиғида 4-12 соат давомида ўрганилди. Бу тадқиқотларнинг натижалари 1-расмда келтирилган.

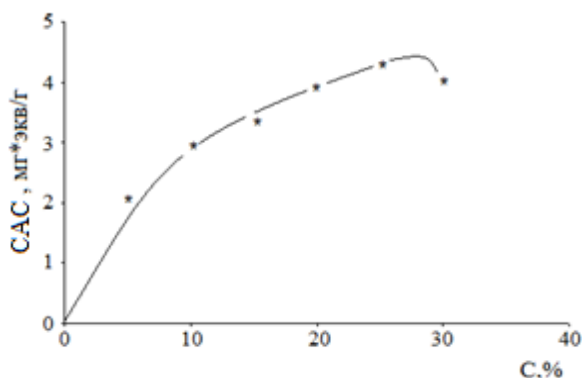


1-расм. Олинган анионитларни 433К хароратда САСнинг (0,1 н. НСl бўйича) реакция давомийлигига боғлиқлиги.

1-расмдан кўриниб турибдики, реакциянинг давомийлиги ортиши билан анионитларнинг САС ортади. Масалан, давомийлик 4 дан 12 соатгача ошса, ионитларнинг САС қиймати 2,88 дан 4,49 мг-экв/г гача ортади, шу билан бирга юқори хароратларда (443-453К) жараён тўхтайди: 6 соатдан кейин маҳсулотнинг ионалмашинув сифими ўзгармайди.

2-расмдан кўриниб турибдики, аммиак концентрацияси ортиши билан олинган анионитларнинг САС ортиб боради. 25%дан катта концентрацияларда реакция ўтказилган вақтда модификациялаш

реакциясининг чекланиши кузатилади ва бунда анионитларнинг САС қиймати деярли ўзгармай қолади.



2-расм.П-МДА-1 статик алмашинув сиғимини аммиакнинг концентрациясига боғлиқлиги ($\tau = 6$ соат, $T=433$ К)

Шундай қилиб, аммиакнинг ПВХни модификациялаш реакциясини ўтказиш учун энг мос келадиган концентрацияси аммиакнинг 25%ли эритмасидир. 25%дан катта концентрацияларда САС қийматининг чекланишига сабаб чокланиш даражасини камайиши ва полимерни қисман эришидир.

ПВХни аммиак билан турли хароратда кимёвий модификациялаш натижалари 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал

ПВХни аммиак билан кимёвий модификациялашга хароратнинг боғлиқлиги

Харорат, К	Реакция давомийлиги, соат	Аммиак концентрацияси, %	НСІ бўйича САС, мг-экв/г
413	6	25	1,7
428	6	25	3,1
433	6	25	4,4
438	6	25	4,4
453	6	25	4,3

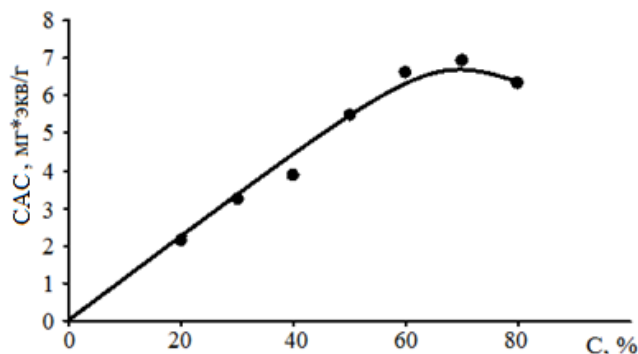
Шундай қилиб, ПВХни аммиак билан кимёвий модификациялашнинг оптимал шароитлари: харорат - 433К, реакцияни давомийлиги - 6 соат, модификациялаш реакцияси аммиакнинг 25%ли эритмасида олиб борилди, ванна модули -1:15.

П-МДА-6 анионит синтези дастлабки ПВХга гексаметилендиаминнинг 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80% эритмасини 8 соат давомида 433 К хароратда таъсир эттириб олинди. ПВХни аммиак билан модификациялашда бу жараён учун энг мос келадиган эритувчи глицерин эканлиги аниқланди ва шу асосда ПВХни модификациялаш реакцияси гексаметилендиаминнинг глицериндаги эритмасида олиб борилди. Модификациялаш махсулотида ионоген гуруҳларининг борлигини текшириш учун НСІ бўйича статик алмашинув сиғими (САС) аниқланди.

ГМДА концентрациясини модификацияланган ПВХнинг САС қийматига боғлиқлигини ўрганиш натижалари 3-расмда келтирилган.

3-расмдан кўриниб турибдики, модификацияловчи агентнинг концентрациясини ортиши ПВХни модификациясига ижобий таъсир

кўрсатади, олинган анионитларнинг САС қийматини ортишидан кўриш мумкин, у полимернинг модификацияланиш даражасини кўрсатади. Шундай қилиб, ПВХни гексаметилендиамини билан модификациялаш реакциясини олиб бориш учун энг мақбул концентрация унинг 70%ли концентрацияли эритмасидир.



3-расм. Статик алмашинув сиғимини ГМДА концентрациясиғи боғлиқлиғи

Тадқиқотнинг кейинги босқичи ПВХни гексаметилендиамин билан модификациялаш реакциясининг энг мақбул ҳароратини аниқлаш эди.

Реакцияни бошланғич ПВХга ГМДАни глицериндаги 70%ли эритмаси билан таъсир кўрсатиш билан 8 соат давомида $T=408, 418, 428, 438, 448\text{K}$ ҳароратда олиб борилди. Олинган натижалар 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал

ПВХни гексаметилендиамин билан кимёвий модификациясига ҳароратнинг таъсири ($C_{\text{ГМДА}}=70\%$; $\tau=8$ соат.)

Ҳарорат, К	408	418	428	438	448
САС, мг*экв/г	3,1	4,3	5,7	6,9	6,5

2-жадвалда келтирилган натижаларга кўра, реакциянинг ҳарорати ортиши билан синтез қилинган ионитларнинг статик алмашинув сиғими ортиб боради, демакки полимернинг модификацияланиш даражаси ҳам ортади. Полимернинг модификациясини 438 К ҳароратдан юқори ҳароратларда камайишига сабаб ПВХни 433 К дан юқори ҳароратларда деструкцияга учраши билан боғлиқ. Бу тахминни олинган махсулотларнинг САС қийматларини камайиши тасдиқлайди (2-жадвал).

Реакцияни давомийлигини ПВХнинг гексаметилендиамин билан модификациялаш реакциясининг боришига таъсири натижалари 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвал

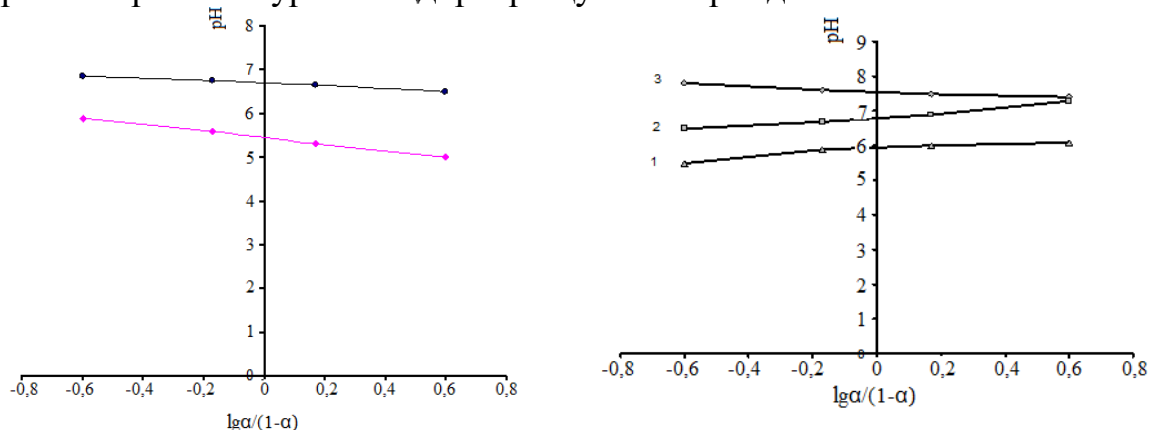
ПВХни аммиак билан киёвий модификацияланишига реакция давомийлигининг таъсири ПВХ аммиаком ($C=25\%$; $T=165^\circ\text{C}$.)

Вақт, τ	6	8	10	12
САС, мг*экв/г	5,5	6,9	7,0	7,0

3-жадвалдан кўриниб турибдики, ПВХни гексаметилендиамин билан модификациялаш реакциясининг давомийлиги ортиши билан олинган анионитларнинг САС қийматлари бироз ортади ва 8 соатдан кейин унинг ортиши П-МДА-6 анионитнинг САС қийматига катта таъсир кўрсатмайди. Шундай қилиб, мазкур тизимда модификациялаш реакцияларини 8 соат давомида олиб бориш зарурий ва етарли ҳисобланади. Шундай қилиб, олиб

борилган тадқиқотларга кўра, ПВХни гексаметилендиамин билан модификациялаб анионалмашинувчи материал олишнинг энг оптимал шароити: реакцияни 8 соат давомида 165⁰С хароратда олиб бориш, ГМДА нинг глицериндаги концентрацияси 70%, ванна модули 1:15. Бунда НСІ бўйича ванна модули 6,8-7,2 мг-экв/г.П-МДА-6 ва П-МДА-1 анионитнинг кимёвий тузилишини тавсифлаш учун ИҚ-спектроскопик тадқиқотлар олиб борилди.

Олинган ионалмашинувчи материалдаги ионоген гуруҳларни тавсифлаш учун статик шароитларда алоҳида намуналар усули билан потенциометрик титрлаш ўтказилди, эритманинг кислоталилигини ўзгартириш учун сорбентнинг намунасига 0,1 н НСІ ва 0,1 н NaCl эритмаларининг турли миқдорлари қўшиб борилди.

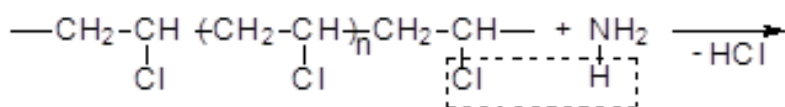


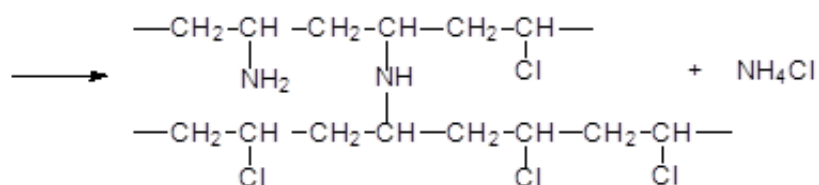
4-расм. Аммиак (а) ва ГМДА (б) билан модификацияланган поливинилхлоридни рН ни $\lg \alpha / (1 - \alpha)$ га боғлиқлиги

0.1н НСІ эритмаси билан аммиак ва гексаметилендиамин билан модификацияланган поливинилхлоридни потенциометрик титрлашнинг интеграл ва дифференциал эгри чизиқлари аникланди. Титрлаш эгрларида полимерда мавжуд бўлган асосли гуруҳларнинг борлигини кўрсатувчи сакраш кузатилади. Бу гуруҳларнинг асослилиқ кучини баҳолаш учун Гендерсон-Гассельбах тенгламаси координаталарида титрлаш эгрлари қайта ишланди. Бирламчи амин гуруҳлар учун pK_{α} қиймати аммиак билан модификацияланган ПВХ маҳсулотлари учун 5,5 га, полимернинг бирламчи амин гуруҳларини поливинилхлориднинг бошқа макромолекулалари билан чоклаш ёрдамида олинган маҳсулотлари учун 6,7 ни ташкил қилади.

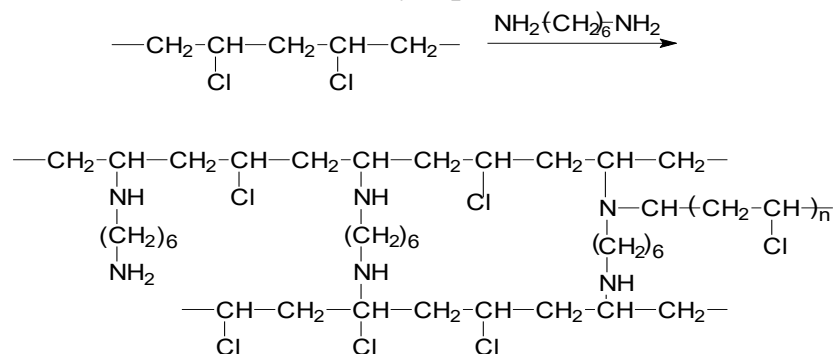
4-расмдан кўриниб турибдики, П-МДА-6 ионитда $pK_{\alpha} = 6,0; 6,8; 7,6$ қийматли учта функционал гуруҳлар мавжуд, бу ионитда аминогуруҳларга тегишли бўлган турли асосликка эга гуруҳлар борилигини тасдиқлайди.

ИҚ-спектроскопик тадқиқотлар ва поливинилхлоридни аммиак ва гексаметилендиамин билан модификациялаш маҳсулотининг функционал гуруҳларини потенциометрик титрлаш йўли билан шартли равишда П-МДА-1 ва П-МДА-6 номланган полимерларнинг кимёвий тузилиши ўрнатилди:





Мазкур эхтимолий структура кислота ва ишқорларнинг турли эритмаларини таъсири остида анионитнинг механик мустаҳкамлигини сақлаб қолганлиги билан ҳам тасдиқланади, улар ишнинг давомида келтирилади..



Гетероген шароитларда аммиак ва гексаметиленедиамин эритмалари билан суспензион поливинилхлоридни модификациялаш кинетикасига турли омиллар (реакция вақти, ҳарорат, ванна модули ва компонент концентрацияси) таъсирини ўрганиш орқали, бу омилларнинг барчаси полимердаги хлорид гуруҳларини амин гуруҳларга алмашиниш даражасига сезиларли таъсир кўрсатиши аниқланди.

Олинган ионалмашинувчи материалларнинг статик алмашинув сиғими 5мг-экв/г дан (аммиак билан модификациялаш маҳсулотлари учун) 7мг-экв/г гачани (гексаметилендиамин билан модификациялаш маҳсулотлари учун) ташкил қилади.

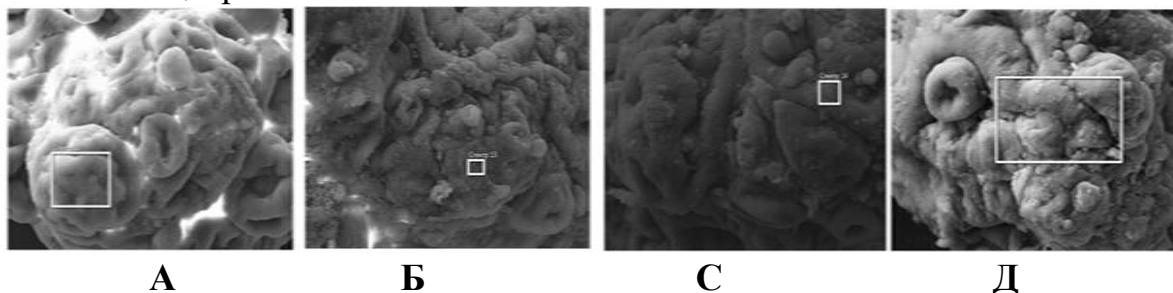
Шундай қилиб, ион-алмашинув материалларни характерловчи бу энг муҳим физик-кимёвий параметр қийматларига кўра маълум ионитларнинг шу параметри қийматларидан кўп фарқ қилмайди.

Диссертациянинг «ПВХ нинг аммиак (П-МДА-1) ва гексаметиленедиамин (П-МДА-6) билан ўзаро таъсири натижасида олинган анионалмашинувчи материалларнинг физик-кимёвий хоссалари» номли учинчи бобида ПВХ нинг аммиак ва гексаметиленедиамин билан кимёвий модификацияланиши натижасида олинган полимерларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш натижалари келтирилган.

Маълумки, ионитларнинг морфологияси ва тузилиши уларнинг сорбцион ва технологик хусусиятларига кучли таъсир этади. Олиб борилган тадқиқотлар натижасида дастлабки полимернинг ҳам, унинг аммиак билан модификацияланган маҳсулотининг ҳам зарралари зич ва нур ўтказмайдиган тузилишга эга эканлиги аниқланди.

Бизнинг вазиятда дастлабки ПВХ заррачаларини дисперслиги топографик юзанинг ғадир-будирлигига таъсир кўрсатмади. 5-расмда дастлабки ПВХ кукуни заррачалари (А) ва сорбентларнинг тешиклари хар

хил бўлган заррачаларини (Б,С,Д) микрофотографиялари келтирилган. Расмлардан кўриниб турибдики, заррачаларнинг фрагментлари сферик шаклга ботиқларга эга.



А Б С Д
5-расм. Дастлабки ПВХ кукуни (А), ОН-шаклдаги П-МДА-1 (Б), НСl-шаклдаги П-МДА-1 (С), П-МДА-1-Сr (Д) заррачаларининг микрофотографиялари келтирилган.

Электронсканерловчи микроскопда ўтказилган тадқиқотлар дастлабки ва модифицирланган намуналарни таҳлил қилиш имконини берди. Олинган натижалар 5-расмда келтирилган.

4-жадвал.

Дастлабки ва модифицирланган намуналарни элемент таркиби

№	Элементлар	А, в %	σ	Б, в %	Σ	С, в %	Σ	Д, в %	σ
1	Cl	32,8	1,1	16,1	0,4	24,6	0,7	15,5	0,5
2	N	---	---	5,2	1,6	5,1	1,9	5,3	2,1
3	Cr	---	---	---	---	---	---	13,4	0,2

Жадвалдаги σ белгиси, таҳлилнинг аниқлик даражасини билдиради, у бирдан катта ёки кичкина бўлиши мумкин. Агар σ катта бўлса, аниқлик даражаси кичик, агар кичик бўлса, аниқлик даражаси юқори бўлади. Шундай қилиб, жадвалдан кўриниб турибдики, Б, С, Д намуналарда хлор атомларининг миқдори, Д намунада хром атомларининг миқдори аниқроқ топилган. Электрон микроскопда олинган натижаларга кўра, хром атомларининг миқдори 13,4% ни ташкил қилади, сорбция жараёнини ўрганишда топилган тажриба маълумотларига 14,2% жуда яқин.

5-жадвал

П-МДА-1 сорбцион хоссаларига кимёвий реагентларнинг таъсири

Муҳит	Синов шароитлари		CAC, мг-экв/г		$\frac{CAC_{\text{охир}}}{CAC_{\text{бошл}}}$, %
	⁰ C	соат	дастл.	охир.	
П-МДА-1 (ПВХ+аммиак)					
1%HNO ₃	25	48	5,31	5,40	97,5
5%HNO ₃	25	48	5,35	5,40	98,6
1%HCIO ₄	25	48	3,37	5,40	99,1
5%HCIO ₄	25	48	3,37	5,40	99,1
5%NaOH	100	10	3,38	5,40	99,6
П-МДА-6 (ПВХ+ГМДА)					
1%HNO ₃	25	48	6,84	6,96	98,6
5%HNO ₃	25	48	6,83	6,96	97,7
1%HCIO ₄	25	48	6,84	6,96	98,6
5%HCIO ₄	25	48	6,84	6,96	98,6
5%NaOH	100	10	6,93	6,96	99,5

Ўрганиладиган сорбентларни турли кимёвий реагентлар таъсирига барқарорлигини тавсифлаш учун, шу жумладан кучли оксидловчиларнинг таъсирига, умумқабул қилинган синов усулларида фойдаланилди. Сорбентларнинг намуналари турли кислоталарнинг ва асосларнинг эритмаларида 10 дан 48 соатгача бўлган вақтда тутиб турилди. Уларни кимёвий агентларнинг қолдиқларидан тозалашдан кейин САСнинг қиймати аниқланди. 5-жадвалда сорбентларни турли муҳитларга барқарорлигини тавсифловчи маълумотлар келтирилган.

Тадқиқотлар натижасида барча синалган сорбентлар регенирловчи эритмаларга етарлича барқарор эканлиги аниқланди. Олинган тадқиқот натижалари асосида ишлаб чиқилган ионитларни саноатнинг турли тармоқларида: гидрометаллургия, саноат сувларини тозалаш, оқава сувларни тозалаш ва бошқаларда фойдаланиш учун тавсия этишимиз мумкин.

Диссертациянинг «**Олинган ион алмашинувчи материалларнинг сорбцион хоссалари ва уларнинг қўлланилиш соҳалари**» номли тўртинчи бобида олти валентли хром ва олти валентли молибден ионларини сунъий ва технологик эритмалардан статик ва динамик шароитларда сорбциялаш бўйича олинган натижалар келтирилган. Синтез қилинган анионитларни қўлланилиш соҳалари кўрсатиб берилди.

Бу ионлар кучли оксидловчилар бўлганлиги учун организмга тушганидан кейин ҳаёт фаолияти учун муҳим бўлган аъзоларга салбий таъсир кўрсатади. Сорбцион усуллар ёрдамида сувли эритмалардан Cr(VI) йўқотиш қийин, айниқса кислотали эритмалардан, чунки у сорбентнинг функционал гуруҳларини оксидлайди ва уни парчалайди. Адабиётларда оқава сувларни олти валентли хромнинг ионларидан турли сорбентлар ва углеродли адсорбентлар ёрдамида тозалашга катта аҳамият берилган.

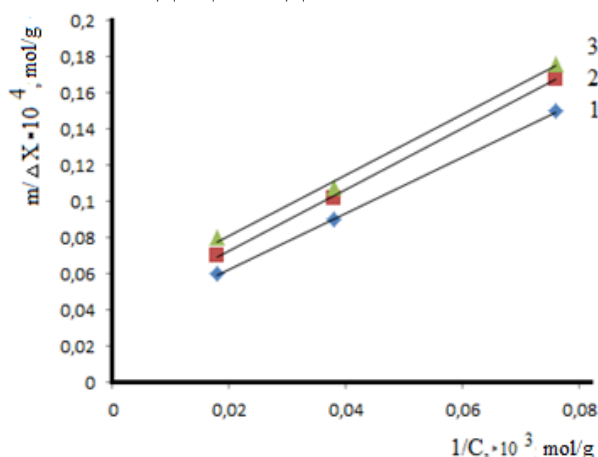
Оқава сувларни Cr(VI) ионларидан тозалашда ионалмашинув усули энг замонавий усул ҳисобланади. Бу усулда эритманинг pH қийматини ушлаб туриш шарт эмас, хром фойдали кимёвий модда сифатида қайтади ва тозаланган сув ҳам қайта ишлаб чиқаришга қайтади, оқава сув эса тўлалигича Cr(VI) ионларидан тозаланади, унинг балиқчилик хўжалиги объектлари учун оқава сувларидан очиқ сувларга тушадиган қабул қилинган жоиз концентрацияси 0,02 мг/л га тенг; маданий-маиший объектлари ва хўжалик-ичимлик мақсадлари объектлари учун 0,05 мг/л ни таъмин қилади.

Шу муносабат билан сорбцион хоссаларни ўрганиш, жумладан, Cr(VI) ионларини эритмалардан 100% маҳаллий хом ашё асосида олинган П-МДА-1 сорбент ёрдамида сорбцияланиш жараёнларининг кинетикаси ва термодинамикасини ўрганиш долазрб муаммолардан бири ҳисобланади.

Cr₂O₇²⁻ ионларини П-МДА-1 сорбент ёрдамида сорбцияси вақтга, ҳароратга, бошланғич эритмадаги Cr₂O₇²⁻ ионларнинг концентрациясига боғлаб ўрганилди. Сорбент ва эритма ўртасидаги сорбцион мувозанат барча ҳолатларда 50 минут давомида ўрнатилади ва бихромат ионларининг асосий массаси 100 минут давомида ютилади. Жараённинг ҳароратини ортиши билан солиштирма сорбциянинг ортиши кузатилади, бу сорбцияланаётган

ионларнинг ҳаракатчанлигини ортиши ва ҳарорат ортиши билан сорбентнинг кириш қийин бўлган қисмларини очилиши билан тушунтирилади.

Бихромат ионларини П-МДА-1 (6-расм.) сорбентга сорбцияланиш изотермаларидан кўриниб турибдики, ҳарорат ортиши билан солиштира сорбциянинг ортиши, хемосорбция реакциялари қоидаларига бўйсуна бошлайди. Бу металл ионларини бошланғич босқичда кўп миқдорда ютилиши ва сорбция вақти ортиши билан хром сорбцияланиши камайиши билан тасдиқланади.



6-расм. Хром ионларини сорбентга ютилиши учун $1/\Gamma$ ни $1/C$ га, 298,308,318К ҳароратларда боғлиқлиги.

6-расмда хром ионларини сорбентга ютилиш жараёни учун $1/\Gamma$ ни $1/C$ га боғлиқлиги келтирилган. Бу боғлиқликнинг тўғри чизиқли характери ўрганилаётган жараёни мономолекуляр адсорбция қонуниятларига бўйсунишини кўрсатади. Хром ионининг алмашинув жараёни ўз-ўзидан эркин энергиянинг камайиши, энтальпия ва энтропиянинг ортиши билан боради (6-жадвал).

Системанинг энтальпиясини ортиши хром ионлари билан сорбент ўртасида боғ мавжудлигини кўрсатади. 6-жадвалдан кўриниб турибдики, адсорбция мувозанати константасининг катталиги бирдан катта, бу П-МДА-1 сорбентга $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионларини сорбцияланиш жараёнини селективлигини кўрсатади.

6-жадвал

Хром ионларини П-МДА-1 сорбентга ютилиши вақтида термодинамик функцияларнинг ўзгариши

Т, К	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-4},$ моль/г	К	$\Delta G, \text{Ж/моль}$	$\Delta H, \text{Ж/моль}$	$\Delta S,$ Ж/моль·К
298	13,11	238	-24956,6	7059	107,4
308	13,52	224	-25640		106,4
318	13,72	200	-26170,7		104,5

Кейинги жадвалда сорбентнинг ДАС қийматини эритма концентрациясига боғлиқлигини ўрганиш натижалари ва эритмани П-МДА-1 сорбент солинган колонкадан ўтиш тезлиги келтирилган.

Эритманинг концентрацияси 10 дан 100 мг/л гача ортиши ва эритманинг ўтиш тезлиги 50 дан 100 мл гача ортиши найжасида сорбентнинг сорбцион сиғими деярли ўзгаришсиз қолади, етарли даражада юқори бўлади ва сувни тозалаш шароитига жавоб бера олади.

Дастлабки эритманинг концентрациясини ва ўтказиш тезлигини П-МДА-1 сорбентнинг ДАСга таъсири (САС_{HCl}-3,0 мг-экв/г).

[K ₂ Cr ₂ O ₇], г/л	K ₂ Cr ₂ O ₇ эритмасини ўтказиш тезлиги,	K ₂ Cr ₂ O ₇ бўйича а ДАС, мг/г	Cr ₂ O ₇ ²⁻ бўйича ДАС, мг/г	рН	
				аввал	кейин
0,1	50	470	345	4,2	5,8
0,1	100	462	339	4,5	5,8
0,05	50	476	350	4,9	5,8
0,05	100	463	340	4,9	5,8
0,01	50	475	349	4,2	5,8
0,01	100	461	34	4,2	5,8

7-жадвалда калий бихромат эритмасининг концентрациясини таъсири ва эритмани сорбентдан ўтказиш тезлигини ДАСга таъсирини ўрганиш натижалари келтирилган. Поливинилхлоридни аммиак билан кимёвий модификациялаш орқали олинган сорбент П-МДА-1 ўзининг сорбцион хоссаларига кўра полиакрилонитрилдан ва стиролни дивинилбензол билан сополимеридан олинган ионалмашинувчи сорбентлардан қолишмайди.

Оқава сувларни ва технологик сувларни бихромат ионларидан тозалаш учун П-МДА-1 ва П-МДА-6 сорбентлар ёрдамида сунъий эритмалардан хром (VI) ионларини динамик сорбция-десорбциясининг карралилигига қараб техник режим ишлаб чиқилган. Бунинг учун ПВХни аммиак билан модификациялаб олинган ва САС=5,35 мг-экв/г бўлган сорбент колонкага солинди ва HCl 0,1 н. эритмаси билан фаоллаштирилди ва концентрацияси 1 г/л бўлган K₂Cr₂O₇ эритмаси 1-4 л/с тезлик билан ўтказилди. Бунда сорбентнинг хром ионлари бўйича динамик алмашиниш сиғими (ДАС) 350 мг/г га тенг (8-жадвал).

Сорбция-десорбция карралилигини П-МДА-1 сорбентнинг Cr₂O₇²⁻ иони бўйича ДАСга таъсири

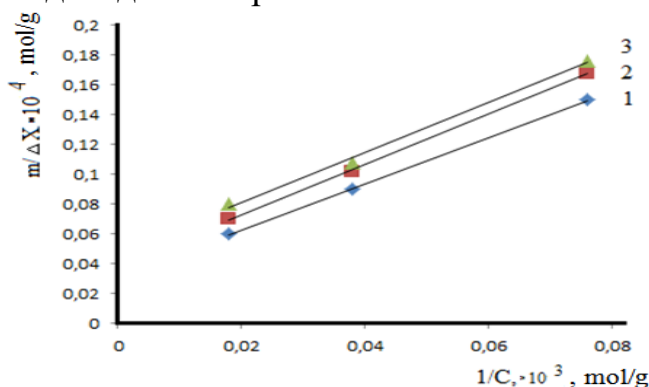
ДАС, мг/г	ДАС _{бошл} , мг/г	КОН 2%ли сувли эритмаси билан регенерациялашдан кейин										
по Cr ₂ O ₇ ²⁻	364	352	354	357	351	352	354	353	356	355	357	

Молибденнинг сорбцияси статик шароитларда ўрганилди. Молибден ионларини сорбентларга ютилиш изотермаларидан кўришиб турибдики (7-расм), концентрация ортиши билан бу жараён хемосорбция реакциялари қоидаларига бўйсуну бошлайди.

Буни бошланғич босқичда металл ионларининг кўп миқдорда ютилиши ва сорбция давомийлигининг ортиши билан молибденнинг сорбциясини камайиши ҳам тасдиқлайди.

8-расмда молибден ионларини турли хароратларда П-МДА-1 сорбентга сорбцияланиш жараёни учун 1/Г ни 1/С боғлиқлик графиги келтирилган. Бу боғлиқликнинг тўғри чизиqli характерга эга эканлиги, ўрганилаётган жараёни мономолекуляр адсорбция қонуниятларига бўйсунганини кўрсатади.

Молибден ионларини сорбентларга ютилишида термодинамик функцияларнинг ўзгаришларини аниқлаш бўйича олинган маълумотлар 9-жадвалда келтирилган.



8-расм. Молибден ионларини сорбентга 298, 308, 318К хароратда сорбцияси учун 1/Г ни 1/С га боғлиқлиги.

9-жадвал

Молибден ионларини сорбентларга сорбцияланиш вақтида термодинамик функцияларни ўзгариши

Т, К	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-4}, \text{моль/г}$	К	$\Delta G, \text{Ж/моль}$	$\Delta H, \text{Ж/моль}$	$\Delta S, \text{Ж/моль} \cdot \text{К}$
298	16,66	4761,9	-20970	15000	120,7
308	17,03	4000,0	-21228		117,6
318	18,125	3333,3	-21433		114,5

Жадвалда келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, молибден ионларини алмашиниш жараёни ўз-ўзидан системанинг эркин энергиясини камайиши, энтальпияни ва энтропияни ортиши билан кечади. Бу жараёнда системанинг энтропиясини ортишини молибденнинг битта иони боғланганда иккита ионнинг чиқарилиши билан тушунтириш мумкин.

Тадқиқот натижаларини солиштириш, модификацияловчи реагентнинг табиатини сорбентларнинг ўрганилаётган металл ионларига нисбатан сорбцион хусусиятларига таъсири ҳақида хулоса қилиш имконини беради.

П-МДА-1 сорбентларини молибден бўйича статик алмашинув сифимини аниқлаш учун Олмалик ТМК (ЦПРМ МПЗ АО АГМК)технологик эритмаларида тажрибалар олиб борилди.

10-жадвал

Анионитни молибденга нисбатан Олмалик ТМК АЖ (ЦПРМ МПЗ АО АГМК) «маточный» эритмасидан сорбция қилиш қобилияти
($m_{\text{сорб}}=1,00\text{г}$, $T=300\text{К}$, $t=48 \text{ соат}$, $V=100\text{мл}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 322 \text{ г/л}$, $\text{pH}=1,0$; арашмалар миқдори, $\text{Cu} - 0,232$; $\text{Re} - 0,001$; $\text{Fe} - 0,191$; $\text{Zn} - 0,135 \text{ г/л}$)

№	Анионит тури	$C_{\text{равн}} (\text{Мо}) \text{ г/л}$	Сорбентдаги Мо миқдори, мг/г
1	Бошл.тех.эритма	6,9	-
2	Sim 202/4408	6,8	10
3	МДА-1	6,3	60
4	МДА-1+2	6,1	80
5	МДА-2	6,3	60
6	МДА-6	6,1	80
7	**МДА-7	5,6	65
8	МДА-9	6,1	80

10-жадвалдан кўриниб турибдики, ишлаб чиқилган сорбентлар етарлича молибденга нисбатан юқори сорбцион қобилиятни намоён қилади, у баъзи ҳолатларда ҳорижий сорбентлардан устун туради. Хусусан, Purolite фирмасининг сорбенти молибденни ЦПРМ АГМК “маточный” эритмасида кузатиладиган сульфат кислотанинг катта концентрацияларида юта олмайди.

Маълумки, технологик эритмалардан қимматбаҳо компонентларни ажратиб олиш сорбцион жараёнлари динамик шароитларда олиб борилади. Шунинг учун технологик эритмалардан молибден сорбцияси бўйича олиб борилган кейинги тадқиқотлар динамик шароитларда олиб борилди.

Олинган тадқиқот натижалари 11-жадвалда келтирилган. 11-жадвалдан кўриниб турибдики, сорбент МДА-1 молибденга нисбатан каттагина сорбцион қобилиятга эга, сорбциянинг бошланғич босқичларида металл ионларини ажратиб олиш даражаси 90%дан ортади, бу даражада ДАС 60,8 мг/мл ни, умумий ДАС эса 72,6 мг/мл ташкил қилади.

11-жадвал

Молибденни П-МДА-1 сорбентга (сульфат кислотали шаклда) «маточный» эритмадан динамик сорбциясини ўрганиш

($[Re]=1,0\text{мг/л}$; $[Mo]=6900\text{мг/л}$; $[H_2SO_4]=322\text{г/л}$; $[Cu]=232\text{мг/л}$; $[Fe]=191\text{мг/л}$; $[Zn]=29\text{мг/л}$). Ўтказиш тезлиги 60-65мл/соат; $T=20-22^\circ\text{C}$, $m_{\text{сорб}}=30\text{ г}$, $V_{\text{сорб}}=85-90\text{см}^3$, колонка $d=2,5\text{см}$, $h=20\text{см}$.

№	Ўрганилаётган эритманинг ҳажми, мл	Эритмадаги Мо конц-яси, мг/л	Мо ажратиб олиш, %	Сорбцияланган Мо миқдори, мг
1	100	-	100	690
2	110	2,45	99,7	758,7
3	60	621	91	376,7
4	55	3500	50,72	187
5	40	4700	31,88	88
6	50	5340	22,61	78
Σ	415		76,07	2178,5

Технологик жараённинг муҳим босқичларидан бири қимматли компонентларни тўйинган сорбентдан десорбциялаб олишдан иборат. Шу муносабат билан молибденни тўйинган сорбентдан П-МДА-1 бир хил миқдордаги Мо (72,6 мг/г) ионлари аммиакнинг турли концентрацияларида (2,5: 6,5: 12,5%) десорбцияси бўйича тадқиқотлар олиб борилди.

12-жадвал

«Маточный» эритмада тўйинган П-МДА-1 сорбентдан аммиакнинг 12,5%ли эритмаси ёрдамида молибденни десорбциялаш ($[Mo]=72,6\text{ мг/г}$).

Ўтказиш тезлиги 100 мл/час; $T=20-22^\circ\text{C}$, $m_{\text{сорб}}=30\text{ г}$.

№	Элюат ҳажми, мл	Мо элюатдаги конц.си, мг/л	Десорб Мо миқд., мг	Ажратиб олинган Мо, %
1	100	16300	1630	74,8
2	100	5358	535,8	24,60
3	100	1,31	0,19	0,05
4	100	0,83	0,12	0,03
5	100	0,58	0,06	0,02
Σ	500		20,84	99,56

Олинган натижалар асосида десорбцияни аммиакнинг 12,5%ли сувли эритмаларида ўтказиш жоиз, деган хулоса қилинди.

П-МДА-1 сорбентни сорбцион хоссаларини сунъий ва технологик эритмалардаги хром ва молибден ионларига нисбатан ўрганиш билан, унинг хром ва молибден ионлари бўйича сорбцион қобиляти импорт сорбентлардан қолишмайди.

Диссертациянинг «**Полимерларнинг кимёвий ўзгаришларини олиб бориш ва физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш услублари**» номли бешинчи бобида дастлабки ва ёрдамич реактивларнинг физик-кимёвий тавсифлари, анионалмашинувчи сорбентни синтез қилиш усуллари келтирилган. Ионалмашинувчи сорбентларни тадқиқ қилишнинг физик-кимёвий усуллари, олинган натижаларни ҳисоблаш ва қайта ишлаш усуллари таърифланган.

ХУЛОСА

1. Поливинилхлоридни аммиак ва гексаметилендиамин билан таъсирлашув жараёнига турли омилларнинг таъсирини, активланиш энергияси, компонентлар бўйича реакция тартиби ва бу реакциянинг тезлигини куйимолекуляр компонентнинг концентрациясига боғлиқлиги ўрганиш натижасида ушбу жараён гетероген жараёнларда кузатиладиган қонуниятларга бўйсунганини кўрсатилди.

2. Суспензион поливинилхлоридни аммиак ва гексаметилендиамин билан таъсирлашиш жараёнининг физик-кимёвий қонуниятларини ўрганиш, маҳаллий хом ашё асосида янги турдаги анионалмашиниш материалларини олишнинг оптимал шароитлари бўйича тавсиялар ишлаб чиқиш имконини берди.

3. ИҚ-спектроскопия, сканирловчи электрон микроскопия, потенциометрик титрлаш усуллари ёрдамида олинган ионитларнинг тузилиши ва агрессив кимёвий муҳитга нисбатан барқарорлиги ўрнатилди. Бу материалларнинг анионалмашинувчи хоссаларини таркибида бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминогруҳларнинг борлиги, кимёвий барқарорлигини эса чокланган структураси белгилаб беради.

4. Хром (VI) ва молибден (VI) ионларини сорбциялаш кинетикаси ва термодинамикаси ўрганилади. Топилган кинетик ва термодинамик параметрлар синтез қилинган ионитни сорбцияланган ионларга нисбатан юқори мойилликка эга эканлигини ва хром (VI) ионлари каби оксидловчиларга нисбатан барқарорликка эга эканлигини кўрсатади. Олинган натижалар ионитни технологик эритмалардан бу ионларни ажратиб олиш учун қўллашда тавсия қилиш имконини берди.

5. Технологик эритмалардан хром (VI) ва молибден (VI) ионларига нисбатан П-МДА-1 сорбентининг сорбциялаш хоссаларини ўрганилиб саноатда фойдаланиш учун тавсия этилди.

6. П-МДА-1 анионити «Олмалиқ тоғ металлургия комбинати» АЖ га сульфат кислота ишлаб чиқарадиган цехнинг ювиш сувларидаги молибденни ажратиб олишга тавсия этилди.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ НА ОСНОВЕ НАУЧНОГО СОВЕТА
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ
ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ЮСУПОВА НАРГИЗА МАХАММАСИДИҚ ҚИЗИ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ АНИОНИТОВ НА
ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

**02.00.04 - Физическая химия
02. 00. 06 - Высокомолекулярные соединения**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент – 2020

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2019.2.PhD/K127.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана
Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета www.ik-kimyo.nuuz.uz Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ZiyoNet.uz)

Научный руководитель:

Гафурова Дилфуза Анваровна
доктор химических наук, доцент

Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты

Каттаев Нуритдин Тўраевич
доктор химических наук, доцент

Троров Хамза Турсунович
доктор химических наук, доцент

Ведущая организация:

Ташкентский химико-технологический институт

Защита диссертации состоится « 16 » декабря 2020 г. в 12⁰⁰ часов на заседании разового Научного совета на основе Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 227-12-24, факс: (+99824) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № 95). Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: nauka@nuu.uz.

Автореферат диссертации разослан « 4 » 12 2020 года.
(протокол рассылки № 11 от « 4 » 11 2020 года).



Х.Т. Шарипов
Председатель разового научного совета
по присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор

З.А.Сманова
Ученый секретарь разового
научного совета по присуждению
учёных степеней, д.х.н., профессор

А.Ж.Холиков
Председатель разового научного семинара при
научном совете по присуждению учёных
степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире с развитием производств, а также их мощностей и увеличением численности населения потребность к ионообменным материалам соответственно вырастает. Получение экологически безопасных, недорогих, легко синтезируемых, простых в использовании сорбентов и их применение в различных технологических процессах промышленности, металлургии, химической промышленности, включая очистку сточных и поверхностных вод от ионов тяжелых металлов, отделение цветных, благородных и редких металлов из сложных растворов и технологических смесей являются важными, как теоретически, так и практически.

Во всем мире проводятся обширные исследования по получению материалов с высокими сорбционными свойствами и селективных, термически и химически стойких ионообменных материалов, которые помогают преодолевать промышленные и экологические проблемы. В частности, проделана большая работа по созданию ионообменных сорбентов с высокой селективностью к ионам, определению кинетики сорбции ионов металлов, физико-химических процессов в фазе сорбента, механизмов образования комплексов металлов.

В нашей стране с целью развития химической промышленности особое внимание уделяется производству новых типов сорбентов, отвечающих современным требованиям. На основе проведенных нормативных мероприятий в данном направлении достигнуты определенные результаты, особенно, по разработке научных основ получения сорбентов, высокоселективных к ионам металлов, и осуществлены широкомасштабные мероприятия в области обеспечения местного рынка импортзамещающими химическими сорбентами. В Стратегии действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан¹ намечены важные задачи, направленные на «освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе конкурентоспособности отечественных товаров на внешних и внутренних рынках». В этой связи приобретает важное значение создание высокоэффективных и экологических чистых технологий для получения сорбционных материалов на основе местного сырья, синтез новых эффективных сорбентов и их применение для концентрирования и извлечения ионов металлов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 г. № ПФ-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и ПК-3983 от 25 октября 2018 г. «О мерах по ускорению развития химической промышленности в Республике Узбекистан» и 3 апреля 2019 г. № ПК-4265 Постановлении «О дальнейшем реформировании химической промышленности и повышении

¹ Указ Президента Республики Узбекистан УП №4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии Действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

инвестиционной привлекательности» и других нормативных актах, связанных с этой деятельностью.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии в Республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий в Республике: VII.«Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Суспензионный поливинилхлорид (ПВХ) в виде мелких гранул является одним из многотоннажно получаемых в мире и широко применяемых в различных областях полимерных материалов и поэтому в научной литературе имеются много работ посвященных ему. В области модификации ПВХ, улучшению свойств и расширению областей его применения необходимо отметить проведенные научные изыскания Мулая, Зильбермана Е.Н., Зверева М.П., Вольфа Л.А., Солдатов В.С., Симановой С.А., Wang L.S., Carraher C.E., Геллер Б.Э., Inamuddin Mohammad Luqman и других учёных. Узбекские ученые Ахмедов К.С., Ризаев Н.У., Аскарлов М.А., Жалилов А.Т., Мусаев У.Н., Бабаев Т.М., Курбанов Ш.А., Мухамедиев М.Г., Гафурова Д.А. и другие своими научными исследованиями внесли большой вклад в решение проблем синтеза ионообменных полимеров методами полимераналогичных превращений с модификацией нитрильных групп полиакрилонитрила, и привитой полимеризацией к полипропилену различных функциональных мономеров, которое находит широкое применение в различных областях народного хозяйства нашей республики, в частности в медицине, водоподготовке гидрометаллургии, нефтехимической промышленности, а также для решения экологических проблем.

Получение нового вида ионообменного материала на основе модификации ПВХ, содержащего одновременно первичные и вторичные аминогруппы, путём химической модификации его аммиаком и гексаметилендиамином, а также дальнейшее введение в структуру полимера новых элементов, исследование их физико-химических свойств создаёт условия для получения новых импортозамещающих и конкурентоспособных функциональных полимеров с уникальными свойствами.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с научно-исследовательским планом Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека по государственному гранту:ПЗ-20170925290+ПЗ-2017092965+GP-20170927395«Получение ионитов на основе местного сырья и их применение для сорбции цветных и редких металлов из отходов производства»(2018-2020 гг.).

Цель исследования является определение физико-химических свойств процесса синтеза новых анионообменных смол на основе поливинилхлорида и областей их применения.

Задачи исследования:

исследование физико-химических особенностей получения анионообменных материалов на основе поливинилхлорида модификацией его аммиаком и гексаметилендиамином;

определение физико-химических свойств полученных анионообменных материалов и установление их морфологии и структуры;

исследование ионного равновесия для полученных анионитов с целью выяснения основности функциональных групп;

исследование кинетики и термодинамики процесса сорбции ионов хрома, молибдена полученными анионообменными материалами;

исследование химической устойчивости и возможности многократного использования полученного анионита в динамических условиях;

установление возможности использования разработанных анионообменных материалов в качестве сорбентов для очистки сточных вод гальванического производства от ионов токсичных металлов и извлечение ценных компонентов из технологических растворов.

Объектами исследования являются поливинилхлорид, иониты на основе поливинилхлорида, сорбент, бихромат и молибдат ионы, кислота, щелочь.

Предмет исследований химическое превращение, модификация полимеров, хемостойкость сорбентов, веществ, сорбция, десорбция, кинетика и термодинамика процессов, физико-химические свойства анионитов.

Методы исследования. В процессе исследования применены современные теоретические и экспериментальные методы такие, как ИК-Фурье-спектроскопия, рентгенография, потенциометрия, сканирующая электронная микроскопия, атомная адсорбция и другие.

Научная новизна работы:

впервые выявлены особенности получения гранулированных сорбентов химической модификацией поливинилхлорида аммиаком и гексаметилендиамином в гетерогенных условиях;

определена взаимосвязь между структурой и физико-химическими свойствами полученных анионообменных сорбентов;

доказаны механизм сорбции различных ионов металлов из водных растворов разработанными сорбентами, взаимодействие компонентов имеющие как ионно-ионные, так и комплексные эффекты;

определена химическая стойкость синтезированных сорбентов, в том числе устойчивость к ионам хрома (VI), которые являются сильными окислителями.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

синтезированы гранулированные анионообменные смолы, содержащие анионообменные группы на основе местных полимеров;

полученные анионообменные смолы обладают способностью сорбировать ионы хрома (VI) и по этому свойству не уступают зарубежным аналогам;

доказана возможность использования анионита в гидрометаллургии для выделения молибдена из технологических растворов ОАО «Алмалыкский ГМК».

Достоверность полученных результатов обосновывается тем, что экспериментальные результаты получены с применением современных методов исследования, таких как ИК-спектроскопия, рентгенография, потенциометрия, сканирующая электронная микроскопия, атомная адсорбция и другие. Выводы в работе сделаны на основе результатов, обработанных с использованием уравнений, используемых в современных теориях кинетики и термодинамики процессов, молекулярной адсорбции и ионного равновесия.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования.

Теоретическая значимость результатов исследования заключается в демонстрации возможности управления процессом получения ионитов с требуемыми свойствами, изучая кинетику получения новых гранулированных анионообменных материалов на основе поливинилхлорида и физико-химические свойства полученных полимеров.

Практическая значимость результатов исследования заключается в очистке с помощью полученных анионообменных гранулированных материалов сточных вод промышленных предприятий от ионов хрома (VI), а также отделением ионов молибдена из технологических растворов..

Внедрение результатов исследования. На основании научных результатов по физико-химическим свойствам анионообменных смол на основе поливинилхлорида:

получен патент «Способ получения ионообменных гранулированных материалов» (№ IAP 2010 0255; 27.09.2012 г.) Агентства интеллектуальной собственности Республики Узбекистан. Результаты дали возможность синтезировать нового полимерного сорбента;

сорбенты, синтезированные модификацией поливинилхлорида аммиаком внедрены в практику АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» для выделения молибдена из промывных растворов цеха по производству серной кислоты (справка АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» № 63-221 от 12 июня 2020 года). Результаты дали возможность извлечения ионов молибдена из сточных вод.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования доложены и обсуждены на 13, в том числе 4 международных и 9 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 20 научных трудов, из них 1 патент, 4 научные статьи в научных журналах, в том числе 2 в Республиканском и 2 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объём диссертации составляет 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

В первой главе диссертации **«Синтез ионообменных материалов, их свойства и области применения»** изложены результаты проведенных по данной теме исследований, полученные в иностранных и отечественных работах. Проведено объединение данных и сделаны научные выводы, а также на основе анализа данных из литературы определены цель, задачи, актуальность и важность диссертационной работы.

Вторая глава диссертации под названием **«Физико-химические особенности получения анионообменных материалов путем химического превращения поливинилхлорида»** посвящена изучению кинетических закономерностей модификации ПВХ аммиаком и гексаметилендиамином.

С целью определения оптимальных условий получения анионообменных материалов нами изучены кинетические закономерности процесса химической модификации ПВХ аммиаком и гексаметилендиамином. Для этого проведены исследования зависимости СОЕ полученных анионитов от продолжительности реакции, температуры, концентрации модифицирующих реагентов, природы растворителей и модуля ванны.

Влияние продолжительности процесса на химическую модификацию ПВХ аммиаком изучено в интервале температур от 413 до 453К в течение 4-12 часов. Результаты этих исследований приведены на рис.1.

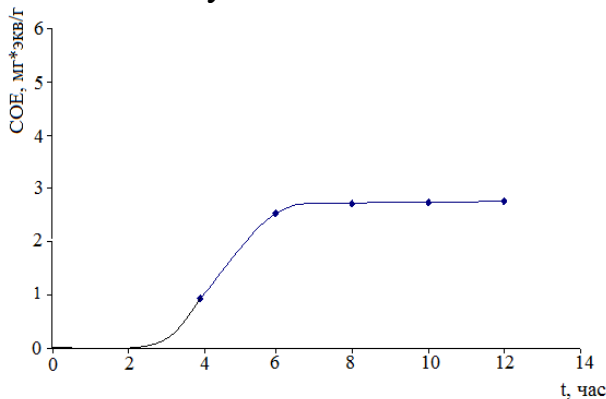


Рис. 1. Зависимость СОЕ (по 0,1 н. НСl) полученных анионитов от продолжительности реакции при температуре реакции при 433К.

Как видно из рис. 1., с увеличением продолжительности реакции СОЕ анионитов увеличиваются. Например, увеличение продолжительности от 4 до 12 часов приводит к повышению СОЕ ионитов от 2,88 до 4,49 мг-экв/г,

вместе с тем при относительно высоких температурах (443-453К) наблюдается окончание процесса: после 6-ти часов ионообменная емкость продукта почти не меняется.

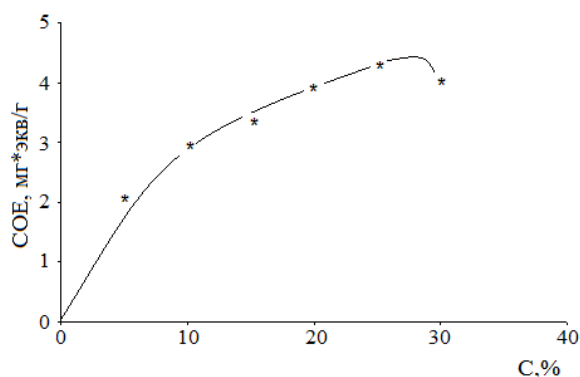


Рис. 2. Зависимость статической обменной ёмкости П-МДА-1 от концентрации аммиака (τ =6 часов, $T=433$ К)

Как видно из рис. 2, с повышением концентрации аммиака СОЕ полученных анионитов увеличивается.

В случае проведения реакции при концентрации выше, чем 25% наблюдается окончание реакции модификации и при этом СОЕ анионитов остается практически неизменным. Таким образом, наиболее подходящей концентрацией аммиака для проведения реакции модификации ПВХ является 25% раствор аммиака. Ограниченность значения СОЕ при концентрации выше, чем 25%, по-видимому, объясняется уменьшением степени сшивки и частичного растворения полимера.

Результаты химической модификации ПВХ аммиаком при различной температуре приведены в табл.1.

Таблица 1.

Влияние температуры на химическую модификацию ПВХ аммиаком

Температура, К	Продолжительность реакции, час	Концентрация аммиака, %	СОЕ по HCl, мг-экв/г
413	6	25	1,70
428	6	25	3,1
433	6	25	4,3
438	6	25	4,3
453	6	25	4,2

Таким образом, оптимальными условиями химической модификации ПВХ аммиаком является: температура - 433К, продолжительность реакции - 6 часов, проведение реакции модификации 25%-ным водным раствором аммиака, при модуле ванны 1:15.

Синтез анионита П-МДА-6 проводили взаимодействием исходного поливинилхлорида с 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80% раствором гексаметилендиамина при температуре 433 К в течение 8 часов. Так, при модификации поливинилхлорида аммиаком было установлено, что наиболее подходящим растворителем для данного процесса является глицерин и на основании этого реакцию модификации ПВХ проводили в растворе гексаметилендиамина в глицерине. Для проверки существования ионогенных

групп в продукте модификации определяли статическую обменную емкость (СОЕ) по HCl.

Результаты изучения влияния концентрации ГМДА на СОЕ модифицированного ПВХ приведены на рис.3.

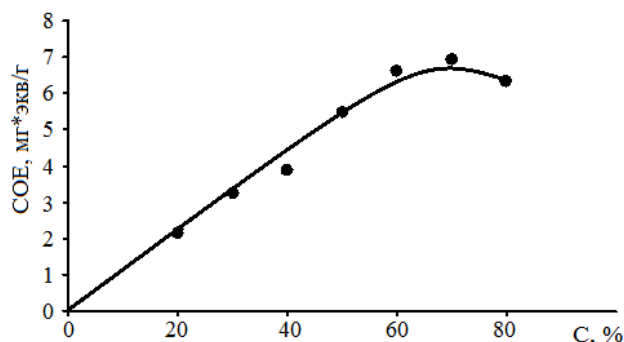


Рис. 3. Зависимость статической обменной ёмкости от концентрации ГМДА

Как видно из рис.3,повышение концентрации модифицирующего агента положительно влияет на процесс модификации ПВХ, о чем свидетельствует увеличение значения СОЕ полученных анионитов, который косвенно указывает на процент модификации полимера. Таким образом, наиболее подходящей концентрацией для проведения реакции модификации ПВХ гексаметилендиамином является 70%-ый раствор последнего.

Следующим этапом исследований было выявление наиболее приемлемой температуры реакции модификации ПВХ гексаметилендиамином. Реакцию проводили взаимодействием исходного поливинилхлорида 70 % раствором ГМДА в глицерине при T=408, 418, 428, 438, 448K, в течении 8 часов. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Влияние температуры на химическую модификацию ПВХ гексаметилендиамином (C_{ГМДА}=70%; τ =8 часов.)

Температура, °C	135	145	155	165	175
СОЕ, мг*экв/г	3,1	4,3	5,7	6,9	6,5

Результаты табл.2. показывают, что с увеличением температуры реакции увеличивается статическая обменная ёмкость синтезированных ионитов, а значит и процент модификации полимера увеличивается. Уменьшение модификации полимера при температуре выше, чем 165°C, объясняется процессом деструкции ПВХ при температуре выше 160°C. Это предположение подтверждается уменьшением СОЕ получаемых продуктов. (табл. 2).

Влияние продолжительности реакции на ход реакции модифицирования ПВХ гексаметилендиамином представлено в табл.3.

Таблица 3.

Влияние продолжительности времени реакции на химическую модификацию ПВХ аммиаком(C=25%; T=165°C.)

Время, τ	6	8	10	12
СОЕ, мг*экв/г	5,49	6,9	7,0	7,0

Из табл.3 видно, что с увеличением продолжительности реакции модификация ПВХ гексаметилендиамином СОЕ полученных анионитов увеличивается и после достижения времени больше 8 часов дальнейшее ее увеличение в незначительной степени влияет на значение СОЕ анионита П-

МДА-6. Таким образом, проведение реакции модификации в данной системе в течение 8 часов является необходимым и достаточным.

Таким образом, проведённые исследования показали, что наиболее оптимальными условиями получения анионообменного материала при модификации ПВХ гексаметилендиамином являются: проведение реакции при температуре 438К, при продолжительности времени 8 часа, при концентрации ГМДА 70% в глицерине и при модуле ванны 1:15. При этом максимальное значение СОВ по НСІ составило 6,8-7,2 мг-экв/г.

Для характеристики химического строения анионита П-МДА-1 и П-МДА-6 были проведены ИК-спектроскопические исследования.

Для характеристики ионогенных групп в полученном ионообменном материале проводили потенциометрическое титрование в статических условиях методом отдельных навесок, кислотность при этом изменяли путём прибавления к навеске сорбента различных количеств 0,1 н НСІ и 0,1 н NaCl. Строили интегральные и дифференциальные кривые потенциометрического титрования модифицированного аммиаком и гексаметилендиамином поливинилхлорида 0,1 н раствором НСІ.

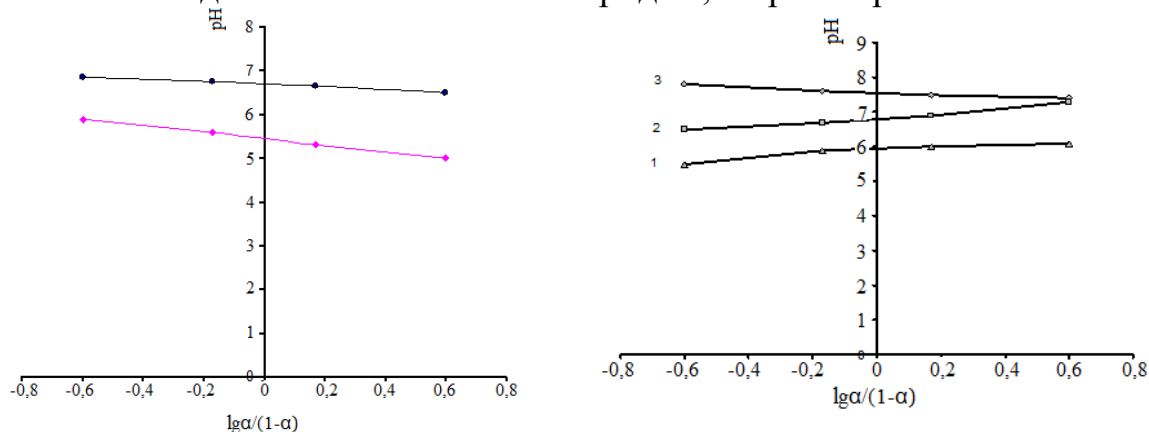


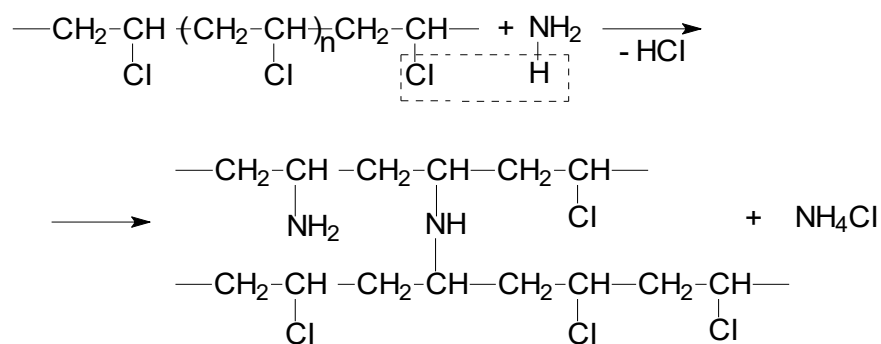
Рис.4. Зависимость pH от $\lg\alpha/(1-\alpha)$ модифицированного поливинилхлорида аммиаком (а) и ГМДА (б)

На кривых титрования имеется явный скачок, свидетельствующий о наличии групп основного характера в полимере. Для оценки силы основности этих групп была проведена обработка кривых титрования в координатах уравнения Гендерсона-Гассельбаха.

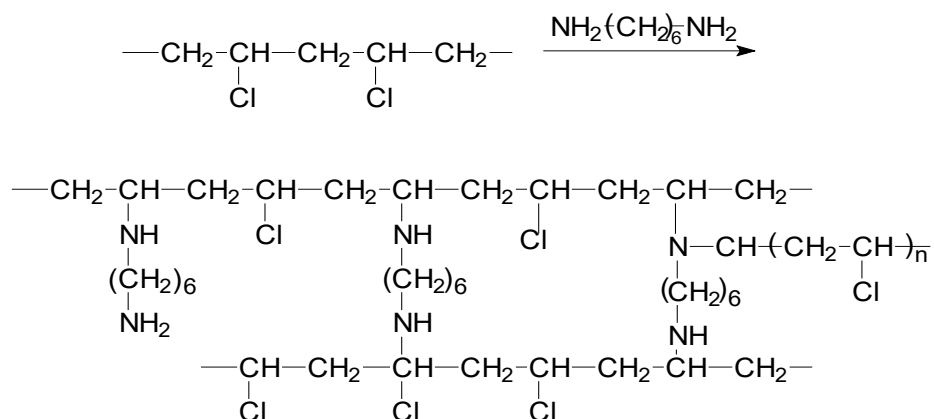
Значения pK_{α} для первичных аминогрупп для продуктов модификации ПВХ аммиаком составляет 5,5, а для вторичных, образованных сшиванием первичных аминогрупп полимера с другими макромолекулами поливинилхлорида, составляет 6,7.

На рис. 4.(б) видно, что в ионите П-МДА-6 имеются три функциональные группы с $pK_{\alpha} = 6,0; 6,8; 7,6$ что подтверждает наличие в ионите групп разной основности, соответствующие аминогруппам.

По данным ИК-спектроскопических исследований и потенциометрического титрования функциональных групп продукта модификации поливинилхлорида аммиаком и гексаметилендиамином было установлено предполагаемое химическое строение полимеров, условно названных П-МДА-1 и П-МДА-6:



Данная предполагаемая структура также подтверждается сохранением механической прочности анионита при взаимодействии различных растворов кислот и щелочей.



Исследованием влияния различных факторов (продолжительности реакции, температуры, модуля ванны, концентрации компонентов) на кинетику процесса модификации суспензионного поливинилхлорида растворами аммиака и гексаметилендиамина в гетерогенных условиях показано, что все эти факторы оказывают существенное влияние на степень замещения хлоридных групп в полимере на аминные. Значение статической обменной ёмкости полученных ионообменных материалов составляют от 5 мг-экв/г (для продуктов модификации аммиаком) до 7 мг-экв/г (для продуктов модификации гексаметилендиамином). Таким образом, видно, что этот важнейший физико-химический параметр, характеризующий ионообменные материалы, по своей величине не уступает значениям этого параметра, наблюдаемого для известных ионитов.

В третьей главе диссертации под названием «**Физико-химические свойства анионообменных материалов, полученных взаимодействием ПВХ с аммиаком (П-МДА-1) и гексаметилендиамином (П-МДА-6)**» приведены результаты изучения физико-химических свойств полимеров полученных химической модификацией ПВХ аммиаком и гексаметилендиамином.

Как известно, морфология и структура ионитов сильно влияет на его сорбционные и технологические характеристики. В результате проведенных исследований установлено, что частицы, как исходного полимера, так и продукта его модификации аммиаком обладают плотной светонепроницаемой структурой. В нашем случае дисперсность частиц

исходного ПВХ не влияло на шероховатость топографической поверхности. На рис. 5 представлены микрофотографии частиц порошков исходного ПВХ (А), сорбентов (Б, С, Д) с различными размерами отверстий. Из полученных снимков следует, что фрагменты частиц имеют плавные сферические формы и углубления.

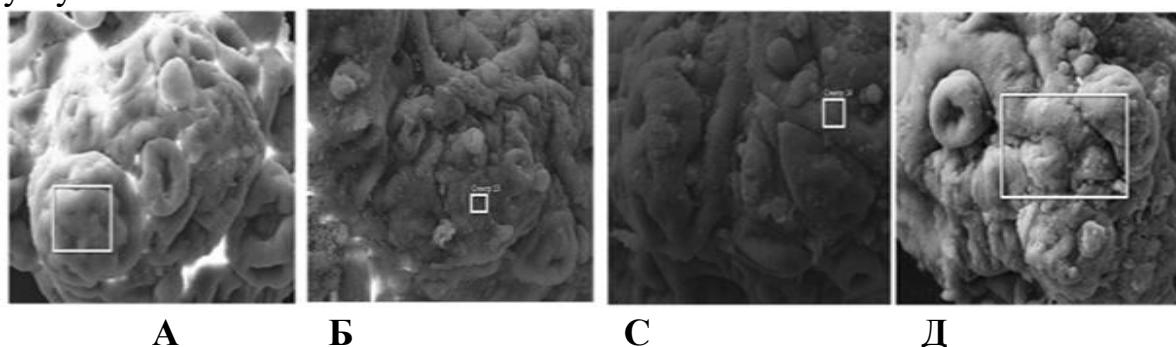


Рис.5. Микрофотографии частиц порошков исходного ПВХ (А), П-МДА-1 ОН-форме (Б), П-МДА-1 в HCl-форме (С), П-МДА-1-Cr (Д).

Проведенные исследования на электронном сканирующем микроскопе дали возможность анализировать исходные и модифицированные образцы. Полученные результаты приведены на рис.5.

Таблица 4.

Элементный состав исходные и модифицированных образцов									
№	Элементы	А, в %	σ	Б, в %	Σ	С, в %	Σ	Д, в %	σ
1	Cl	32,8	1,1	16,1	0,4	24,6	0,7	15,5	0,5
2	N	---	---	5,2	1,6	5,1	1,9	5,3	2,1
3	Cr	---	---	---	---	---	---	13,4	0,2

Знак σ в таблице обозначает степень точности анализа, она может быть больше или меньше единицы. Если σ больше, степень точности меньше, если σ меньше, то степень точности выше. Таким образом, из таблицы видно, что содержание атомов хлора (Cl) в образцах Б, С и Д и атомов хрома в образце Д определены наиболее точно. Согласно данным, полученным с помощью электронного микроскопа, содержание атомов хрома составляет 13,4%, что практически согласуется с полученными при изучении сорбции экспериментальными данными, откуда следует значение содержания атомов хрома, равное 14,2%.

Для характеристики устойчивости исследуемых сорбентов к различным агентам, в том числе и к сильным окислителям, использовали общепринятые методы испытания. Образцы сорбентов выдерживали в растворе различных кислот и оснований от 10 до 48 часов. После очистки их от следов химических агентов определяли значение СОЕ. В табл. 5 представлены данные, характеризующие устойчивость сорбентов к различным средам.

В результате исследований было установлено, что все испытанные сорбенты обладают достаточной стойкостью к регенерирующим растворам.

На основе полученных результатов исследований можно рекомендовать разработанные иониты для использования в различных отраслях промышленности: гидрометаллургия, подготовка промышленной воды, очистка сточных вод и другие.

Таблица 5.

Влияние химических реагентов на сорбционные свойства П-МДА-1

Среда	Усл. испытания		СОЕ,мг-экв/г		$\frac{COE_{кон}}{COE_{нач}}$, %
	°C	час	кон.	нач.	
П-МДА-1 (ПВХ+аммиак)					
1%HNO ₃	25	48	5,31	5,40	97,5
5%HNO ₃	25	48	5,35	5,40	98,6
1%HCIO ₄	25	48	3,37	5,40	99,1
5%HCIO ₄	25	48	3,37	5,40	99,1
5%NaOH	100	10	3,38	5,40	99,6
П-МДА-6 (ПВХ+ГМДА)					
1%HNO ₃	25	48	6,84	6,96	98,6
5%HNO ₃	25	48	6,83	6,96	97,7
1%HCIO ₄	25	48	6,84	6,96	98,6
5%HCIO ₄	25	48	6,84	6,96	98,6
5%NaOH	100	10	6,93	6,96	99,5

В четвертой главе диссертации под названием «Сорбционные свойства полученных ионообменных материалов и области их применения» представлены полученные результаты по сорбции ионов шестивалентного хрома и шестивалентного молибдена из искусственных и технологических растворов в статических и динамических условиях. Показаны возможные области применения синтезированных анионитов.

Эти ионы, будучи очень сильными окислителями, при попадании в организм отрицательно влияют на жизненно важные органы. Удаление Cr(VI) из водных растворов сорбционными методами затруднено, особенно из кислых растворов, так как он окисляет функциональные группы сорбента и приводит к его разрушению. В литературе большее внимание уделено очистке сточных вод от ионов шестивалентного хрома с помощью различных видов сорбентов и углеродных адсорбентов.

Ионообменный метод очистки сточных вод от Cr(VI) является более современным методом. При этом методе не требуется поддержания определенного pH раствора, хром возвращается в виде полезного химического вещества и возвращается очищенная вода обратно в производство, а также сточная вода полностью очищается от ионов Cr(VI), хотя предельно допустимая концентрация попадания этих вод в открытые водоемы равна 0,02 мг/л для объектов рыбохозяйственного значения и 0,05 мг/л для объектов культурно-бытового и хозяйственно-питьевого назначения.

В связи с этим изучение сорбционных свойств, в частности, кинетики и термодинамики процесса сорбции ионов Cr(VI) из растворов сорбентом П-МДА-1, синтезированным с использованием 100% из местных сырьевых ресурсов является актуальной задачей.

Сорбцию ионов Cr₂O₇²⁻ сорбентом П-МДА-1 изучали в зависимости от времени, температуры и концентрации ионов Cr₂O₇²⁻ в исходном растворе. Сорбционное равновесие между сорбентом и раствором во всех случаях устанавливается в течение 50 минут, а основная масса ионов бихромата сорбируется в течение 100 минут. С повышением температуры процесса

наблюдается небольшое увеличение удельной сорбции, что, по-видимому, объясняется увеличением подвижности сорбируемых ионов и появлением, то есть раскрытием, при увеличении температуры труднодоступных активных центров сорбента.

Из представленных изотерм сорбции ионов бихромата сорбентом П-МДА-1 (рис. 6.) видно, что с увеличением удельной сорбции с повышением температуры данный процесс начинает подчиняться к реакциям хемосорбции. Это подтверждается также значительной сорбцией ионов металлов в начальной стадии и незначительной сорбции хрома при увеличении продолжительности сорбции.

На рис. 6. приведены изотермы сорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ сорбентом П-МДА-1 при различных температурах. Видно, что увеличение концентрации ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в исходном растворе приводит к небольшому возрастанию их сорбции.

На рис.6 приведена зависимость $1/\Gamma$ от $1/C$ для процесса сорбции ионов хрома сорбентом. Прямолинейный характер данной зависимости свидетельствует о подчиненности изучаемого процесса закономерностям мономолекулярной адсорбции.

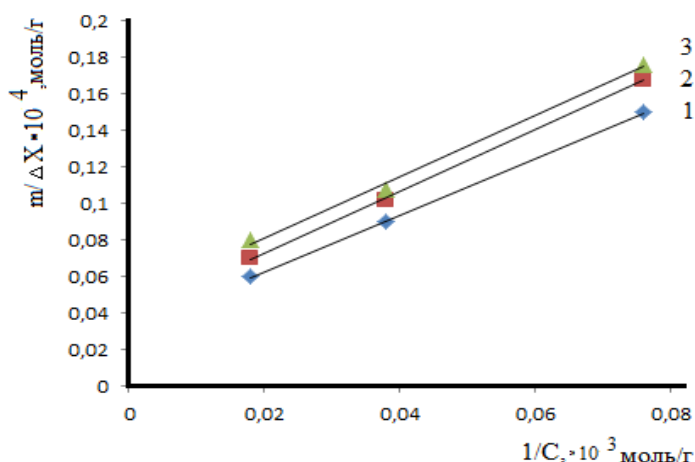


Рис. 6. Зависимость $1/\Gamma$ от $1/C$ для сорбции ионов хрома сорбентом при температурах 298, 308, 318 К.

Таблица 6.

Изменение термодинамических функции при сорбции ионов хрома сорбентом П-МДА-1

Т, К	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-4}$, моль/г	К	ΔG , Дж/моль	ΔH , Дж/моль	ΔS , Дж/моль·К
298	13,11	238	24956,6	7059	107,4
308	13,52	224	25640,0		106,4
318	13,72	200	26170,7		104,5

Из данных таблицы 6. видно, что процесс обмена ионов хрома протекает самопроизвольно с уменьшением свободной энергии, повышением энтальпии и энтропии. Увеличение энтальпии системы указывает на наличие связи между ионами хрома и сорбентом. Также из табл.6. видно, что величина константы равновесия адсорбции намного выше единицы, что свидетельствует о селективности процесса сорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ сорбентом П-МДА-1.

В следующей таблице представлены результаты исследования зависимости значения ДОЕ сорбента от концентрации раствора и скорости прохождения раствора через колонку с сорбентом П-МДА-1.

Таблица 7.

Влияние концентрации исходного раствора и скорости пропускания на ДОЕ сорбента П-МДА-1 (COE по HCl 3,0 мг-экв/г).

[K ₂ Cr ₂ O ₇], г/л	Скорость пропускания раствора K ₂ Cr ₂ O ₇ ,	ДОЕ по K ₂ Cr ₂ O ₇ , мг/г	ДОЕ по Cr ₂ O ₇ ²⁻ , мг/г	рН	
				до	после
0,1	50	470	345	4,2	5,8
0,1	100	462	339	4,5	5,8
0,05	50	476	350	4,9	5,8
0,05	100	463	340	4,9	5,8
0,01	50	475	349	4,2	5,8
0,01	100	461	34	4,2	5,8

Сорбционная ёмкость сорбента при увеличении концентрации раствора от 10 до 100 мг/л и скорости пропускания от 50 до 100 мл остаётся практически неизменным, достаточно высокой и может удовлетворить условия водоочистки. В табл.7 представлены результаты изучения влияния концентрации раствора бихромата калия и скорости пропускания раствора через сорбент на ДОЕ. Сорбент П-МДА-1, полученный химической модификацией поливинилхлорида с аммиаком, по своим сорбционным свойствам не уступает известным ионообменным сорбентам на основе полиакрилонитрила и сополимера стирола с дивинилбензолом.

Для сорбентов П-МДА-1 и П-МДА-6 для очистки сточных вод и технологических растворов от ионов бихромата был разработан технический режим по кратности динамической сорбции-десорбции ионов хрома(VI) из искусственных растворов. Для этого сорбент, полученный модификацией ПВХ аммиаком с COE=5,35мг-экв/г наполняли в колонку и активировали 0,1 Н раствором HCl и пропускали раствор K₂Cr₂O₇ с концентрацией 1 г/л со скоростью 1-4 л/ч. При этом динамическая обменная емкость (ДОЕ) сорбента по ионам хрома (VI) достигала 350 мг/г (табл.8.).

Таблица 8.

Влияние кратности сорбции-десорбции на ДОЕ сорбента П-МДА-1 по иону Cr₂O₇²⁻

ДОЕ, мг/г	ДОЕ _{исх} , мг/г	После регенерации 2% водным раствором КОН									
по Cr ₂ O ₇ ²⁻	364	352	354	357	351	352	354	353	356	355	357

Сорбцию молибдена изучали в статических условиях. Из представленных изотерм сорбции ионов молибдена сорбентами (рис. 7.) видно, что с увеличением концентрации данный процесс начинает подчиняться к реакциям хемосорбции. Это подтверждается также значительной сорбцией ионов металлов в начальной стадии и незначительной сорбции молибдена при увеличении продолжительности сорбции.

На рис.7. приведена зависимость 1/Г от 1/С для процесса сорбции ионов молибдена сорбентом П-МДА-1 при различных температурах.

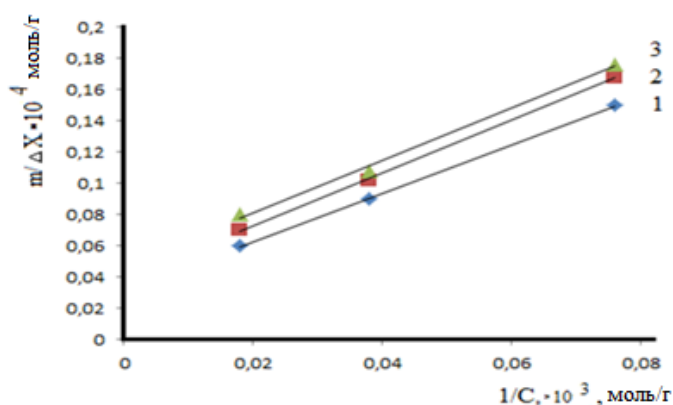


Рис. 7. Зависимость $1/\Gamma$ от $1/C$ для сорбции ионов молибдена сорбентом при температурах 298, 308, 318 К.

Прямолинейный характер данной зависимости свидетельствует о подчиненности изучаемого процесса закономерностям мономолекулярной адсорбции.

Полученные данные по определению изменений термодинамических функций при сорбции ионов молибдена сорбентами приведены в табл. 9. Из данных табл. 9. видно, что процесс обмена ионов молибдена протекает самопроизвольно с уменьшением свободной энергии, возрастанием энтальпии и увеличением энтропии системы. Увеличение энтропии системы в данном процессе, по-видимому, можно объяснить выведением двух ионов при связывании одного иона молибдена.

Таблица 9.

Изменение термодинамических функции при сорбции ионов молибдена сорбентами

Т, К	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-4}$, моль/г	К	ΔG , Дж/моль	ΔH , Дж/моль	ΔS , Дж/моль·К
298	16,66	4761,9	-20970	15000	120,7
308	17,03	4000,0	-21228		117,6
318	18,125	3333,3	-21433		114,5

Сопоставление результатов исследований позволяет сделать вывод о влиянии природы модифицирующего реагента на сорбционные способности сорбентов к исследованным ионам металлов.

Исследование по сорбции для определения статической обменной емкости сорбентов П-МДА-1 по молибдену были проведены на технологических растворах ЦПРМ МПЗ АО «АГМК».

Таблица 10.

Сорбционная способность анионитов по молибдену из «маточного» раствора ЦПРМ МПЗ АО АГМК ($m_{\text{сорб}} = 1,00 \text{ г}$, $T = 300 \text{ К}$, $t = 48 \text{ часов}$, $V = 100 \text{ мл}$, $H_2SO_4 = 322 \text{ г/л}$, $pH = 1,0$; содержание примесей $Cu - 0,232$; $Re - 0,001$; $Fe - 0,191$; $Zn - 0,135 \text{ г/л}$)

№	Тип анионита	$[Mo]_p$, г/л	Содержание Мо в сорбенте, мг/г
1	Исх. тех. р-р	6,9	-
2	Sim 202/4408	6,8	10
3	П-МДА-1	6,3	60
4	МДА-1+2	6,1	80
5	МДА-2	6,3	60
6	П-МДА-6	6,1	80
7	**МДА-7	5,6	65
8	МДА-9	6,1	80

Как видно из табл.10, разработанные сорбенты проявляют достаточно высокую сорбционную способность по молибдену, которая сравнима, а в

некоторых случаях и превосходит зарубежные сорбенты. В частности, сорбенты фирмы Purolite практически не способны извлекать молибден при таких больших концентрациях серной кислоты, наблюдаемых в маточном растворе ЦПРМ АГМК.

Известно, что сорбционные процессы в производстве извлечения ценных компонентов из технологических растворов проводятся в динамических условиях. Поэтому дальнейшие исследования по сорбции Мо из технологических растворов считается целесообразным проводить в динамических условиях. Полученные результаты исследований приведены в таблице 11.

Как видно из табл.11, сорбент МДА-1 обладает значительной сорбционной способностью по молибдену, причём на начальных стадиях сорбции глубина извлечения достигает более 90%, а ДОЕ при данной глубине извлечения достигает 60,8мг/мл, тогда как общее ДОЕ составляет 72,6 мг/г.

Таблица 11.

Исследование динамической сорбции молибдена из маточного раствора сорбентом МДА-1 (сернокислой форме). ($[Re]=1,0\text{мг/л}$; $[Mo]=6900\text{мг/л}$; $[H_2SO_4]=322\text{г/л}$, $[Cu]=232\text{мг/л}$; $[Fe]=191\text{мг/л}$; $[Zn]=29\text{мг/л}$). Скорость пропускания 60-65мл/час; $T=20-22^\circ\text{C}$, $m_{\text{сорб}}=30\text{ г}$, $V_{\text{сорб}}=85-90\text{см}^3$, колонка $d=2,5\text{см}$, $h=20\text{см}$.

№	V (иссл.р-р), мл	[Mo], мг/л	Извлечение Мо, %	К-восорб. Мо, мг
1	100	-	100	690
2	110	2,45	99,7	758,7
3	60	621	91	376,7
4	55	3500	50,72	187
5	40	4700	31,88	88
6	50	5340	22,61	78
Σ	415		76,07	2178,5

Немаловажным этапом технологического процесса является десорбция ценных компонентов из насыщенного сорбента. В связи с этим нами также были проведены исследования по десорбции молибдена из насыщенного сорбента П-МДА-1 с одинаковым содержанием Мо (72,6 мг/г) проведены при различных концентрациях аммиака (2,5: 6,5: 12,5%).

Таблица 12.

Десорбция молибдена 12,5% раствором аммиака из сорбента П-МДА-1 насыщенного из маточного раствора (содержание [Mo]=72,6 мг/г). Скорость пропускания 100 мл/час; $T=20-22^\circ\text{C}$, $m_{\text{сорб}}=30\text{ г}$.

№	V (элюата), мл	[Mo]в элюате, мг/л	К-водесорбМо, мг	Извлечение Мо, %
1	100	16300	1630	74,8
2	100	5358	535,8	24,60
3	100	1,31	0,19	0,05
4	100	0,83	0,12	0,03
5	100	0,58	0,06	0,02
Σ	500		20,84	99,56

Из полученных результатов сделан вывод о том, что десорбцию надо проводить водным раствором аммиака концентрацией 12,5 %.

Исследованием сорбционных свойств сорбента П-МДА-1 по ионам хрома и молибдена из искусственных и технологических растворов

показано, что его сорбционная способность по ионам хрома и молибдена не уступает импортируемым сорбентам.

В пятой главе диссертации под названием **«Методы проведения химических превращений и исследование физико-химических свойств полимеров»** описаны физико-химические характеристики исходных и вспомогательных реактивов, методика синтеза анионообменного сорбента. Описаны физико-химические методы исследования ионообменных сорбентов, а также представлены методы расчета и обработки полученных результатов.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние различных факторов на процесс взаимодействия поливинилхлорида с аммиаком и гексаметилендиамином. Найденные значения энергии активации, порядка реакции по компонентам и зависимость скорости реакции данной реакции только от концентрации низкомолекулярного компонента позволили показать подчинение протекания изучаемого процесса закономерностям, наблюдаемым при гетерогенных процессах

2. Исследование физико-химических закономерностей процесса взаимодействия суспензионного поливинилхлорида с аммиаком и гексаметилендиамином позволило выдать рекомендации по оптимальным условиям получения новых типов анионообменных материалов на основе местного сырья.

3. Методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, потенциометрическим титрованием установлено строение и устойчивость к агрессивным химическим средам полученных ионитов и отмечено, что анионообменные свойства этих материалов обусловлены наличием в их составе первичных, вторичных и третичных аминогрупп, а химическая устойчивость сшитой структурой.

4. Исследованием кинетики и термодинамики процесса сорбции ионов хрома (VI) и молибдена (VI) определенные кинетические и термодинамические параметры показывают высокое сродство синтезированного ионита по отношению к сорбируемым ионам и его высокой устойчивости по отношению таких окислителей, как ионы хрома (VI). Полученные результаты позволили рекомендовать данный ионит для извлечения этих ионов из технологических растворов.

5. Исследованием сорбционных свойств сорбента П-МДА-1 по ионам хрома (VI) и молибдена (VI) из технологических растворов показано, что его сорбционная способность не уступает импортируемым сорбентам, и его можно рекомендовать для промышленного применения.

6. Анионит П-МДА-1 рекомендован для выделения молибдена из промывных вод сернокислотного цеха АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат».

**ONE-TIME SCIENTIFIC COUNCIL AT DSc.03/30.12.2019.K.01.03
ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
AT NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

YUSUPOVA NARGIZA

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE NEW ANIONITES BASED
ON POLYVINYLCHLORIDE**

02.00.04 – Physical chemistry
02.00.06 – High molecular compounds

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR
OF PHILOSOPHY (PhD) ON CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent-2020

The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number of B2019.2.PhD/K127.

The dissertation has been carried out at the National university of Uzbekistan.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) is available on the website at ik-kimyo.nuu.uz and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific supervisor:

Gafurova Dilduza

Doctor of chemical sciences, Dotsent

Mukhamediev Mukhtarjan

Doctor of chemical sciences, Professor

Official opponents:

Kattaev Nuritdin

Doctor of chemical sciences, Dotsent

Trobov Khamza

Doctor of Chemical sciences, Dotsent

Leading organization:

Tashkent Institute of Chemical Technology

Defense of the dissertation will on «16» 12 2020 at 12⁰⁰ at a meeting of the one-time Scientific Council at Scientific Council DSc 27.06.2017.K.01.03 at the National university of Uzbekistan. (Address: 100174, Tashkent, street Universitetical 4. Chemical faculty of the National University of Uzbekistan. Ph.: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru)

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under № 95 (Address: 100174, 4 University street, Tashkent, National University of Uzbekistan, tel.: (99871) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on «4» 12 2020 year

Protocol at the register № 11 dated «4» 12 2020 year



 **Kh. Sharipov**
Chairman of the one-time Scientific council
on awarding scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

 **Z. Smanova**
Scientific secretary of the one-time Scientific
council on awarding scientific degrees,
doctor of chemical sciences

A. Kholiqov
Chairman of scientific seminar at
one-time Scientific council at
on awarding of scientific degrees,

INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

The aim of investigation: physico-chemical particularities of the synthesis process, as well as the properties of new anionites based on polyvinyl chloride.

Objects of investigation are polyvinyl chloride, ionites on it's base, sorbents, dichromate, molybdate, acid, alkali

Scientific novelty of the work:

for the first time specific features of obtaining granular sorbents by chemically modifying polyvinyl chloride with ammonia and hexamethylenediamine under heterogeneous conditions were identified;

the relationships between the structure and physicochemical properties of the obtained anion-exchange sorbents were determined;

the mechanism of sorption of various metal ions from aqueous solutions in the developed sorbent is based on the fact that the components have both ion-ion and complex interactions;

the chemical stability of the synthesized sorbents, including resistance to chromium (VI) ions, which are strong oxidizers, were determined.

Implementation of research results. On the basis of scientific results on the physicochemical properties of anion exchange resins based on polyvinyl chloride:

A patent for the method of obtaining interchangeable granular materials was obtained from the Intellectual Property Agency of the Republic of Uzbekistan (IAP 2010 0255; 2012). The result is the ability to synthesize a new polymer sorbent;

ammonia-modified polyvinyl chloride sorbents Sulfuric acid production plants have been introduced into the practice of JSC Almalyk Mining and Metallurgical Plant for the extraction of molybdenum ion in wastewater (reference of JSC Almalyk Mining and Metallurgical Plant No. 63-221 of June 12, 2020). As a result, it is possible to separate molybdenum from wastewater.

The structure and volume of the thesis. Dissertation consist from introduction, 5 chapters, conclusion, list of used references and appendix. Volume of dissertation is 120 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим(I часть; part I)

1. Rustamova N.M., Rustamov M.K., Gafurova D.A., Karimov M.M., Bekchonov D. Zh., Mukhamediev. M.G. Application of Ion-Exchange Materials with High Specific Surface Area Solving Environmental Problems. // Russian Journal of General Chemistry. Vol.84, №13. 2014. P. 2545-2551. (№40.ResearchGate. IF=0,42).

2. Рустамова Н.М., Рустамов М.К., Каримов М.М., Халматов М.М., Мухамедиев М.Г. Исследование сорбции редких металлов из технологических растворов АГМК новыми ионитами. // Химия и химическая технология. 2014. №2. С.62-65.(02.00.00, №3).

3. Юсупова Н.М., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Синтез и свойства новых анионитов на основе поливинилхлорида. // Узб. хим. журнал 2019, №1, с.10-18. (02.00.00, №6).

4. Yusupova N.M., Gafurova D.A., Mukhamediev M.G. Features of the interaction of polyvinylchloride with ammonia under heterogeneous conditions // Journal of Academic. 2020. V.10. pp.1620-1627. (№40. ResearchGate. IF=0,42).

5. Патент РУз IAP 04615. 31.12.2012 Способ получения ионообменных гранулированных материалов. Рустамов М.К., Каримов М.М., Мухамедиев М.Г., Рустамова Н.М.

II бўлим (II часть; part II)

6. Рустамов М.К., Гафурова Д.А., Каримов М.М., Бекчонов Д.Ж., Мухамедиев М.Г., Рустамова Н.М. Применение ионообменных материалов с высокой удельной поверхностью для решения экологических проблем. // Экологическая химия., №1. 2014. с.32-39

7. Каримов М.М., Рустамов М.К., Рустамова Н.М., Тимербоева Э.Р., Мирзаев А.У. Экологик муаммоларни хал қилишда маҳаллий ион алмашувчи материалларни ишлатиш имкониятлари. // Ekologiya xabarnomasi, 2014. №7, 3-5 б.

8. Юсупова Н.М., Самирзаева Х., Гафурова Д.А. Кинетика полимеризации суспензионного поливинилхлорида азотосодержащими основаниями в гетерогенных условиях. // XXXVI Всероссийский симпозиум молодых учёных по химической кинетике. 2019., 18-21 марта, с. 149.

9. Рустамова Н.М., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Синтез ионообменных материалов модификацией суспензионного поливинилхлорида аммиаком. // Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017». Москва 2017. 13-17 июня. С.98

10. Rustamova N.M., Rustamov M.K., Karimov M.M. Investigation of molybdenum sorption from technological solutions. // Under the sponsorship of IUPAC. 8th International Symposium «Molecular order and mobility in polymer system». St. Petersburg, 2014, p.117

11. Рустамов М.К., Каримов М.М., Мухиддинов Б.Ф., Мухамедиев М.Г. Рустамова Н.М. Применение ионообменных материалов для очистки промышленных газовоздушных выбросов. // «Материалы Республиканской научно-технической конференции «Перспективы развития техники и технологии и достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости республики Узбекистан». Навои. 2011. с. 262

12. Мухамедиев М.Г., Рустамов М.К., Каримов М.М. Холматов М. Инновационная технология извлечения редких металлов из технологических растворов сорбентами на основе местного сырья. // Международная конференция «Наука о полимерах: вклад в инновационное развитие экономики». Ташкент 2011. 8-10 ноября, с.245-246

13. Рустамов М.К., Каримов М.М., Хосилов Н.Д., Тураева Ф.Р., Хмелевская Г.А., Мухамедиев М.Г., Рустамова Н.М. Разработка новой технологии извлечения урана из технологических растворов НГМК. // Материалы Республиканской научно-технической конференции «Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли». Навои. 2012. с.550.

14. Рустамов М.К., Каримов М.М., Рустамова Н.М., Тимербаева Э.Р. Исследование сорбции молибдена из технологических растворов АГМК. // Материалы международной научно-технической конференции «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития». Навои. 2013. с. 390.

15. Рустамов М.К., Каримов М.М., Рустамова Н.М., Тимербаева Э.Р. Ионообменные материалы для извлечения драгоценных и благородных металлов. // Материалы IV научно-практической республиканской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии». Термез. 2014. Т.1., с. 83-84.

16. Рустамова Н.М., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Синтез анионообменных полимерных сорбентов на основе поливинилхлорида // Материалы международной конференции «Современные инновации: химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ». Тошкент 2018. 15-16 ноябрь. С179-180

17. Рустамова Н.М., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Физико-химические характеристики сорбентов на основе поливинилхлорида. // Материалы Республиканской научно-технической конференции «Новые композиционные и нанокоспозиционные материалы: структура, свойства и применение». Ташкент. 5-6 апреля 2018. С 94-96

18. Юсупова Н.М., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. // Химическая модификация поливинилхлорида гексаметилендиамином. Материалы Международной научной конференции «Непрерывное образование в устойчивом развитии: проблемы и решения» Чирчик, 2019., 21-24 май., с.420-421

19. Yusupova N.M., Rustamov M.K., Gafurova D.A., Berdiyev S.D. // Polivinilxlorid asosidagi sorbentga molibden ionlarini yutilish jarayoni kinetika va termodinamikasini tadqiq qilish. «Ўзбекистонда кимё фанининг ривожланиши

ва истиқболлари» мавзусидаги илмий-амалий анжумани. Тошкент 2020., 26 май., 42-бет.

20. Юсупова Н.М., Рустамов М.К., Гафурова Д.А. Кинетика сорбции ионов хрома сорбентом на основе поливинилхлорида модифицированного аммиаком. // «Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари» мавзусидаги профессор ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий- амалий анжумани материаллари. 2020 йил 19-20 март. 81-бет.

Автореферат Ўзбекистон Миллий университетининг «ЎзМУ хабарлари»
журнали таҳририясида таҳрирдан ўтказилди

Босишга рухсат этилди: 02.12.2020 йил.
Қоғоз бичими 60x84 1/16. Адади 40 нусха.
Буюртма №20.

“Go To Print” ХК босмахонасида чоп этилди.
Тошкент ш., Широқ кўчаси, 100