

**НАМАНГАН МУХАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
PhD.03.30.12.2019.К/Т.66.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ

ҲАСАНОВ ОХУНЖОН ҲАСАН ЎҒЛИ

**ХЛОРЛАНГАН ПОЛИПРОПИЛЕН АСОСИДА АЗОТ САҚЛАГАН ИОНИТ
ОЛИШ ВА УНИНГ КОЛЛОИД–КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

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

Тошкент–2023

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)

Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Ҳасанов Охунжон Ҳасан ўғли

Хлорланган полипропилен асосида азот сақлаган ионит олиш ва унинг
коллоид–кимёвий хоссалари..... 3

Ҳасанов Охунжан Ҳасан угли

Получение ионита на основе хлорированного полипропилена,
содержащего азот и его коллоидно-химические свойства.....21

Khasanov Okhunjon Khasan son

Obtaining an ion exchanger based on chlorinated polypropylene containing nitrogen
and its colloid-chemical properties.....39

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works42

**НАМАНГАН МУХАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
PhD.03.30.12.2019.К/Т.66.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ

ҲАСАНОВ ОХУНЖОН ҲАСАН ЎҒЛИ

**ХЛОРЛАНГАН ПОЛИПРОПИЛЕН АСОСИДА АЗОТ САҚЛАГАН
ИОНИТ ОЛИШ ВА УНИНГ КОЛЛОИД–КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

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

Тошкент–2023

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Олий таълим, фан ва инновациялар вазирлиги ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2022.2.PhD/К277 рақами билан рўйхатга олинган.

Диссертация иши Ислон Каримов номидаги Тошкент давлат техника университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида ҳамда “Ziynet” Ахборот таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Исмаилов Ровшан Исраилович
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Эшметов Иззат Дўсимбатович
техника фанлари доктори, профессор

Хандамов Даврон Абдуқодирович
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Қарши муҳандислик – иқтисодиёт институти

Диссертация химояси Наманган муҳандислик-технология институти ҳузуридаги PhD.03/12.2019.К/Т.66.02 рақамли Илмий кенгашининг «15» февраль 2023 йил соат «14:00» да бўлиб ўтади (Манзил: 160115, Наманган ш., Косонсой кўчаси 7-уй. (тел: (0569) 228-76-71, факс (0569) 228-76-75, E-mail: niei_info@edu.uz).

Диссертация билан Наманган муҳандислик-технология институтининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№ ___ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 160115, Наманган ш., Косонсой кўчаси 7-уй. (тел: (0569) 228-76-71, факс (0569) 228-76-75, E-mail: niei_info@edu.uz).

Диссертация автореферати 2023 йил «3» февраль куни тарқатилди.
(2023 йил «03» февраль №1 - рақамли реестр баённомаси)

О.К.Эргашев

Илмий даража берувчи
илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Д.Ш.Шеркузиёв

Илмий даража берувчи
илмий кенгаш котиби, т.ф.д., профессор

А.С.Боймирзаев

Илмий даража берувчи илмий кенгаш қошидаги
илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертациясининг аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунёда арзон ва самарали бўлган ион алмашувчи материалларга бўлган талаб кун сайин ортиб бормоқда. Айниқса синтез жараёни енгил шароитда боровчи, синтетик ионитлар олиш долзарб масала бўлиб қолмоқда. Ионитларни металлургияда, ишлаб чиқариш корхоналарининг турли технологик жараёнларида, шу жумладан оқава сувларини турли оғир ва захарли металллардан тозалашда, қимматбаҳо металлларни мураккаб эритмалардан ажратиш олишда қўллаш долзарб вазифа ҳисобланади. Кейинги йилларда саноат корхоналарининг ишлаб чиқариш салоҳияти ошиб бориши билан биргаликда, уларда қўлланилувчи ион алмашувчи материалларни синтез қилиш алоҳида аҳамият касб этади.

Жаҳон миқёсида ноёб физик-кимёвий хоссаларни номоён қилувчи самарали ион алмашувчи қобилиятга эга бўлган таркибида электродонор хусусиятли азот, олтингугурт, фосфор ва кислород атомларини тутган, металл ионлари билан комплекс ҳосил қилиш хусусиятига эга ионитларни олиш, металл ионлари сорбцияси кинетикасини, термодинамикасини, десорбциясини ўрганиш бўйича устувор йўналишларда илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Саноат корхоналарининг эҳтиёжи учун айти пайтда юз тонналаб ионитлар валюта эвазига чет элдан олиб келинади. Шунининг олган ҳолда импорт ўрнини босувчи ионитлар синтез қилиш ва қўлланилиш соҳаларини аниқлаш, ҳамда саноат миқёсида ионитлар ишлаб чиқаришга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамызда кимё саноати ишлаб чиқариш корхоналарини оқава сувларини тозаловчи ҳамда ноёб металлларни ажратиш олиш хусусиятига эга бўлган ионитлар синтези ва амалиётга жорий этиш бўйича ишлар амалга оширилган. Шу билан бирга юқори селективликка эга бўлган, арзон таннархдаги ион алмашувчи материаллар олиш ва уларни ишлаб чиқаришга тадбиқ этиш бўйича кенг қўламдаги чора-тадбирлар амалга оширилмоқда. Ўзбекистон Республикасининг 2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистонни тараққиёт стратегиясида “Миллий иқтисодий барқарорлигини таъминлаш ва ялпи ички маҳсулотда саноат улушини оширишга қаратилган саноат сиёсатини давом эттириб, саноат маҳсулотларини ишлаб чиқариш ҳажмини 1,4 бараварга ошириш”¹ каби муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада истиқболли сорбентларни яратишнинг инновацион ва иқтисодий жиҳатдан самарали йўлларида бири бу саноатда ишлаб чиқариладиган кўп тоннажли полимерларни кимёвий ўзгартириш жараёнини тадқиқ қилиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2021 йил 13 февралдаги ПҚ-4992-сонли “Кимё саноати корхоналарини янада ислоҳ қилиш ва молиявий соғломлаштириш, юқори қўшилган қийматли кимёвий маҳсулотлар ишлаб

¹2022-2026-йилларда Янги Ўзбекистонни ривожлантириш стратегияси тўғрисида Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон Фармони.

чиқаришни ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ҳамда Ўзбекистон республикаси вазирлар маҳкамасининг 2021 йил 15 декабрдаги 753-сонли “Кимё саноати учун инновацион кимёвий илмий-ишлаб чиқариш ва таълим кластерини ташкил этиш чора-тадбирлари тўғрисида”ги Қарорлари, шунингдек мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Ҳозирги вақтда турли реагентлар билан фаол функционал гуруппага эга бўлган полимерларни модификациялаш орқали ион алмашинувчи материаллар яратилмоқда.

Хусусан бир қатор хориж олимлари Joo-Hee Hong, Dan Li, Huanting Wang, LinYang, ZhiyeZhang, Liu D.Z, Chopabaeva N.N., Kusy G., Ergozhin E.E., Sung-Kyu Xong, Byong-Sik Kim, Acik G., KianiG.R. лар юқори молекуляр бирикмаларни модификациялаш орқали олинган материалларнинг сорбцион хоссалари ва қўлланиш соҳаларини кенг миқёсда ўрганишган. Мамлакатимизнинг бир қатор таниқли олимлари К.С.Ахмедов, У.Н.Мусаев, А.Т.Джалилов, С.С.Хамраев, А.А.Агзамхаджаев, У.К.Ахмедов, М.Г.Мухамедиев, И.Д.Эшметов, О.К.Эргашев, С.М.Турабджанов ва бошқалар турли хил полимер материаллардан фойдаланиб, ионитлар олиниши ва хоссаларининг физик-кимёвий жиҳатларини тадқиқ қилиш орқали ионалмашув материалларни синтез қилиш ва қўллаш бўйича илмий изланишларга салмоқли улуш қўшганлар.

Хлорланган полипропиленни полиэтиленполиамин билан модификациялаш жараёнларини тадқиқ қилиш, олинган ионитни кимёвий, термик барқарорликлари ва сорбцион хоссаларини текшириш кучли асосли янги турдаги импорт ўрнини босувчи ион алмашинувчи материални яратишга олиб келади.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим ёки илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент давлат техника университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг ОТ-Ф7-40 рақамли “Аминоалкилакрилатлар билан галоидсақлаган бирикмалар асосида полимер тузларини синтезини назарий асослари”мавзусидаги лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади хлорланган полипропилен асосида янги ионит олиниш жараёнини мақбул шароитларини ва олинган ион алмашинувчи материалнинг физик-кимёвий, коллоид хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

хлорланган полипропиленни полиэтиленполиамин иштирокида синтез қилиш ва олинган ионитнинг кинетикасини аниқлаш;

ионитнинг ғоваклик даражаси, солиштирма ҳажми ва намлигини аниқлаш;
олинган ионитнинг физик-кимёвий хоссаларини замонавий спектрометрик усуллар билан тадқиқ қилиш;

ионитни металл ионларига нисбатан сорбцион хоссаларини замонавий асбоб-ускуналарда тадқиқ қилиш;

синтез қилиб олинган янги ионитни корхоналардаги оқава сувларни тозалашда қўлланиш соҳаларини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида хлорланган полипропилен, полиэтиленполиамин, ионит, турли хилдаги металл тузлари олинган.

Тадқиқотнинг предмети кимёвий ўзгаришлар, модификациялаш, оксидлаш, сорбция, десорбция, регенерация, жараёнлар кинетикаси, изотермаси ва термодинамикасидан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқотлар жараёнида ИҚ-спектроскопия, термогравиметрик таҳлил, дифференциал термик таҳлил, элемент таҳлил, сканерловчи электрон микроскопия, оптик эмиссион спектроскопия, спектрофотометрия, комплексометрия, ютилиш жараёнларини ўрганишда Ленгмюр ва Фрейндлих назариялари, ҳамда псевдо-биринчи ва псевдо-иккинчи тартибли кинетик моделлари каби замонавий назарий ва экспериментал тадқиқот усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор хлорланган полипропиленни полиэтиленполиамин билан модификациялаб янги ион алмашинувчи материал олинган;

полиэтиленполиаминнинг хлорланган полипропиленга модификациялаш жараёнининг мақбул шароитлари ва кинетикаси асосланган;

олинган ионит таркибида аминогуруҳлар мавжудлигини физик-кимёвий усуллар ёрдамида идентификация қилинган;

ион алмашинувчи материалнинг сорбцион хусусиятлари унга Cr(VI), Ni(II) ва Cu(II) ионлари мавжуд бўлган намунавий эритмаларда аниқланган;

Cr(VI), Ni(II) ва Cu(II) ионларининг ионитга сорбцияси жараёни замонавий адсорбция изотерма ва кинетик моделлар ёрдамида асосланган;

олинган ионитнинг термик ва кимёвий барқарорлиги, ғоваклик даражаси, солиштирма ҳажми ва намлиги аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

гранулаланган хлорланган полипропилен асосида олинган ионитни аминлаш орқали янги ионит олинган;

гранулаланган хлорланган полипропилен асосида олинган ионитни саноат корхоналари учун оқава сувларидан анионлар ва металл ионларини тозалашда қўллаш мумкинлиги аниқланган;

олинган ионит «Муборак газни қайта ишлаш» ва «Электрокимё завод» ларида оқава сувларини турли туз ионларидан юқори самара билан тозалаши аниқланган;

олинган ионит ёрдамида гидрометаллургия саноатида технологик эритмаларни концентрлаш ва улардан рангли металлларни ажратиб олиш имкониятлари аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги ИҚ-спектроскопия, термогравиметрик таҳлил, дифференциал термик таҳлил, элемент таҳлил, сканерловчи электрон микроскопия, спектрофотометрия, каби усуллар ёрдамида экспериментал натижалар олинганлиги тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти гетероген шароитда хлорланган полипропиленни аминлаш орқали таркибида аминогуруҳлари тутган ионит олишнинг кинетикасини ҳамда олинган полимерларни физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш орқали жараён боришини бошқариш, шунингдек керакли хоссага эга бўлган ионитни олиш мумкинлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти илк бор хлорланган полипропилен аминлаш натижасида олинган ионит ёрдамида саноатда ишлатиладиган оқава сувларни тузсизлантириш, чиқинди сувлар таркибидаги экологияга салбий таъсир кўрсатувчи турли хил захарли ва оғир металл ионларидан тозалаш, гидрометаллургия саноатида технологик эритмаларни концентрлаш ва улардан рангли металлларни ажратиб олишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Хлорланган полипропилен асосидаги янги ионит физик-кимёвий хоссалари бўйича олинган илмий натижалар асосида:

таркибида азот тутган хлорланган полипропилен-полиэтиленполиамин ионити «Электрокимё завод» ҚК АЖнинг марказий лабораториясида оқава сувлар таркибидан турли зарарли анионларни сорбциялаш жараёнига жорий этилган («Электрокимё завод» АЖ ҚКнинг 2022 йил 26 октябрдаги 126-сон маълумотномаси). Натижада, полиэтиленполиамин билан хлорланган полипропилен асосида модификацияланган ионитдан фойдаланишда оқава сувлар таркибидаги Cu(II) ва Ni(II) ионлари концентрациясини пасайтириш имконини берган;

хлорланган полипропилен асосида олинган ион алмашувчи материал «Электрокимё завод» ҚК АЖнинг “2023-2024 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича ишланмалар рўхати”га киритилган («Электрокимё завод» АЖ ҚКнинг 2022 йил 26 октябрдаги 126-сон маълумотномаси). Натижада, оқава сувлар таркибидаги анионлар миқдорини корхонада ишлатиладиган ионитларга нисбатан Cu(II) ва Ni(II) ионлари учун 78-83% га тозаш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари асосида 7 та, жумладан 5 та халқаро ва 2 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ҳамда муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 12 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган 5 илмий нашрларда 3 та мақола республика, 2 та мақола хорижий журналларида нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертацияси таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, адабиётлар рўйхати, иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 96 саҳифани ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

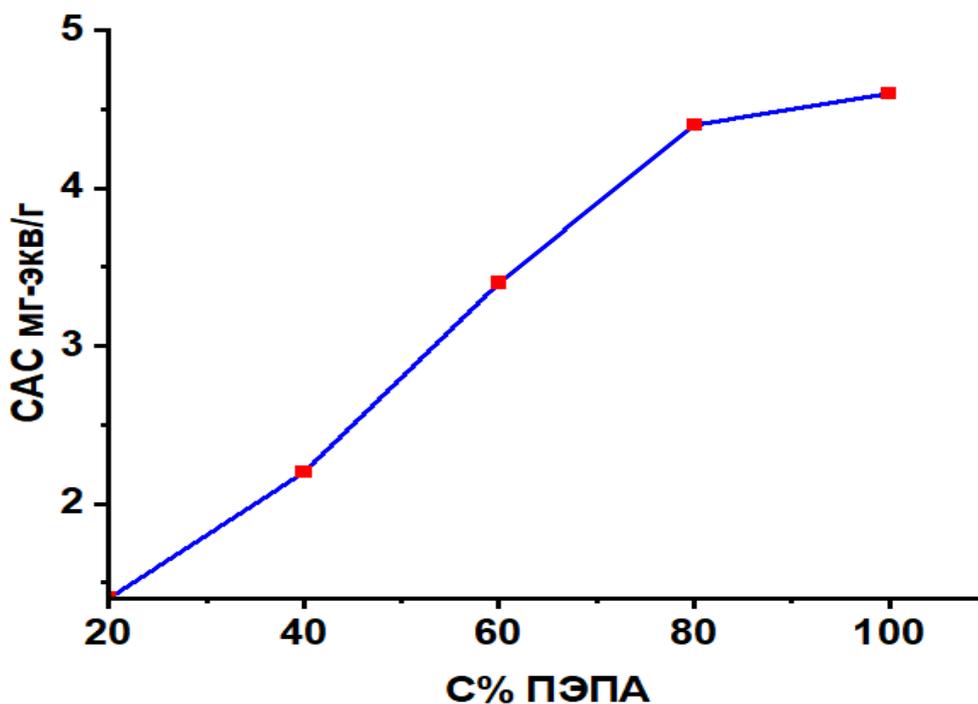
Кириш қисмида диссертация ишининг долзарблиги ва зарурати, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари, предмети ва объекти, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялар ривожланишининг устувор йўналишларига тадқиқот ишининг мувофиқлиги асосланган ва шакллантирилган. Илмий янгилиги аниқланди, тадқиқотнинг амалий натижалари баён қилинди ва олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очилди.

Диссертациянинг **“Ионитларнинг олиниши ва уларнинг қўлланилиш соҳалари”** деб номланган биринчи бобида илмий-техник наشرлар, патентли адабиётлар бўйича ионитларни олиш технологиясининг ва оқова сув таркибидаги оғир металлларни тозалашнинг назарий ва экспериментал тадқиқотлари ўтказилди. Ушбу муаммоларни танқидий таҳлили асосида диссертация тадқиқотининг мақсад ва вазифалари шакллантирилди.

Диссертациянинг **“Хлорланган полипропилен асосидаги янги ионит олишнинг оптимал шароитларини аниқлаш”** деб номланган иккинчи бобида гранулаланган хлорланган полипропилен (ХПП) билан полиэтиленполиаминни (ПЭПА) модификациялаб янги анионит синтез қилинган. Тадқиқ қилинадиган реагентлар маълум массали ХППга ПЭПAnинг концентрациялари 20, 40, 60, 80 ва 100% ли бўлган эритмаларидан ўзаро (гр:мл) 1:1, 1:2, 1:5 ва 1:10 нисбатларида модификациялаш реакциялари олиб борилди. Олиб борилган реакцияларнинг боришига турли омилларнинг таъсирини ўрганиш натижасида анионит олишнинг мақбул шароитлари кўрсатилди. Модификациялаш реакциялари печда, ёпиқ идишда ҳарорат 323, 343, 353, 363, 373, 393К ларда ва 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 ва 18 соат вақт давомида ўтказилган. ХППга ПЭПА модификациялаш орқали ионит олинишига таъсир этувчи омиллар олинган ионитнинг статик алмашилиш сифими (САС) қийматига асосланган ҳолда ўрганилди.

Ионалмашинувчи материаллар ҳосил бўлганлигининг илк белгиси бу полимерларда ионалмашиниш хусусиятларининг пайдо бўлишидир. Ионоген гуруҳларнинг мавжудлигини текшириш учун модификациялаш натижасида олинган анионитнин HCl (0,1 н ли эритмаси) бўйича САС қийматлари аниқланди. ХППга ПЭПА модификациялаш учун дастлаб турли концентрацияли ПЭПА эритмасида ўрганилди. Олинган натижалар асосида келтирилган 1-расмда кўринадики аминлаш реакциясида ПЭПА эритмасининг концентрацияси ошиши ионитнинг САС қийматини ошишига олиб келади.

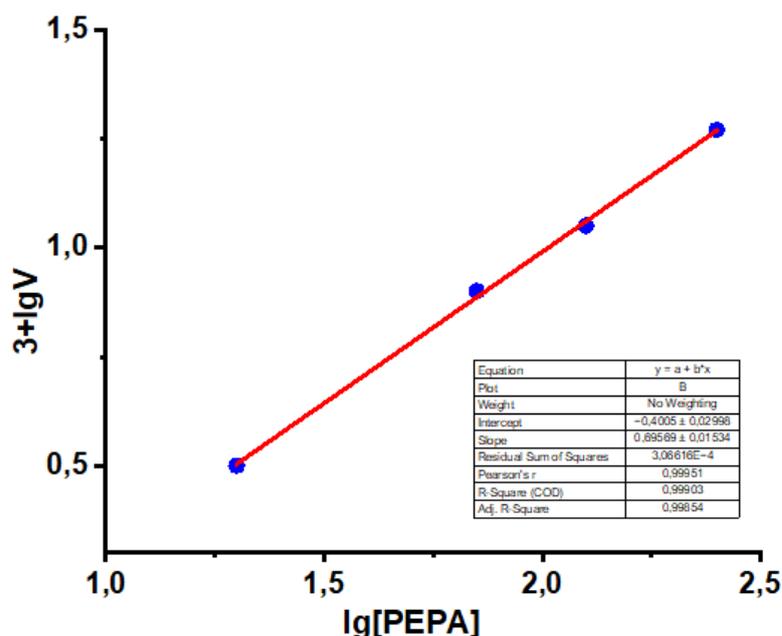
Келтирилган 1-расмдан кўриниб турибдики ПЭПА концентратсияси 80% бўлганда олинган ион алмашинувчи материалнинг статик алмашинув сифими юқори эканлиги. Ундан юқори концентратцияларда ионитнинг статик алмашинув сифими пасайганлиги маълум бўлди. Бунинг сабабини юқори концентратцияда полиэтиленполиамин молекулаларининг ҳаракатчилиги паст бўлиши хлорланган полипропилен юзаси билан тўрсимон тузилиш ҳосилқилиши ва натижада бу молекулалар реакция аралашмадаги полимер гранулалари орасига яхши кириб бора олмаганлигидир.



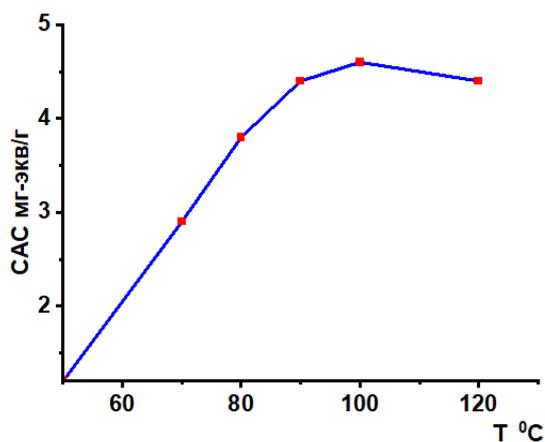
1–расм. Ионитнинг САС қийматининг ПЭПА концентрациясига боғлиқлиги (Т=423 К).

Жараён маълум миқдорда суултирилган ПЭПА эритмасида олиб борилганда эса молекулаларининг ҳаракатчанлиги осонлашганлиги сабабли полимернинг ички юзасигача кириб борган бўлиши мумкин. Шу туфайли ХПП ни аминланиш реакциясини амалга оширишда ПЭПАнинг концентрацияси 80% ли эритмасида олиб борилганда ионитнинг HCl (0,1 н ли эритмасида) бўйича САС қиймати юқори қийматни намоён қилди. Бу эса олинган ионит таркибида аминогуруҳлар борлигидан далолат беради. ХППнинг полиэтиленполиамин билан модификациялаш реакцияси гетероген жараёндир. Адабиётлардан маълумки, бундай жараёнларда реакция тезлиги фақат суюқ фазадаги моддаларнинг концентрациясига боғлиқ бўлади. ХППни ПЭПА иштирокида аминлаш реакцияси тартибини аниқлаш мақсадида биз 2-расмда кўрсатилган маълумотларга асосланиб алмашилиш даражасининг логарифмик боғлиқлигини ҳисобладик. Ушбу график усулдан фойдаланиб полиэтиленполиамин концентрацияси реакция тезлигига боғлиқлиги асосида аминлаш реакциясининг тартиби ҳисоблаб чиқилади.

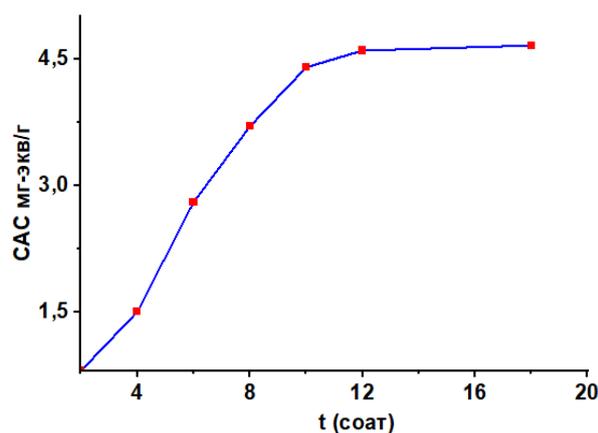
Хлорланган полипропиленни полиэтиленполиамин иштирокида аминлаш реакциясига ҳарорат таъсирини ўрганишда жараён 50°C дан 120°C гача бўлган ҳароратларда олиб борилди. Олинган ионитнинг САС қийматига ва масса ўзгаришига асосланиб модификациялаш жараёнининг муқобил ҳарорати топилди. Бунда ҳарорат ортиши билан HCl ажралиб чиқиши, –Cl гуруҳлари ўрнига амино гуруҳлари боғланиши ҳисобга олинди.



2–расм. ХПП ва ПЭПА модификация реакцияси концентрация даражасининг ПЭПА концентрациясига логарифмик боғлиқлиги (T=423 K;t=12соат)



3–расм. Ионитнинг САС қийматини реакция муҳит ҳароратига боғлиқлиги

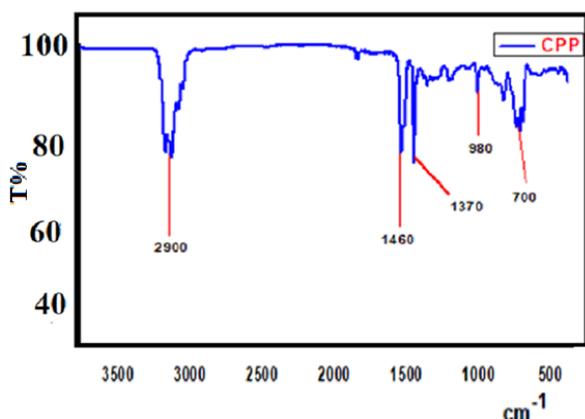


4–расм. Ионитнинг САС қийматининг реакция давомийлигига боғлиқлик графиги (C%=80%; T=373K)

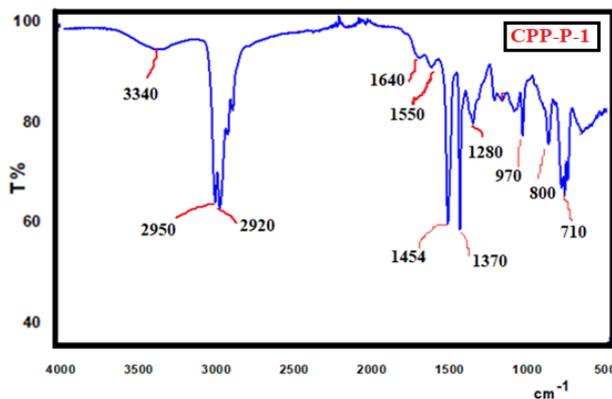
Олинган натижалар юқоридаги 3-расмда келтирилган. 4-расмда реакция жараёнининг давомийлиги 12 соатгача ошириб борилганда ҳосил бўлган анионитнинг статик алмашилиш сиғими ортади, сўнгра эса деярли ўзгармайди, маълум вақт ўтгандан кейин эса камайганлигини кўришимиз мумкин. Шунингдек макрозанжир билан функционал гуруҳ ўртасидаги кўприкчанинги узунлиги ва табиати олинадиган ионитларнинг статик алмашилиш сиғимларига таъсир кўрсатиши аниқланган. Шунингдек ХПП занжиридаги функционал гуруҳларнинг фазовий тузилиши ва регуляриги ПЭПА молекулаларининг бирикишига маълум даражада таъсир қилади. Ушбу вақт давомида суяқ ПЭПА

ХПП гранулалари ғовақларига кириб бориши ва ПЭПАнинг макромолекула занжирига модификацияланиши аниқланди.

ХПП ва ПЭПА реакцияси махсулотини идентификациялаш учун ИҚ-спектр таҳлили ўтказилди. Қуйидаги 4 ва 5-расмда намуналарнинг ИҚ-спектрлари таҳлили келтирилган.



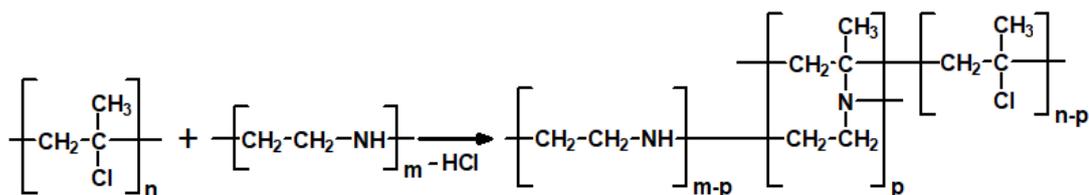
5-расм. Хлорланган полипропилен ИҚ-спектри.

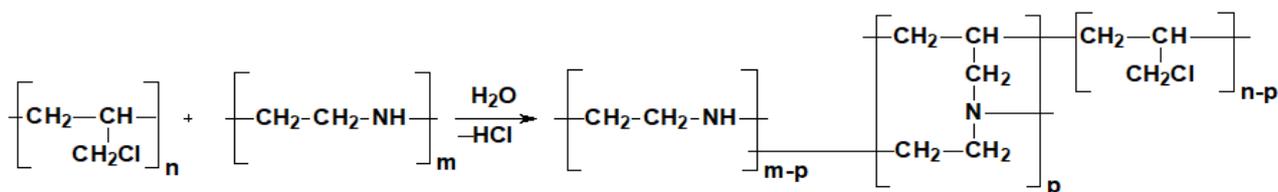


6-расмда. ХПП асосида олинган ионит ИҚ-спектри.

Келтирилган 5,6-расмларда кўринадик ҳосил бўлган полимерларнинг ИҚ-спектрларида 1640 cm^{-1} соҳада ютилиш чизиқлари кузатилди, ушбу ютилишлар $>C=C<$ боғларнинг валент тебранишларига ҳосидир. Ушбу чизиқларнинг пайдо бўлиши винил гуруҳларининг дегидрохлорланиши билан боғлиқдир (5-расм). Барча ўрганилган намуналар учун 6-расм $1450\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$ соҳада ютилиш чизиқлари кузатилиб, улар скелетли C-C, деформацион C-H ва деформацион CH_2 тебранишларига ҳосидир. Намуналарнинг ИҚ-спектрларида 5-расм 700 cm^{-1} тўлқин узунликларида жадал ютилиш чизиқлари аниқланиб, улар ўз навбатида C-Cl валент тебранишлари учун ҳосидир. Шунингдек 6-расм да 3340 cm^{-1} соҳадаги ютилиш $>N-H$ боғланишнинг деформацион тебранишларини характерлайди. 1280 cm^{-1} соҳада иккиламчи ва бирламчи амин тузларини характерлайдиган кенг ютилиш соҳаларининг борлиги поликомплексонларда ички туз формасида амина гуруҳларининг мавжудлигини кўрсатади.

Олинган ИҚ-спектр таҳлиллари асосида ХПП ни ПЭПА билан модификация қилиб таркибида аминогуруҳ тутган ионит олишнинг кимёвий реакция тенгламасини қуйидагича ифодалаш мумкин:

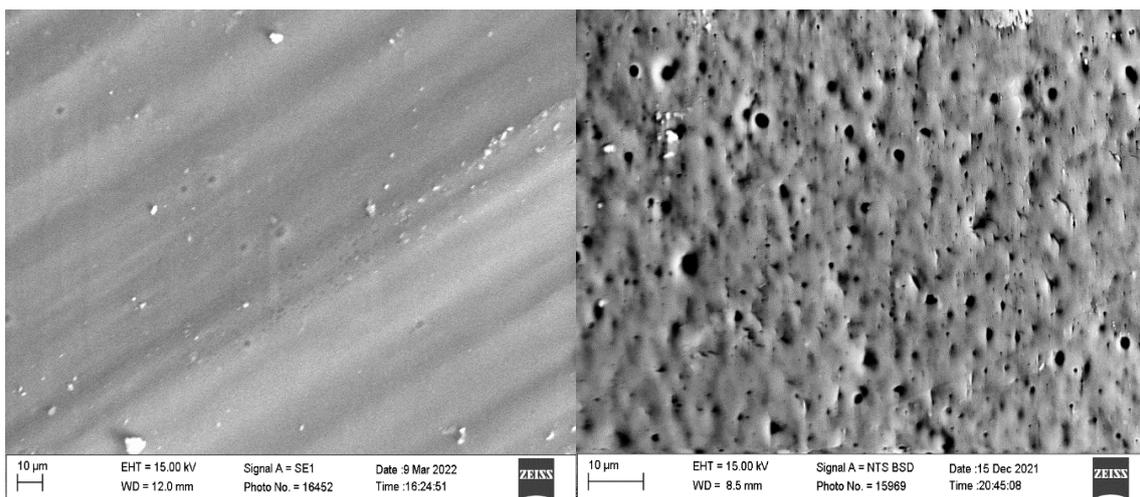




Юқоридаги реакциядан кўриниб турибдики, полимер занжиридаги хлор атомларининг ўрнига асос хоссали аминогурухлари (>NH) алмашинганлигини кўриш мумкин. Бу функционал гурухлар олинган ионитни асослик хоссасини номоён этишидан далолат беради.

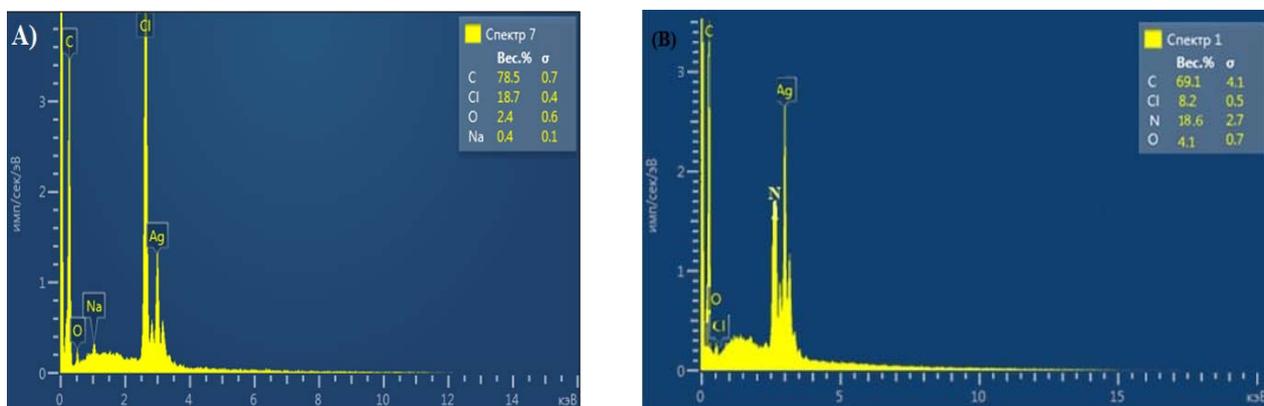
Тадқиқот натижаларда кўпгина ионламашинувчи материалларнинг морфологик ва сирт тузилишини аниқлашда СЭМ усули самарали усул ҳисобланади. Чунки бундан материалларнинг морфологик тузилиши уларнинг сорбцион ва физик-кимёвий хоссаларига ўз таъсирини кўрсатади. Хлорланган полипропилен ва у асосида синтез қилинган анионитнинг морфологик ва сирт юзаси тузилишлари таҳлил қилинди.

Бунда дастлабки махсулот ХПП ва олинган ХПП-ПЭПА ионитларнинг СЭМ да олинган тасвирлари ва элемент таҳлили куйидаги 7, 8-расмларда келтирилган.



7-расм. СЭМ микрофотографиялари.

а) пластикат ХПП, б) экстракцияланган пластикат ХПП.



8-расм. СЭМ микрофотографиялари ва X-ray (EDS) элементтаҳлили.

(а) - ХПП (б) - ХПП-ПЭПА

Юқорида келтирилган 7-расм (а) да СЭМ тасвирлари гранулаланган хлорланган полипропилен юзаси текис тузилишга эга эканлигини, олинган ион алмашинувчи материал эса 7-расм (б) ғовак тузилишга эга бўлганлигини, ионит сирт юзада бир хил тартибли бурмалар ҳосил бўлганлигини кўрсатди. Юқоридаги натижалардан ХПП асосида ҳосил бўлган анионит катта сирт юзага эга эканлигини ва унинг бундай морфологик тузилишга эга бўлганлиги сорбентнинг турли хил анионларга нисбатан юқори сорбцион хоссани намоён қилади.

Шунингдек 8-расмда, элементларнинг миқдорий микроанализ таҳлили ҳосил қилинган анионит таркибида тахмин қилинган элемент азот масса улуши 18,6% ташкил қилган.

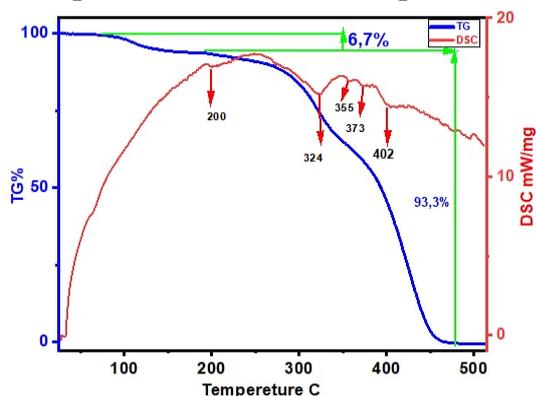
Тадқиқот ишининг учинчи боби **“Хлорланган полипропилен асосида олинган ионитнинг физик-кимёвий, коллоид хоссалари”** деб номланиб, хлорланган полипропилен асосида олинган ионитнинг термик таҳлили, кимёвий барқарорлиги ва ионитга турли хил металл ионларининг сорбциясининг физик-кимёвий қонуниятлари тадқиқ қилинган.

Бизга маълумки саноат миқёсида ва ишлаб чиқариш корхоналарида қўлланувчи ион алмашинувчи материаллар ўз навбатида бир қатор талабларга жавоб бериши лозим, хусусан турли туз катион ва анионларига нисбатан юқори сорбцион сиғимига эга бўлиши, кимёвий жихатдан барқарор бўлиши, сувда эримаслиги, маълум даражадаги юқори ҳароратларга барқарор бўлиши ҳамда маҳсулот тан нархининг арзон бўлиши керак. Шу билан биргаликда регенерацияланиб кўп марта қайта қўлланилиши, сувни тозалаш жараёнида эса технологик, экологик томондан қўйиладиган талабларга жавоб бериши керак. Шу туфайли юқори физик-кимёвий омилларга нисбатан барқарор бўлган, янги турдаги ион алмашинувчи ионитлар синтез қилиш долзарб масалаларидан бири бўлиб қолмоқда. Шу туфайли олинган анионитнинг таркиби ва тузилишини замонавий спектрал усуллар ёрдамида ўрганилди. Саноат миқёсида ишлатилинувчи сорбентларга турли хил талаблар қўйилади, шундай асосий талаблардан бири бу термик ва кимёвий барқарорликдир.

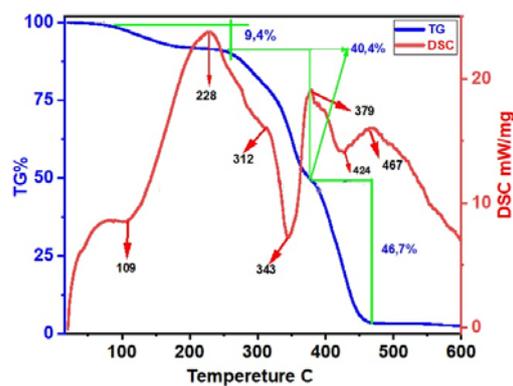
Бошланғич маҳсулот ХПП ва уни полиэтиленполиамин билан модификациялаб олинган анионитнинг термогравиметрик (ТГ) ва дифференциал термогравиметрик анализ (ДТА) эгрлари 9 ва 10-расмларда келтирилган.

9-расмда ХППни дерватограммаси келтирилган. Натижалар дастлабки полимернинг таркибида аморф структураси мавжуд эканлигини кўрсатади, 100-460°C ҳарорат интервалида массанинг йўқотилиши иккита босқичда содир бўлади, биринчиси 110-165°C интервалда бўлиб, ушбу интервалда-6,7% массанинг йўқотилиши билан полимер таркибидаги тартибли жойлашган структураларнинг сувоқланиш жараёни содир бўлади. Хлорланган полипропиленнинг ДСК эгри чизиқларида 280°C да полимер деструкцияга учрашини -244,52 Дж/г энергиянинг ютилиши билан эндотермик пик кузатилади. Қиздириш жараёнида ҳарорат 460°C гача кўтарилган кейинги - 93,3% масса йўқитишга учраган. Шу билан бирга ҳарорат ортиши билан

полимер кимёвий ўзгаришларга учраганлиги учун ҳам 353, 373, 402°C ларда эндотермик ютилиш пиклари ҳосил бўлган.



9-расм. ХПП нитермик таҳлили.



10-расм. ХПП асосида олинган ионитни термик таҳлили.

ТГ-термогравиметрик эгри; ДТА-дифференциал термогравиметрик таҳлил эгриси.

Олинган термогравиметрик таҳлили натижалари шуни кўрсатиб турибдики, дастлабки модда хлорланган полипропилен 280°C ҳароратда қиздирилганда термик деструкция ҳодисаси кузатилади. Олинган ион алмашинувчи материалнинг ТГ эгрисидан дастлабки 130°C гача қиздириш давомида намуна массасининг 9,4% га камайганлигини кўриш мумкин. Бу масса ёқотилиши ионит таркибида намлик мавжудлиги туфайли содир бўлади. Саноатда миқёсида қўлланилувчи (APFC-45(4-VP+CF-5)) ионитининг термик деструкцияси 240°C ҳароратда содир бўлишини кўришимиз мумкин. ХПП асосида олинган ХПП-ПЭПА ионитида эса 228°C дан юқори ҳароратда қиздирилганда термик деструкция ҳодисаси кузатилади, унинг дастлабки намуна массасига нисбатан намуна массасининг 40,4% гача йўқотилишига олиб келади ҳамда 343°C ҳароратда пик ҳосил қилиб, -4,49 Дж/г миқдордаги энергиянинг (эндотермик пик) ютилиши содир бўлади. Ион алмашинувчи материалнинг термик қиздирилиши натижасида кимёвий жараёнлар содир бўлганлиги сабабли унинг ДТГ эгрисида 312, 343, 379, 424, 467°C ларда эндотермик ва экзотермик пиклар пайдо бўлганлигини кўриш мумкин. Олинган анионитнинг термик барқарорлиги дастлабки махсулот ХПП нинг термик барқарорлигидан паст эканлиги кузатилди. Бу эса олинган ионит таркибида аминотурухларнинг мавжудлигини кўрсатади. Олинган ион алмашинувчи материал таркибида азот тутганлиги учун унда ТГ ва ДТГ анализ олиб бориш жараёнида ҳарорат ортиши билан унинг таркибидан аммиак газ ҳолатда чиқиш эҳтимоллиги юқори. Натижалар ионитнинг суюкланиш чўққиси яққол кўринмаганлиги унинг аморф структурага эга эканлигини кўрсатади. Юқорида келтирилган маълумотлар асосида модификациялаб олинган анионит термик жиҳатдан барқарор бўлганлиги учун, у саноатда қўлланилувчи ионитларнинг ҳароратбардошлик талабларига мос келишини хулоса қилиш мумкин.

Саноат миқёсида қўлланилувчи ион алмашинувчи материаллар мураккаб технологик турли хил муҳитларда ишлатилишини эътиборга олган ҳолда, хлорланган полипропилен асосидаги таркибида аминотурух янги анионитнинг

кучли кислота, кучли ишқор ва кучли оксидловчиларга нисбатан кимёвий барқарорлиги ўрганилди. Текширилаётган маҳсулот намунаси турли кислота ва асосларнинг эритмаларида ҳароратлар ўзгаришида 10 соатдан 48 соат вақтлар оралиғида сақлаб турилди. Анионит намуналари эритмалардан филтрланди ва филтрат нейтрал ҳолатга келгунча дистилланган сув билан ювилди, сўнгра хона ҳароратида 48 соат қурилиб САС қийматлари аниқланди. Олинган натижалар 1-жадвалда келтирилган, тадқиқод натижаларидан кўриниб турибдики саноатда кенг қўлланиладиган рақобатчи APFC-45 (4-VP+CF-5) анионити билан хлорланган полипропилен асосида олинган ионит кимёвий барқарорлик жиҳатидан рақобатлаша олиши мумкинлиги хулоса қилинади.

Юқорида келтирилган 1-жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, ХПП-ПЭПА асосида олинган ионитнинг кучли кимёвий реагентларга барқарорлик жиҳатдан хорижий давлатдан келтириладиган, саноатда кенг қўлланиладиган APFC-45 (4-VP+CF-5) ионити билан рақобатлаша олади. Олинган натижалардан ХПП-ПЭПА асосида олинган ионит турли кучли оксидловчилар ва ишқорлар эритмасига нисбатан кимёвий барқарорлик талабларига қўйилган талабларга тўла мос келиши ва уни саноат корхоналарида қўллаш мумкинлиги маълум бўлди.

1 – жадвал

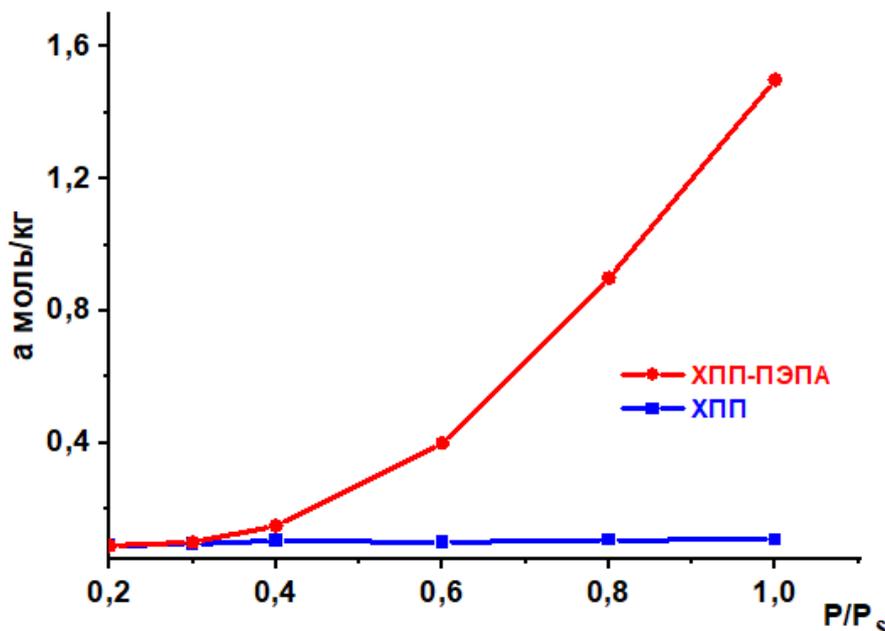
ХППни ПЭПА иштирокида аминлаб олинган ионит ва APFC-45 (4-VP +CF-5) ионитларининг турли агрессивмухитларга нисбатан кимёвий барқарорлиги

Мухит	Жараён шароити		САС, мг-экв/г		$\frac{C_{AC_{ox}}}{C_{AC_{boш}}}$, %	Масса ўзгариши; %
	Т, К	соат	охирги	Бош.ч.		
<i>APFC-45 (4-VP +CF-5)</i>						
1%HNO ₃	298	48	1.29	2,32	51.8	1.3
5%HNO ₃	298	48	1.62	2,32	78.8	-
1%HClO ₄	298	48	0	2,32	0	17.2
5%HClO ₄	298	48	0	2,32	0	17.4
5%NaOH	373	10	2.00	2,32	96.0	
<i>ХПП-ПЭПА ионити</i>						
1%HNO ₃	298	48	4,3	4,60	93,4	3,10
5%HNO ₃	298	48	3,91	4,60	85,2	3,81
1%HClO ₄	298	48	3,98	4,60	86,5	2,95
5%HClO ₄	298	48	3,19	4,60	69,7	4,52
5%NaOH	373	10	3.88	4,60	92,6	2,64

Саноат миқёсида қўлланиладиган сорбентларнинг ғоваклиги миқдорий жиҳатдан қатор параметрлар: моноқават сиғими (X_m , г/г), солиштира юзаси ($S_{сол}$, м²/г), микроғовак қиймати (W_0 , см³/г), тўйиниш ғажми (V_s), мезоғовак қиймати (W_{me}) ҳамда полимерларнинг ғовак радиуси қийматлари (r_k , А₀) ёрдамида тавсифланади. Бундай параметрларни аниқлашда дастлабки полимер

ва ҳосил қилинган ион алмашинувчи материалга турли босимдаги бензол буғларини сорбция қийматларини ҳисоблаш усулидан фойдаланилди. Ионитга сорбцияланган буғ миқдорини спиралли сезгирлиги ўта юқори бўлган тарозилар (Мак Беннинг тортиш усули) ёрдамида ҳамда аввалги маълум даражаланган ҳажмда (ҳажмий усул) буғнинг камайишига асосланган ҳолда ўлчанди. Олинган натижалар қуйида келтирилган график усулларда аниқланди.

Ушбу 11-расмда ХПП ҳамда ХПП-ПЭПА анионитларига турли босимлардаги бензол буғларининг сорбцияси графиги келтирилган. Графикдан маълумки дастлабки маҳсулот ХПП га бензол буғлари деярли ютилмаган.



11–расм. Бензол буғининг ХПП ва ХПП-ПЭПА ионитига сорбцияси

Ионитга бензол буғларининг юқори даражада сорбцияланганлиги олинган ион алмашинувчи материалнинг сорбцион хоссаси мавжуд эканлигини кўрсатади. Ионитлар учун бензол буғининг сорбция изотермасидан фойдаланиб Брунауэр, Эммет, Теллер томонидан таклиф қилган тенлама ёрдамида дастлабки маҳсулот ва олиган ионитларнинг ғоваклар параметрлари ҳисоблаб топилган (БЭТ усули). Олинган натижалар асосида ҳар иккала намуналарнинг ғоваклик даражаси қийматлари ҳисобланган ва 2-жадвалда келтирилган.

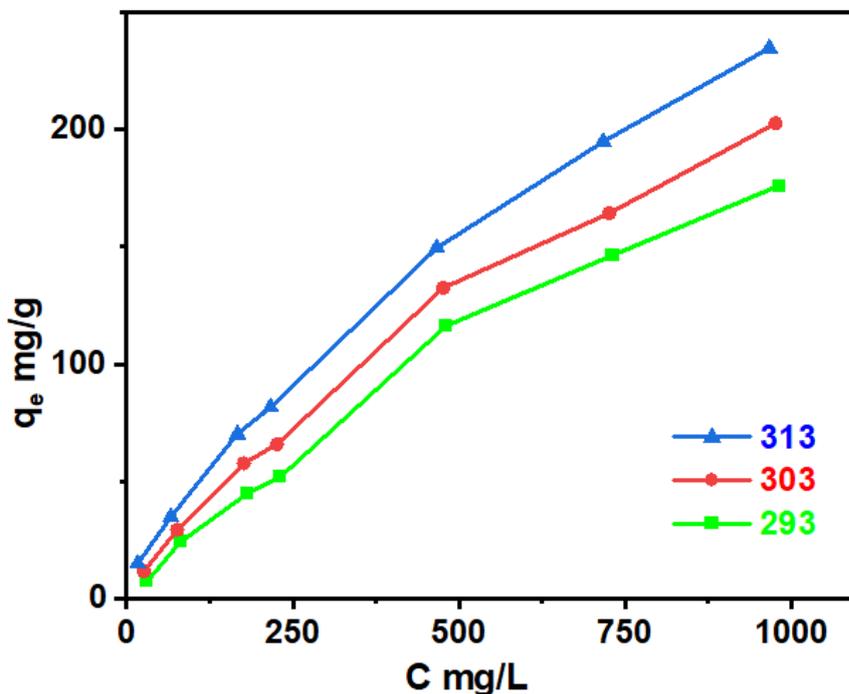
2-жадвал

Дастлабки ва олинган намуналарнинг капиляр ғоваклик тузилиши ва уларнинг сорбцион хоссалари

Намуна	$X_m, \text{г/г}$	$S_{\text{сол}}, \text{м}^2/\text{г}$	$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	V_s	$W_{\text{ме}}$	$r_k, \text{А}_0$	$r_k, \text{нм}$
ХПП	0,03	7,62	0,014	0,019	0,001	45,2	4,51
ХПП экстракция	0,045	9,94	0,036	0,152	0,102	281,3	28,14
ХПП-ПЭПА	0,049	11,46	0,0144	0,0149	0,0094	25,4	2,55

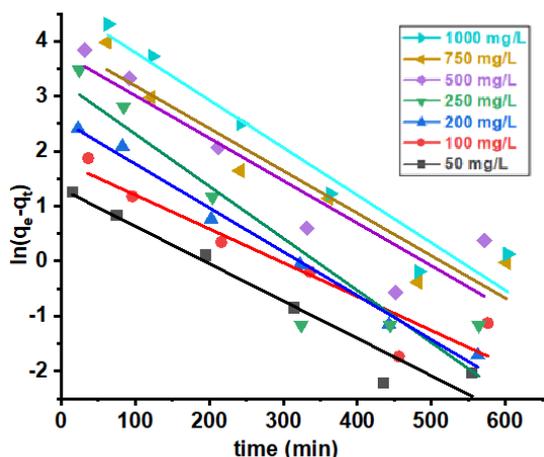
Юқорида келтирилган 2-жадвалда ХПП, ацетонда экстракция қилинган ХПП ва ХПП-ПЭПА ионитларининг ғоваклик ўлчами моноқават сифими ($X_m, \text{г/г}$), солиштирма юзаси ($S_{\text{сол}}, \text{м}^2/\text{г}$), микроғовак қиймати ($W_0, \text{см}^3/\text{г}$), тўйиниш ҳажми (V_s), мезоғовак қиймати ($W_{\text{ме}}$) ҳамда тешикларнинг ғовак радиуси қийматлари (r_k, A_0) келтирилган. Олинган натижалар шуни кўрсатадики, гранулаланган ХПП экстракциялангандан кейин дастлабки ХППга нисбатан юзаси бир неча марта ортган. Кейинчалик экстракцияланган ХППни полиэтиленполиамин иштирокида модификация қилингандан кейин олинган ионитнинг юзаси бир неча бор камайганлигини кўриш мумкин. Экстракция қилинган ХПП ни модификациялаш натижасида полимер юзасида қўшимча чокланишлар бўлганлиги сабабли макроғовакларнинг миқдори камайиб, микроғовак ва мезоғовакларнинг қиймати эса ортган. Бундан эса дастлабки гранула ҳолатдаги ХПП га нисбатан ҳосил бўлган ион алмашинувчи материал юзаси ортганлигини хулоса қилиш мумкин.

Ион алмашинувчи материалга Cr(VI) ионларининг статик шароитда ютилиш натижаларидан ҳарорат ва концентратция ортиши билан металл ионларининг ионитга ютилиши ортгани кўришимиз мумкин. 313К да Cr(VI) ионларининг ютилиш миқдори 1000 мг/л концентраняли эритмада 246 мг/л ни ташкил этди. Cr(VI) ионларининг статик шароитда ионитга ютилиши 12-расмда келтирилган

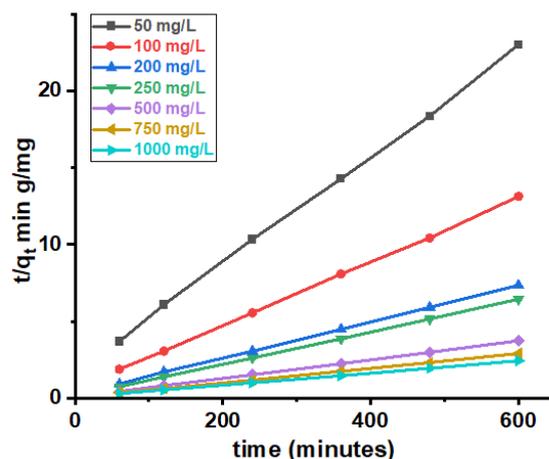


12-расм. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионларининг статик шароитдаги сорбцияси 293К, 303К, 313К

Тажрибада ҳисоблаб топилган Cr(VI) ионларининг ХПП асосидаги ион алмашинувчи материалга сорбцияланиш жараёни кинетикаси 13-расмда, $\ln(q_e - q_t)$ ва t вақтга нисбатан тузилган графикдан псевдо биринчи тартибли кинетик параметрларини аниқлаш ёрдамида баҳоланди.



13-расм. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионларининг ионитга сорбциясининг псевдо биринчи тартибли кинетик модели



14-расм. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионларининг ионитга псевдо иккинчи тартибли сорбцияси кинетикаси

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионларининг XIII асосидаги ионитга сорбцияланиш жараёни кинетикаси 14-расмда t/q_e ва t вақтга нисбатан тузилган графикдан псевдо иккинчи тартибли кинетик параметрларини аниқлаш орқали тадқиқ қилинди.

Олинган натижлар асосида сорбция жараёнининг псевдо биринчи ва псевдо иккинчи тартибли кинетик моделлари параметрлари ҳисоблаб топилди ва 3-жадвалда келтирилган.

Cr(VI) ионларининг сорбция жараёнининг кинетикаси ўрганилган кинетик моделлардан псевдо иккинчи тартибли кинетик моделга мос келишини кўрсатди. Псевдо иккинчи тартибли кинетик моделда корреляция коэффицентлари 1 га жуда яқин қийматда чиққанлиги сорбция жараёни кинетикаси ушбу моделга мос келишини кўрсатди.

3-жадвал

Ион	C g/mL	Псевдо 1-тартибли кинетик модел			Псевдо 2-тартибли кинетик модел			
		q_e (mg/g)	K_1 min^{-1}	R^2	q_e (mg/g)	K_2 $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$	q_e^2	R^2
Cr(VI)	50	14,75	$-1,13 \times 10^{-5}$	0,9371	28,4	0,000722	806,6	0,996
	100	16,13	$-1,03 \times 10^{-5}$	0,8683	48,2	0,000716	2324,7	0,995
	200	26,1	$-1,33 \times 10^{-5}$	0,986	84,4	0,005881	7119,9	0,998
	250	15,15	$-1,58 \times 10^{-5}$	0,8316	94,9	0,001015	9018,7	0,999
	500	29,08	$-1,23 \times 10^{-5}$	0,9082	164,4	0,000496	27051,6	0,997
	750	35,4	$-1,28 \times 10^{-5}$	0,8886	210,5	0,000413	44310,2	0,999
	1000	66,1	$-1,44 \times 10^{-5}$	0,9237	253,1	0,000243	64091,1	0,999

Диссертациянинг «Хлорланган полипропилен асосида ионит синтези ва хоссаларини тадқиқ қилиш усуллари» деб номланган тўртинчи бобида қўлланилган реактивларнинг тавсифи, полимерларда кимёвий ўзгаришлар олиб бориш усуллари ва тадқиқотлар услублари келтирилган.

ХУЛОСАЛАР

1. Хлорланган полипропиленни полиэтиленполиамин билан модификациялаш жараёнининг оптимал шароитлари аниқланди. Реакциянинг боришига турли омилларнинг таъсир этиши ўрганилди. Реакциянинг оптимал шароити 100°C ҳароратда 12 соат давомийлигида олиб борилиши аниқланди. Ушбу шароитда олинган ионитнинг статик алмашилиш сифими HCl бўйича $4,6 \text{ мг-экв/г}$ ни ташкил этди. Олинган ион алмашинувчи материал таркибида азот атомларини тутганлиги физик-кимёвий усуллар ёрдамида исботланди.
2. Хлорланган полипропилен асосида янги ионит олиш мумкинлиги кўрсатилди. Ионит таркибида аминогурӯҳлар мавжудлиги физик-кимёвий усуллар ёрдамида идентификацияланди. Ионитни потенциометрик титрлаш жараёни ХПП занжирларида кучли асос хоссани берувчи гурӯҳлар мавжудлигини кўрсатди.
3. ИҚ-спектроскопия таҳлил натижалари эса ионитни аминогурӯҳларга эга эканлиги, электрон сканерловчи микроскопда олинган элемент таҳлили натижалари эса таркибида $18,6\%$ азот атомлари борлигини исботлади.
4. Электрон сканерловчи микроскопда 10 микрон да олинган микросуратлар эса ионитда сорбцион хоссасини кўрсатувчи микроғовакларга эга эканлигини кўрсатди.
5. Ионитга Cr(VI) , Cu(II) ва Ni(II) ионларинг статик шароитда сорбция жараёни олиб борилди. Сорбция жараёни Френдлик изотерма моделига, кинетикаси эса псевдо иккинчи тартибли моделларга мос келиши маълум бўлди. Сорбция жараёнининг активланиш ва эркин энергияси, энтропия қийматлари ҳисобланди. Ионитнинг Cr(VI) , ионларига нисбатан селективлиги юқори эканлиги кузатилди.
6. Ионитнинг турли хил агрессив моддаларга нисбатан кимёвий барқарорлиги ўрганилди. Ионит кучли кислота, ишқорлар ва кучли оксидловчиларга нисбатан юқори барқарорликни намоён қилди.
7. Олинган ионитнинг ТГА ва ДТА анализ натижалари ўрганилди. Таҳлил натижаларидан ионитнинг 228°C дан бошлаб термик парчаланиши бошланган. Юқоридаги олиб борилган илмий тадқиқод натижаларидан олинган ионитнинг юқори ион алмашилиш сифимига эга эканлиги, ўзига турли хил металл катионлари ва анионларни сорбциялаши кўрсатиб берилди. Ушбу ион алмашинувчи материал саноат миқёсида қўлланилаётган ионитларга қўйиладиган талабларга мос келишини кўрсатди.
8. Ион алмашинувчи материалга Cr(VI) , Cu(II) ва Ni(II) металл ионларининг сорбцияси жараёни замонавий адсорбция изотерма ва кинетик моделлар ёрдамида таҳлил қилинган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.К/Т.66.02 ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИНАМАНГАНСКОМ
ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

ХАСАНОВ ОХУНЖАН ХАСАН УГЛЫ

**ПОЛУЧЕНИЕ ИОНИТА НА ОСНОВЕ ХЛОРИРОВАННОГО
ПОЛИПРОПИЛЕНА СОДЕРЖАЩЕГО АЗОТ И ЕГО
КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.11 – Коллоидная и мембранная химия

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

Ташкент-2023

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2022.2.PhD/K277.

Диссертация выполнена в Ташкентском государственном техническом университете имени Ислама Каримова.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета в Информационно-образовательном портале «ZIYONET» (www.ziyonet.uz.)

Научный руководитель:

Исмаилов Ровшан Исраилович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Эшметов Иззат Дўсимбетович
доктор технических наук, профессор

Хандамов Даврон Абдукодирович
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

Каршинский инженерно-экономический институт

Защита состоится «15» февраля 2023 г. в «14:00» часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.К/Т.66.02 при Наманганском инженерно-технологическом институте по адресу: 160115, г. Наманган, ул. Косонсой, 7. (тел: (0569) 228-76-71, факс (0569) 228-76-75, E-mail: niei_info@edu.uz).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Наманганского инженерно-технологического института за № ___ с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (160115, г. Наманган, ул. Косонсой, 7. (тел: (0569) 228-76-71, факс (0569) 228-76-75).

Автореферат диссертации разослан «3» февраля 2023 года.
(протокол рассылки № 1 от «03» февраля 2023 года)

О.К.Эргашев

Председатель научного совета
по присуждению ученой степени, д.х.н., профессор.

Д.Ш.Шеркузиев

Ученый секретарь научного совета
по присуждению ученой степени, д.т.н., профессор.

А.С.Боймирзаев

Председатель научного семинара при научном совете
по присуждению ученой степени, д.х.н., профессор.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире на сегодняшний день спрос на дешевые и эффективные ионообменные материалы растет день ото дня. Получение синтетических ионитов, особенно процесс синтеза в лёгких условиях, остается актуальной проблемой. Использование ионитов в металлургии, в различных технологических процессах производственных предприятий, в том числе при очистке сточных вод от различных тяжелых и токсичных металлов, при извлечении благородных металлов из сложных растворов является актуальной задачей. В последние годы, наряду с увеличением производственного потенциала промышленных предприятий, особое значение будет иметь синтез используемые в них ионообменные материалы.

На мировом уровне приоритетной задачей является получение ионитов, содержащих электронодонорные атомы азота, серы, фосфора и кислорода, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, а также в этих направлениях осуществляется изучение кинетики, термодинамики и десорбции сорбции ионов металлов. При этом сотни тонн ионитов завозятся для нужд промышленных предприятий из-за рубежа за валюту. В связи с этим особое внимание уделяется синтезу ионитов, замещающих импорт, и определение областей их применения, а также производство ионитов в промышленных масштабах.

В нашей республике проведены работы по синтезу и внедрению на производственных предприятиях химической промышленности ионитов, очищающих сточные воды и извлекающих редкие металлы. В то же время проводятся масштабные мероприятия по получению недорогих ионообменных материалов с высокой селективностью и внедрению их в производство. В Республике Узбекистан в стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы определены важные задачи, такие как «Продолжение реализации промышленной политики, направленной на обеспечение стабильности национальной экономики, увеличение доли промышленности в валовом внутреннем продукте и рост объема производства промышленной продукции в 1,4 раза»¹. В связи с этим одним из инновационных и экономически эффективных путей создания перспективных сорбентов является исследование процесса химической модификации многотоннажных полимеров промышленного производства.

Исследование данной диссертации служит в определенной степени реализации задач, определенных в Постановлении Президента Республики Узбекистан №ПП-4992 от 13 февраля 2021 года «О мерах по дальнейшему реформированию и финансовому оздоровлению предприятий химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью», в решениях Кабинета Министров Республики

¹Указ Президента Республики Узбекистан, от 28.01.2022 г. № УП-60 О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022 — 2026 годы

Узбекистан за номером 753 от 15 декабря 2021 года «О мерах по созданию инновационного химического научно-производственного и образовательного кластера для химической промышленности», а также в иных нормативных правовых документах, связанных с этой деятельностью.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий в республике. Данное исследование, являясь приоритетным в развитии науки и техники Республики, проводилось в соответствии VII направления «Химические технологии и нанотехнология».

Степень изученности проблемы. В настоящее время ионообменные материалы создаются путем модификации полимеров с активными функциональными группами различных реагентов.

В частности, ряд зарубежных ученых Joo-Hee Hong, Dan Li, Huanting Wang, LinYang, ZhiyeZhang, Liu D.Z, Chopabaeva N.N., Kusy G., ErgozhinE.E., Sung-Kyu Xong, Byong-Sik Kim, Acik G., KianiG.R. подробно изучили сорбционные свойства и области применения материалов, полученных модифицированием высокомолекулярных соединений. Ряд известных ученых нашей страны Ахмедов К.С., Мусаев У.Н., Джалилов А.Т., Хамраев Ч.С., Агзамхаджаев А.А., Ахмедов У.К., Мухамедиев М.Г., Эшметов И.Д., Эргашев О.К., Турабджанов С.М. и другие внесли значительный вклад в научные исследования по синтезу и применению ионизирующих материалов путем изучения физико-химических аспектов получения ионитов и их свойств с использованием различных полимерных материалов.

Исследование процессов модификации хлорированного полипропилена полиэтиленполиамином, проверка химической, термической стабильности и сорбционных свойств получаемого ионита приводит к созданию ионообменного материала нового типа с прочной основой, способного заменить импорт.

Связь темы диссертации с планами научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках проекта «Теоретические основы синтеза полимерных солей на основе соединений, содержащих аминоклакрилаты с галогенидами» под номером ОТ-Ф7-40 плана Ташкентского государственного технического университета.

Цель исследования определение оптимальных условий получения нового ионита на основе хлорированного полипропилена и физико-химических, коллоидных свойств полученного ионообменного материала.

Задачи исследования:

синтез хлорированного полипропилена в присутствии полиэтиленполиамины и определение кинетики полученного ионита;

определение степени пористости, удельного объема и влажности ионита;

исследование физико-химических свойств полученного ионита современными спектрометрическими методами;

исследование сорбционных свойств ионита по отношению к ионам металлов на современном оборудовании;

определить области применения нового синтезированного ионита при очистке сточных вод предприятий.

Объекты исследования были взяты хлорированный полипропилен, полиэтиленполиамин, ионит, различные соли металлов.

Предметом исследования являются химические превращения, модификация, окисление, сорбция, десорбция, регенерация, кинетика процессов, изотерма и термодинамика.

Методы исследования. В ходе исследований использовались современные теоретические и экспериментальные методы исследования такие как ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, дифференциальный термический анализ, элементный анализ, сканирующая электронная микроскопия, оптическая эмиссионная спектроскопия, спектрофотометрия, комплексонометрия, теории Ленгмюра и Фрейндлиха при изучение процессов поглощения, также кинетические модели псевдопервого и псевдвторого порядка.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые получен новый ионообменный материал путем модификации хлорированного полипропилена полиэтиленполиамином;

установлены приемлемые условия и кинетика процесса модификации полиэтиленполиамин в хлорированный полипропилен;

наличие аминогрупп в полученном ионите идентифицировали физико-химическими методами;

установлены сорбционные свойства ионообменного материала в растворах образцов, содержащих ионы Cr(VI), Ni(II) и Cu(II);

установлен процесс сорбции ионов Cr(VI), Ni(II) и Cu(II) на ионите с использованием современных изотерм и кинетических моделей адсорбции;

определены термическая и химическая стабильность, пористость, удельный объем и влажность полученного ионита.

Практические результаты исследования следующие:

новый ионит был получен на основе гранулированного хлорированного полипропилена путем аминирования ионита;

установлено, что ионит, полученный на основе гранулированного хлорированного полипропилена, может быть использован при очистке сточных вод промышленных предприятий от анионов и ионов металлов;

установлено, что полученный ионит эффективно очищает сточные воды от ионов различных солей на «Мубаракском газоперерабатывающем заводе» и «Электрохимическом заводе»;

определены возможности концентрирования технологических растворов в гидрометаллургической промышленности с помощью полученного ионита и извлечения из них цветных металлов.

Достоверность результатов исследований подтверждена экспериментальными результатами, полученных с использованием таких методов, как ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ,

дифференциально-термический анализ, элементный анализ, сканирующая электронная микроскопия, спектрофотометрия и другие.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в том, чтобы показать возможность получения ионита с заданными свойствами, посредством изучения кинетики получения ионита, содержащего аминогруппы, путем аминирования хлорированного полипропилена в гетерогенных условиях, а также изучения физико-химических свойств полученных полимеров.

Практическая значимость результатов исследований заключается в опреснении сточных вод, используемых в промышленности, с помощью ионита, полученного впервые в результате аминирования хлорированного полипропилена, очистке сточных вод от различных токсичных ионов тяжелых металлов, оказывающих негативное влияние на экологию окружающей среды, концентрирование технологических растворов в гидрометаллургической промышленности и извлечение из них цветных металлов.

Внедрение результатов исследования. На основании полученных научных результатов по физико-химическим свойствам нового ионита хлорированного полипропилена с полиэтиленполиамином:

хлорированный полипропилен-полиэтиленполиаминоионит, содержащий азот, введен в процесс сорбции различных вредных анионов из состава сточных вод в центральной лаборатории АО СП «Электрохимзавод» (справка № 126 АО СП «Электрохимзавод» от 26.10.2022 г.). В результате использование ионита, модифицированного на основе хлорированного полипропилена полиэтиленполиамином, позволило снизить концентрацию ионов Cu(II) и Ni(II) в сточных водах;

ионообменный материал на основе хлорированного полипропилена включен в программу инновационного развития АО СП «Электрохимзавод» на 2023-2024 годы (справка № 126 АО СП «Электрохимзавод» от 26.10.2022 г.). В результате было показано, что количество анионов в сточных водах улучшилось на 78-83% по ионам Cu(II) и Ni(II) по сравнению с ионитами, применяемыми на предприятии.

Апробация результатов исследования. По результатам исследования проведены доклады и обсуждения на 7, в том числе 5 международных и 2 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 12 научных работ, из них 3 статьи опубликованы в республиканских и 2 зарубежных журналах в 5 научных изданиях, рекомендованных к публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций Высшей Аттестационной Комиссии Республики Узбекистан.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, приложений. Объем диссертации составляет 96 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновываются и формируются актуальность и необходимость диссертационной работы, цели и задачи, предмет и объект исследования, соответствие исследовательской работы приоритетным направлениям развития науки и техники Республики Узбекистан. Определена научная новизна, описаны практические результаты исследования, выявлена научная и практическая значимость полученных результатов.

Впервой главе диссертации **«Получение ионитов и сферы их применения»** проведены теоретические и экспериментальные исследования технологии извлечения ионитов и очистки сточных вод от тяжелых металлов по данным научно-технических публикаций и патентной литературы. На основе критического анализа этих проблем были сформированы цели и задачи диссертационного исследования.

Ввторой главе диссертации **«Принципы получения нового ионита на основе хлорированного полипропилена»** синтезирован новый анионит путем модификации полиэтиленполиамина (ПЭПА) гранулированным хлорированным полипропиленом (ХПП). Реакции модификации проводили из растворов ПЭПА с концентрациями 20, 40, 60, 80 и 100% к ХПП от известной массы реагентов в соотношениях 1:1, 1:2, 1:5 и 1:10. В результате изучения влияния различных факторов на протекание реакций показаны оптимальные условия получения анионита. Реакции модификации проводили в печи, в закрытом сосуде при температурах 333, 343, 353, 363, 373, 393 К и в течение 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 и 18 часов. Факторы, влияющие на выход ионита ПЭПА-модификацией ХПП, исследовали на основе значения статической обменной емкости (СОЕ) полученного ионита.

Первым признаком образования ионообменных материалов является появление у этих полимеров ионообменных свойств. Для проверки наличия ионогенных групп с помощью HCl (0,1 н. раствор) определяли значения СОЕ для анионита, полученного в результате модификации. Модификация ПЭПА в ХПП была впервые изучена в растворе ПЭПА с различными концентрациями. На основании полученных результатов на рис.1 видно, что увеличение концентрации раствора ПЭПА в реакции аминирования приводит к увеличению значения СОЕ ионита.

При проведении процесса в определенном количестве разбавленного раствора ПЭПА возможно его проникновение на внутреннюю поверхность полимера за счет более легкой подвижности его молекул. Благодаря этому при проведении реакции аминирования ХПП в 80%-ном растворе ПЭПА значение СОЕ для ионита HCl (в 0,1 н. растворе) показало высокое значение. Это свидетельствует о том, что полученный ионит содержит аминогруппы. Реакция модификации ХПП полиэтиленполиамином представляет собой гетерогенный процесс. Из литературы известно, что скорость реакции в таких процессах зависит только от концентрации веществ в жидкой фазе.

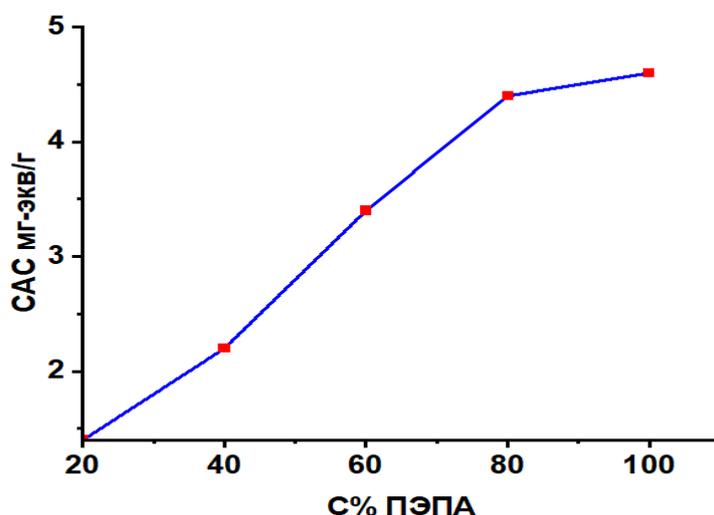


Рис.1. Зависимость значения СОЕ ионита от концентрации ПЭПА (Т=473К).

Для определения порядка реакции аминирования ХПП в присутствии ПЭПА мы рассчитали логарифмическую зависимость степени замещения на основании данных, представленных на рис.2. С помощью этого графического метода рассчитывают порядок реакции аминирования на основе зависимости скорости реакции от концентрации полиэтиленполиамиона.

При изучении влияния температуры на реакцию аминирования хлорированного полипропилена с полиэтиленполиамином процесс проводили при температурах от 50°C до 120°C. На основании значения СОЕ и изменения массы полученного ионита была найдена оптимальная температура процесса модификации. Учитывалось выделение HCl с повышением температуры, вместо -Cl групп замещение на аминогруппы. Полученные результаты показаны на рисунке 3.

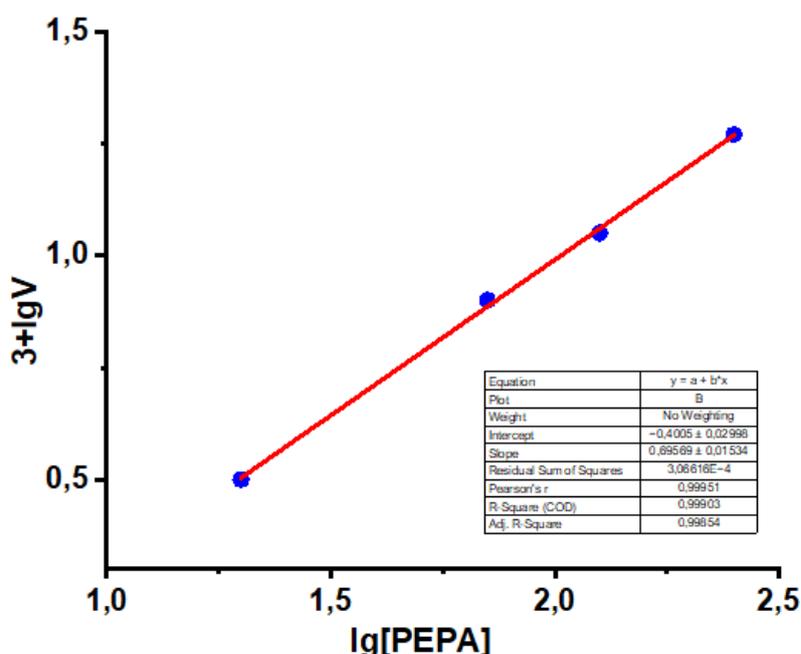


Рис.2. Логарифмическая зависимость показателя концентрации реакции модификации ХПП и ПЭПА от концентрации ПЭПА (Т=423 К; t=5 с)

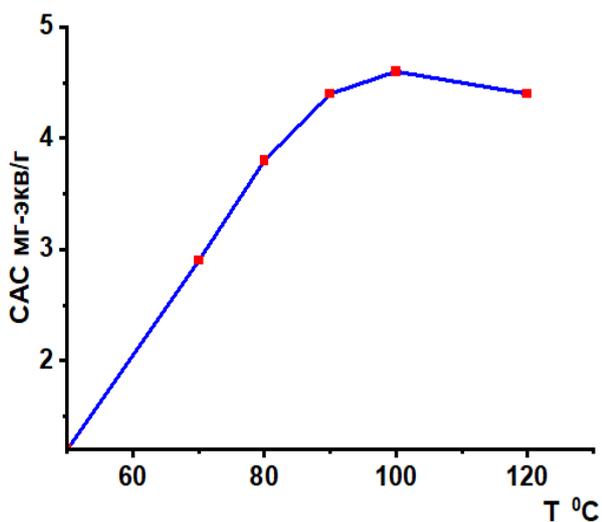
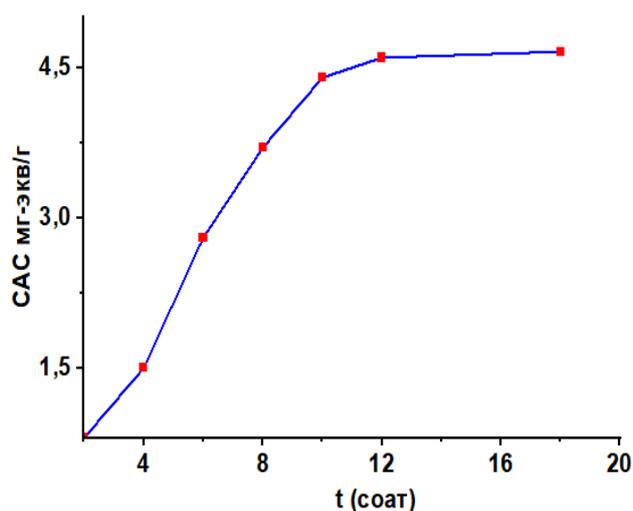


Рис.3. Зависимость значения СОЕ ионита от температуры реакционной среды



4-рasm. График зависимости значения СОЕ ионита от продолжительности реакции (С%=80%; Т=373К)

На рис. 4 видно, что СОЕ образующегося анионита увеличивается при увеличении продолжительности реакционного процесса до 12 часов, затем остается практически неизменной, а через определенное время снижается. Также установлено, что длина и характер мостика между макроцепью и функциональной группой влияет на СОЕ экстрагируемых ионов. Также определенное влияние на связывание молекул ПЭПА оказывает пространственная структура и регулярность функциональных групп в цепи ХПП. За это время было обнаружено, что жидкий ПЭПА проникает в поры гранул ХПП и модифицируется в макромолекулярную цепь ПЭПА.

Для идентификации продукта реакции ХПП и ПЭПА был проведен анализ ИК-спектра. Ниже на рис. 5 и 6 представлен анализ ИК-спектров образцов.

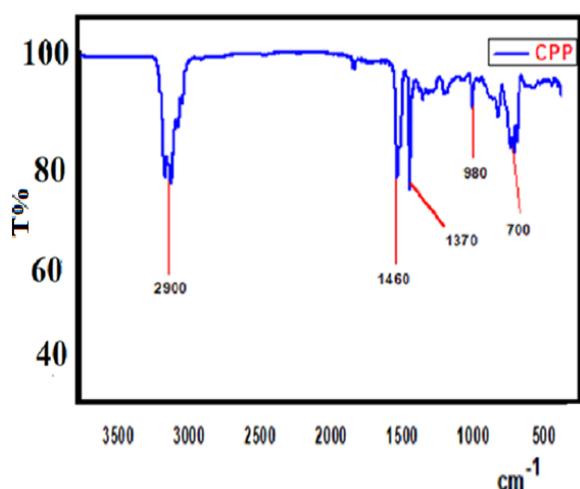


Рис.5. ИК-спектр хлорированного полипропилена.

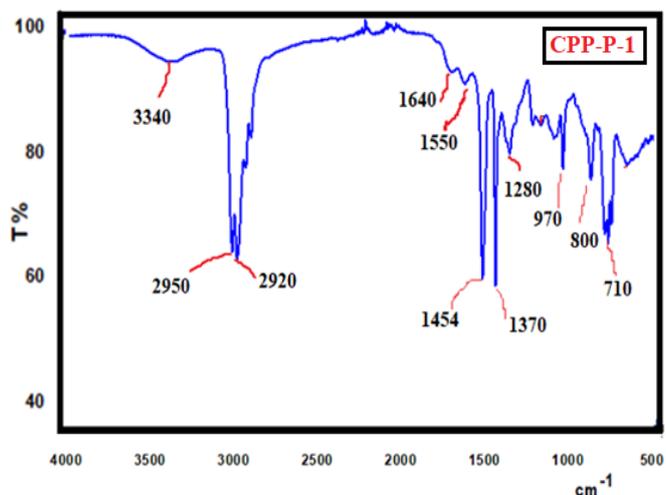
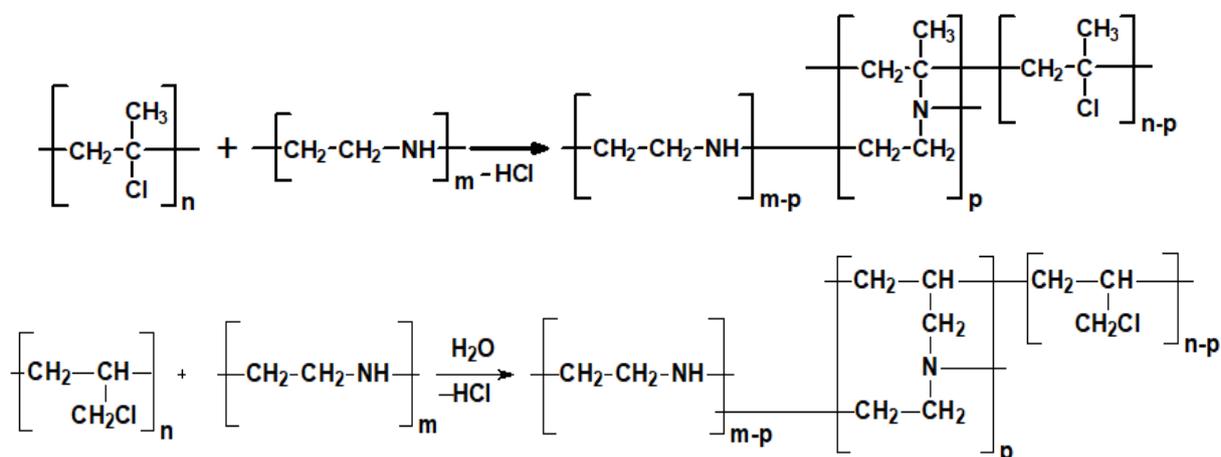


Рис.6. ИК-спектр ионита полученного на основе ХПП.

На рисунках 5 и 6 видно, что в ИК-спектрах образующихся полимеров наблюдаются линии поглощения в районе 1640 см^{-1} , эти поглощения характерны для валентных колебаний связей $>C=C<$. Появление этих линий связано с дегидрохлорированием винильных групп (рис. 5). Для всех исследованных образцов на рис.6 наблюдаются линии поглощения в области $1450-1370\text{ см}^{-1}$, которые характерны для скелетных C-C, деформационных C-N и деформационных CH_2 вибрации. В ИК-спектрах образцов, рис. 5, обнаруживаются интенсивные линии поглощения на длине волн 700 см^{-1} , которые в свою очередь характерны для валентных колебаний C-Cl. Также на рис. 6 поглощение в области 3340 см^{-1} характеризует деформационные колебания связи $>NH$. Наличие широких областей поглощения в области 1280 см^{-1} , характеризующих соли вторичных и первичных аминов, свидетельствуют о наличии аминогрупп в виде внутренних солей в поликомплексонах.

На основании анализа полученного ИК-спектра уравнение химической реакции получения ионита, содержащего аминогруппу, путем модификации ХПП-ПЭПА можно выразить следующим образом:



Как видно из приведенной выше реакции, видно, что атомы хлора в полимерной цепи замещены основными аминогруппами ($>NH$). Это указывает на то, что функциональные группы делают полученный ионит основным.

По результатам исследований метод СЭМ является эффективным методом определения морфологической и поверхностной структуры многих неионизирующих материалов. Потому как морфологическая структура материалов влияет на их сорбционные и физико-химические свойства. Проанализированы морфологическая и поверхностная структуры хлорированного полипропилена и синтезированного на его основе анионита.

На данных рисунках 7, 8 ниже представлены СЭМ изображения исходного продукта ХПП и полученных ионитов ХПП-ПЭПА и элементный анализ.

СЭМ изображения на рис.7(а), показанные ниже, показали, что поверхность гранулированного хлорированного полипропилена имеет плоскую структуру, тогда как ионообменный материал, поверхность полученного ионита на рис.7(б), имеет пористую структуру, а на поверхности образуются равномерные складки. Из приведенных результатов видно, что анионит, образованный на

основе ХПП, имеет большую площадь поверхности, а наличие у него такой морфологической структуры свидетельствует о высокой сорбционной способности сорбента по отношению к различным анионам.

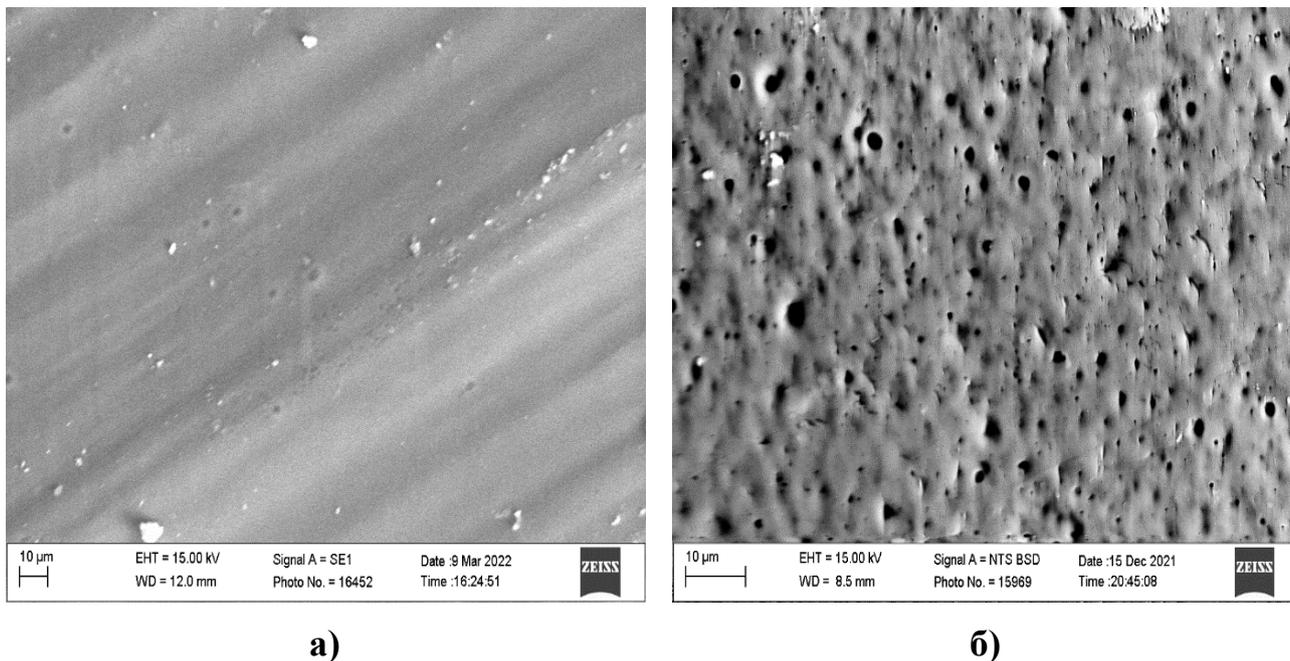


Рис.7. СЭМ-микрофотографии а) ХПП, б)ХПП-ПЭПА ионит.

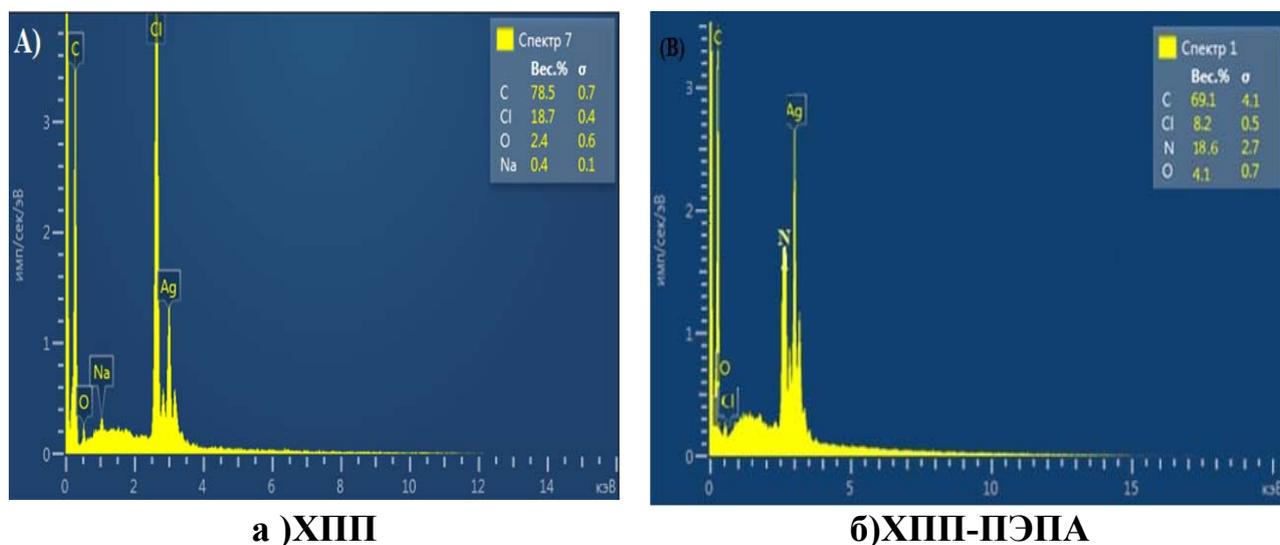


Рис.8. Микрофотографии СЭМ и элемент рентгеновского излучения (EDS)анализ а)ХПП, б)ХПП-ПЭПА.

Также на рисунке 8 количественный микроанализ элементов с помощью энергодисперсионного рентгеновского излучения (ЭДС) показал, что массовая доля элементарного азота в полученном анионите составляет 18,6%.

В третьей главе “Физико-химические, коллоидные свойства ионита на основе хлорированного полипропилена” были изучены термический анализ, химическая устойчивость ионита, полученного на основе хлорированного полипропилена, и физико-химические закономерности сорбции ионов различных металлов ионитом.

Как известно, ионообменные материалы, применяемые в промышленных масштабах и на производственных предприятиях, в свою очередь, должны отвечать ряду требований, в частности, они должны обладать высокой сорбционной емкостью к различным катионам и анионам солей, быть химически стойкими, нерастворимыми в воде, стабильными при определенных высоких температурах, а стоимость продукта должна быть дешевой. При этом они должны многократно регенерироваться и использоваться повторно, а в процессе очистки воды должны соответствовать технологическим и экологическим требованиям. Поэтому синтез новых типов ионообменных ионитов, устойчивых к высоким физико-химическим факторам, остается одной из актуальных задач. Поэтому состав и строение полученного анионита исследовали современными спектральными методами. К сорбентам, применяемым в промышленности, предъявляются различные требования, одним из основных требований является термическая и химическая стойкость.

Кривые термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) исходного продукта ХПП и его модификации полиэтиленполиамином представлены на рис. 9 и 10.

На рис. 9 показана схема ХПП. Результаты показывают, что исходный полимер имеет аморфную структуру, потеря массы в интервале температур 100-460°C происходит в две стадии, первая - в интервале 110-165°C, при этом потеря массы -6,7%, в этом диапазоне будет происходить процесс разжижения упорядоченных структур в полимере. Эндотермический пик с поглощением энергии -244,52 Дж/г наблюдается на кривых ДСК хлорированного полипропилена при 280°C при деструкции полимера. В процессе нагревания при повышении температуры до 460°C были потеряны остальные -93,3% массы. В то же время формируются эндотермические пики поглощения при 353, 373, 402К из-за химических изменений полимера с повышением температуры .

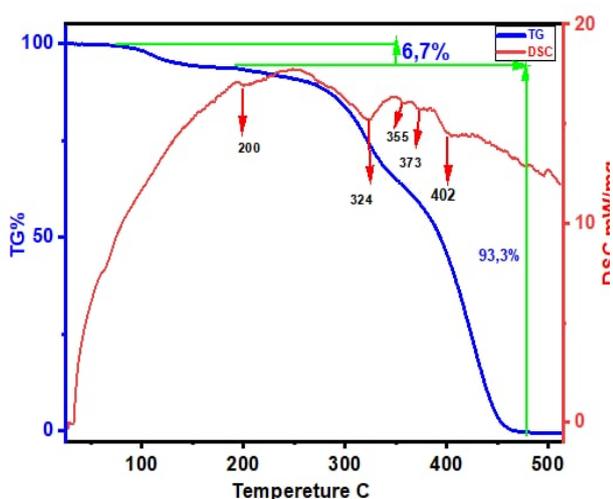


Рис.9. Термический анализ ХПП.

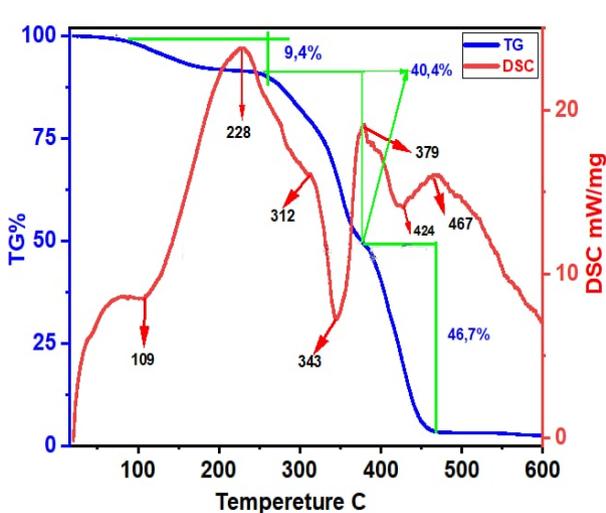


Рис.10. Термический анализ ионита, полученного на основе ХПП

ТГ- термогравиметрическая кривая; ДТГ - кривая дифференциального термогравиметрического анализа.

Результаты полученного термогравиметрического анализа показывают, что явление термической деструкции наблюдается при нагревании исходного материала хлорированного полипропилена при температуре 280°C. Из кривой ТГ полученного ионообменного материала видно, что масса образца за первые 130°C часов нагревания уменьшилась на 9,4%. Эта потеря массы происходит из-за наличия влаги в ионите. Видно, что термическая деструкция ионита АРФС-45(4-VP+UF-5), используемого в промышленных масштабах, происходит при температуре 240°C. В ХПП-ПЭПА ионите, полученном на основе ХПП, при нагревании при температуре выше 228°C наблюдается явление термической деструкции, что приводит к потере массы образца до 40,4 % по сравнению с исходной массой образца, и создает пик при температуре 343°C, происходит поглощение энергии (эндотермический пик) с количеством -4,49 Дж/г. Видно, что эндотермические и экзотермические пики при 312, 343, 379, 424, 467°C на его кривой ДТГ появляются вследствие химических процессов, происходящих в результате термического нагрева ионообменного материала. Было замечено, что термическая стабильность полученного анионита ниже, чем термическая стабильность исходного продукта ХПП. Это свидетельствует о наличии аминогрупп в полученном ионите. В связи с тем, что полученный ионообменный материал содержит азот, велика вероятность выделения газообразного аммиака из его состава при повышении температуры при проведении ТГ и ДТГ анализа. Результаты показывают, что пик ликвидуса ионита четко не виден, что указывает на его аморфную структуру. На основании приведенных выше данных, поскольку модифицированный анионит термически стабилен, можно сделать вывод, что он удовлетворяет требованиям термостойкости, предъявляемым к ионитам, применяемым в промышленности.

Учитывая, что используемые в промышленных масштабах ионообменные материалы используются в сложных технологических схемах в различных средах, исследована химическая стойкость нового аминоанионита на основе хлорированного полипропилена по отношению к сильной кислоте, сильной щелочи и сильным окислителям. Образец испытуемого продукта выдерживали в различных растворах кислот и оснований при различных температурах в течение периода от 10 до 48 часов. Образцы анионита отфильтровывали от растворов и фильтрат промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, затем сушили при комнатной температуре в течение 48 ч и определяли значения СОЕ.

Из приведенных выше данных табл. 1 видно, что ионит на основе ХПП может конкурировать с широко используемым ионитом АРФС-45 (4-VP +CF-5), импортируемым из-за рубежа, по устойчивости к сильным химическим реагентам. Из полученных результатов установлено, что ионит, полученный на основе ХПП, полностью соответствует требованиям химической стойкости по отношению к раствору различных сильных окислителей и щелочей и может быть использован на промышленных предприятиях.

Таблица 1

Химическая стойкость аминированного ионита ХПП и ионита АРФК-45 (4-VP+CF-5) в присутствии ПЭПА к различным агрессивным средам

Среда	Условия процесса		САС, мг-экв/г		$\frac{COE_{\text{пос}}}{COE_{\text{нач}}}$; %	Массовое изменение; %
	Т, К	час	последний	начальный		
<i>АРФК-45 (4-VP +CF-5)</i>						
1% HNO ₃	298	48	1,29	2,32	51,8	1,3
5% HNO ₃	298	48	1,62	2,32	78,8	-
1% HClO ₄	298	48	0	2,32	0	17,2
5% HClO ₄	298	48	0	2,32	0	17,4
5% NaOH	373	10	2,00	2,32	96,0	-
<i>ХПП-ПЭПА ионит</i>						
1% HNO ₃	298	48	4,30	4,60	93,4	3,10
5% HNO ₃	298	48	3,91	4,60	85,2	3,81
1% HClO ₄	298	48	3,98	4,60	86,5	2,95
5% HClO ₄	298	48	3,19	4,60	69,7	4,52
5% NaOH	373	10	3,88	4,60	92,6	2,4

Из приведенных выше данных табл. 1 видно, что ионит на основе ХПП может конкурировать с широко используемым ионитом АРФК-45 (4-VP+CF-5), импортируемым из-за рубежа, по устойчивости к сильным химическим реагентам. Из полученных результатов установлено, что ионит, полученный на основе ХПП, полностью соответствует требованиям химической стойкости по отношению к раствору различных сильных окислителей и щелочей и может быть использован на промышленных предприятиях.

Пористость сорбентов, применяемых в промышленных масштабах, количественно определяется рядом показателей: емкостью монослоя (X_m , г/г), удельной поверхностью ($S_{уд}$, м²/г), величиной микропор (W_0 , см³/г), объемом насыщения (V_s), значение мезопористости ($W_{ме}$) и значения радиуса пор полимеров ($r_k A_0$). Для определения таких параметров использовали метод расчета величин сорбции паров бензола при различном давлении исходным полимером и полученным ионообменным материалом. Количество паров, сорбированных ионитом, измеряли с помощью спиральных чувствительных весов (метод взвешивания Мак-Бена) и на основе истощения паров в заранее известном титруемом объеме. Полученные результаты определялись следующими графическими способами.

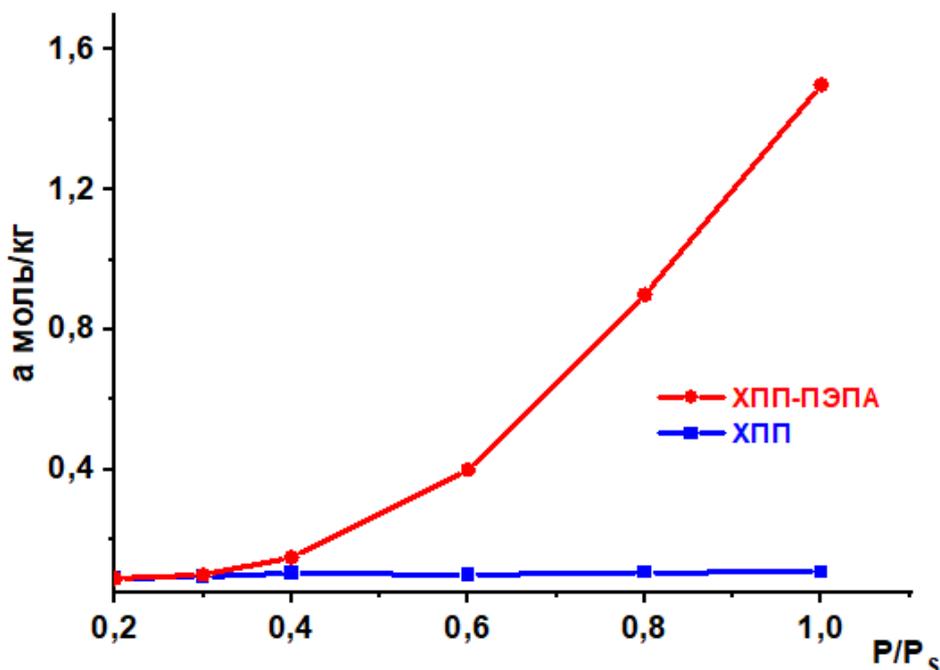


Рис.11. Сорбция паров бензола на ионите ХПП и ХПП-ПЭПА

На рис.11 показана сорбция паров бензола при разном давлении анионитами ХПП и ХПП-ПЭПА. Как видно из графика, пары бензола практически не абсорбировались в исходный продукт ХПП. Высокая степень сорбции паров бензола ионитом свидетельствует о том, что полученный ионообменный материал обладает сорбционным свойством. Используя изотерму сорбции паров бензола для ионитов, рассчитывали поровые параметры исходного продукта и полученных ионитов по уравнению, предложенному Брунауэром, Эмметом, Теллером (метод БЭТ). На основании полученных результатов были рассчитаны значения пористости обоих образцов, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2

Структура капиллярной пористости исходных и полученных образцов и их сорбционные свойства

Образец	X_m , г/г	$S_{уд}$, м ² /г	W_0 , см ³ /г	V_c	W_{me}	r_k, A_0	$r_{k,HM}$
ХПП	0,03	7,62	0,014	0,019	0,001	45,2	4,51
Экстракцированный ХПП	0,045	9,94	0,036	0,152	0,102	281,3	28,14
ХПП-ПЭПА	0,049	11,46	0,0144	0,0149	0,0094	25,4	2,55

В приведенных выше табл. 2, представлено пористость ионитов ХПП, ХПП и ХПП-ПЭПА, экстрагированных ацетоном, емкость монослоя (X , г/г), удельная поверхность ($S_{уд}$ м²/г), величина микропористости (W_0 , см³/г), представлены объем насыщения (V_s), значение мезопор (W_{me}) и значения радиуса пор (r_k, A_0). Полученные результаты показывают, что площадь

поверхности гранулированного ХПП увеличилась в несколько раз по сравнению с исходным ХПП после экстракции. Видно, что площадь поверхности ионита, полученного после модификации экстрагированного ХПП в присутствии полиэтиленполиамиона, уменьшилась в несколько раз. В результате модификации экстрагированного ХПП количество макропор уменьшилось за счет наличия дополнительных царапин на поверхности полимера, а количество микропор и значение мезопор увеличилось. Отсюда можно сделать вывод, что поверхность сформированного ионообменного материала увеличилась по сравнению с ХПП в исходном гранулированном состоянии.

Из результатов поглощения ионов Cr(VI) ионообменным материалом в статических условиях видно, что поглощение ионов металлов ионитом увеличивается с повышением температуры и концентрации. Поглощение ионов Cr(VI) при 313К составило 246 мг/л в растворе с концентрацией 1000 мг/л. Поглощение ионов Cr(VI) ионитом в статических условиях показано на рис.12.

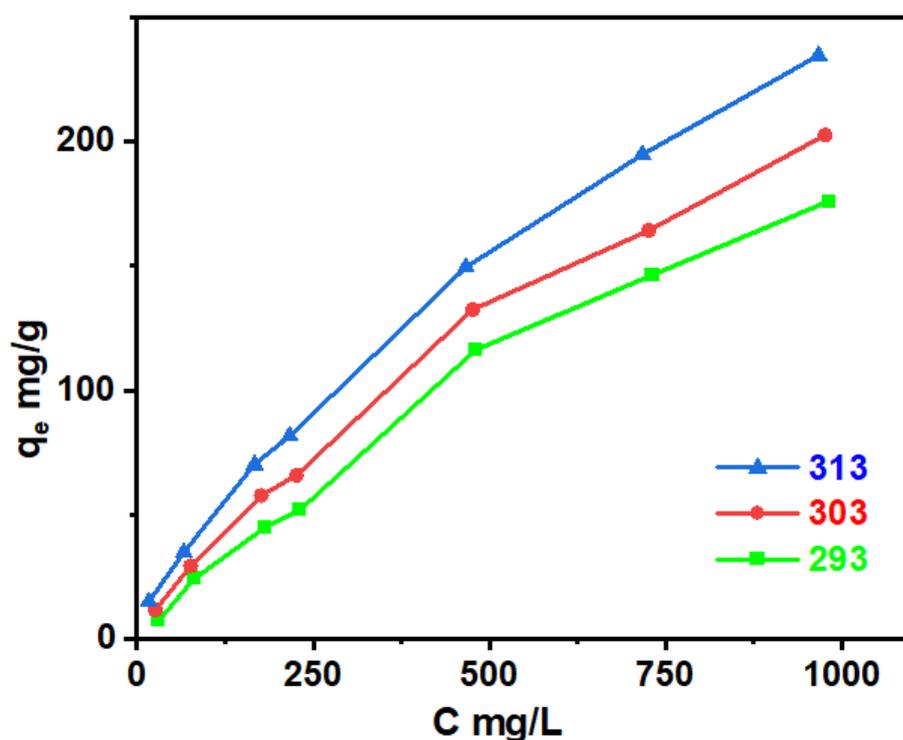


Рис.12. Сорбция ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в статических условиях при 293К, 303К, 313К

Ионов Cr(VI) на ионообменном материале на основе ХПП, рассчитанную в эксперименте, оценивали путем определения кинетических параметров псевдопервого порядка из графика $\ln(q_e - q_t)$ и t времени на рисунке 12 .

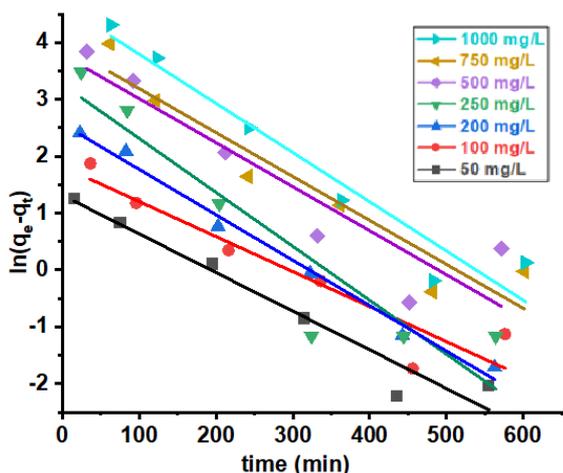


Рис.13. Кинетическая модель псевдопервого порядка сорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на ионите

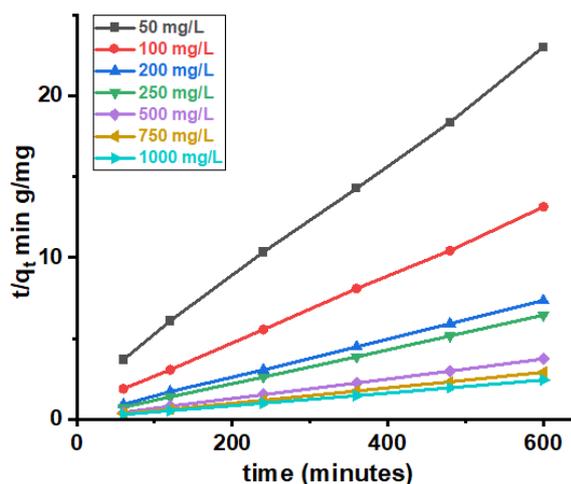


Рис.14 Кинетика псевдвторого порядка сорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на ионите

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на ионите на основе ХПП исследовали путем определения кинетических параметров псевдвторого порядка из графика зависимости t/q_e и t времени на рисунке 14.

На основании полученных результатов были рассчитаны параметры кинетических моделей псевдопервого и псевдвторого порядка процесса сорбции, которые представлены в табл.3.

Таблица 3

Ион	С г/мл	Кинетическая модель псевдопервого порядка			Кинетическая модель псевдвторого порядка			
		q_e (мг/г)	K_1 мин ⁻¹	R^2	q_e (мг/г)	K_2 г мг ⁻¹ мин ⁻¹	q_e^2	R^2
Cr(VI)	50	14,75	$-1,13 \times 10^{-5}$	0,9371	28,4	0,000722	806,6	0,996
	100	16,13	$-1,03 \times 10^{-5}$	0,8683	48,2	0,000716	2324,7	0,995
	200	26,1	$-1,33 \times 10^{-5}$	0,986	84,4	0,005881	7119,9	0,998
	250	15,15	$-1,58 \times 10^{-5}$	0,8316	94,9	0,001015	9018,7	0,999
	500	29,08	$-1,23 \times 10^{-5}$	0,9082	164,4	0,000496	27051,6	0,997
	750	35,4	$-1,28 \times 10^{-5}$	0,8886	210,5	0,000413	44310,2	0,999
	1000	66,1	$-1,44 \times 10^{-5}$	0,9237	253,1	0,000243	64091,1	0,999

Cr(VI) показала, что она соответствует кинетической модели псевдвторого порядка из изученных кинетических моделей. Было исследовано, что коэффициенты корреляции в кинетической модели псевдвторого порядка очень близки к 1 и кинетика процесса сорбции соответствует этой модели.

Четвертой главедиссертации «Синтез ионита на основе хлорированного полипропилена и свойства методов исследования», описаныиспользуемые реагенты, методы проведения химических превращений в полимерах, методы исследования.

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия процесса модификации хлорированного полипропилена полиэтиленполиамином. Исследовано влияние различных факторов на ход реакции. Определено, что оптимальные условия проведения реакции при температуре 100°C в течение 12 часов. Статическая обменная емкость ионита, полученного в этих условиях, составила 4,6 мг-экв/г по HCl. Физико-химическими методами доказано, что полученный ионообменный материал содержит атомы азота.
2. Показана возможность получения нового ионита на основе хлорированного полипропилена. Наличие аминогрупп в ионите определяли физико-химическими методами. Потенциометрическое титрование ионита показало наличие в цепях ХПП сильноосновных групп.
3. Результаты анализа ИК-спектроскопии показали, что ионит имеет аминогруппы, а результаты элементного анализа, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, показали, что он содержит 18,6% атомов азота.
4. Микрофотографии, сделанные на расстоянии 10 мкм в сканирующем электронном микроскопе, показали, что ионит имеет микропоры, проявляющие сорбционные свойства.
5. Процесс сорбции ионов Cr(VI), Cu(II) и Ni(II) на ионите проводили в статических условиях. Установлено, что процесс сорбции соответствует модели изотермы Фрейндлиха, а кинетика моделям псевдвторого порядка. Рассчитаны значения активации и свободной энергии, энтропии процесса сорбции. Отмечено, что ионит обладает высокой селективностью по отношению к ионам Cr(VI).
6. Исследована химическая устойчивость ионита к различным агрессивным веществам. Ионит показал высокую устойчивость к сильным кислотам, щелочам и сильным окислителям.
7. Изучены результаты ТГА и ДТА анализа полученного ионита. По результатам анализа термическое разложение ионита началось с 228°C . Показано, что ионит, полученный по результатам вышеуказанных научных исследований, обладает высокой ионообменной емкостью и сорбирует катионы и анионы различных металлов. Было показано, что этот ионообменный материал соответствует требованиям, предъявляемым к ионитам, используемым в промышленных масштабах.
8. Процесс сорбции ионов металлов Cr(VI), Cu(II) и Ni(II) ионообменным материалом проанализирован с использованием современных изотерм адсорбции и кинетических моделей.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE
PhD.03/30.12.2019.K/T.66.02 NAMANGAN ENGINEERING
TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

TASHKENT STATE TECHNICAL UNIVERSITY

KHASANOV OKHUNJON KHASAN SON

**OBTAINING AN IONITE BASED ON CHLORINATED POLYPROPYLENE
CONTAINING NITROGEN AND ITS COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES**

02.00.11 – Colloidal and membrane chemistry

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

Тошкент–2023

The subject of the PhD thesis is registered in the Supreme attestation commission at the ministry of higher education, science and innovations of the republic of Uzbekistan under the number of B2022.2.PhD/K277.

Dissertation work completed at the Tashkent State Technical University.

Abstract of the thesis in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) posted on the web site of «ZIYONET» (www.ziyonet.uz.)

Academic Supervisor:

Ismailov Rovshan Israilovich

Doctor of chemical sciences, professor

Official opponents:

Eshmetov Izzat Dusimbatovich

Doctor of technical sciences, professor

Khandamov Davron Abduqodirovich

Doctor of chemical sciences, professor

Lead organization:

Karshi engineering economic institute

The defense will take place "15" february 2023 at "14:00" hours at a meeting of the Scientific Council PhD.03 / 30.12.2019.K / T.66.02 at the Namangan Engineering and Technological Institute at the address: 160115, Namangan, st. Kosonsoy, 7. (tel: (0569) 228-76-71, fax (0569) 228-76-75, E-mail: niei_info@edu.uz).

Dissertation can be reviewed at the Information-resource center of the Namangan Engineering and Technological Institute (registered number №___). Address: 160115, Namangan, Kosonsoy street, 7. tel: (0569) 228-76-71, fax (0569) 228-76-75.

Abstract of dissertation sent out on "3" february 2023 y.
(mailing report №1 on "03" february 2023 y.)

O.K. Ergashev

Chairman of the scientific council awarding scientific degree, Doctor of chemistry science, prof.

D.Sh. Sherquziev

Scientific secretary of the scientific council awarding scientific degree, Doctor of technical sciences, prof.

A.S.Boymirzayev

Chairman of the scientific seminar at the scientific council for the award of a scientific degree, Doctor of chemical sciences, prof.

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the study determination of the optimal conditions for obtaining a new ion exchanger based on chlorinated polypropylene and physicochemical, colloidal properties of the resulting ion-exchange material.

The object of study chlorinated polypropylene, polyethylenepolyamine, ionite, various metal salts were obtained.

The scientific novelty of the research work is as follows:

for the first time, a new ion-exchange material was obtained by modifying chlorinated polypropylene with polyethylenepolyamine;

acceptable conditions and kinetics of the process of modifying polyethylenepolyamine into chlorinated polypropylene have been established;

the presence of amino groups in the resulting ion exchanger was identified by physicochemical methods;

the sorption properties of the ion-exchange material in solutions of samples containing Cr(VI), Ni(II), and Cu(II) ions have been established;

the process of sorption of Cr(VI), Ni(II) and Cu(II) ions on the ion exchanger was established using modern isotherms and kinetic models of adsorption;

the thermal and chemical stability, porosity, specific volume and humidity of the resulting ionite were determined.

Implementation of the research results. Based on the obtained scientific results on the physicochemical properties of the new ion exchanger of chlorinated polypropylene with polyethylenepolyamine:

chlorinated polypropylene-polyethylenepolyaminoionite containing nitrogen was introduced into the process of sorption of various harmful anions from the composition of wastewater in the central laboratory of JSC JV "Elektrokimyozavod" (reference No. 126 of JSC JV "Elektrokimyozavod" dated October 26, 2022). As a result, the use of an ion exchange resin modified on the basis of chlorinated polypropylene with polyethylenepolyamine made it possible to reduce the concentration of Cu(II) and Ni(II) ions in wastewater;

ion-exchange material based on chlorinated polypropylene is included in the innovative development program of JSC JV Elektrokimyozavod for 2023-2024 (Reference No. 126 of JSC JV Elektrokimyozavod dated October 26, 2022). As a result, it was shown that the amount of anions in wastewater improved by 78-83% for Cu(II) and Ni(II) ions compared to the ion exchangers used at the enterprise.

Volume and structure of work. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references, applications. The volume of the dissertation is 96 pages.

НАШР ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; parts I)

Илмий мақолалар (научные статьи, scientific articles)

1. О.Х.Хасанов, И.Н.Хайдаров, Р.И.Исмаилов. Исследование оптимальных параметров получения нового анионита на основе хлорированного полипропилена // Universum: химия и биология. – Москва, -2022. №11(80) часть 4. -С. 52-57. (02.00.00. №2)

2. О.Х.Хасанов, Ш.С.Джалилов, Р.И.Исмаилов. Исследование морфологических свойств анионита на основе хлорированного полипропилена // Universum: химия и биология. – Москва, -2022. №6(96) часть 4. – С. 52-57. (02.00.00. №2)

3. О.Х.Хасанов, И.Н.Хайдаров, Н.Г.Валеева, Р.И.Исмаилов. Исследование свойств и структуры анионита на основе хлорированного полипропилена современными спектральными методами // ЎзМУ хабарлари. – Тошкент, 2022. №3/1/1. -С. 415-419. (02.00.00. №1)

4. O.Kh.Khasanov, I.N.Khaydarov, R.I.Ismailov. Chemical stability of ionite produced on the basis of chlorinated polypropylene // Technical science and innovation. ISSN 2181-0400, -Tashkent. -2022. №3. -P. 24-31. (02.00.00. №11)

5. О.Х.Хасанов, К.К.Балтабаев, Б.Х.Буриханов, Р.И.Исмаилов. Термическая стабильность ионита, полученного на основе хлорированного полипропилена // ҚарДУ хабарлари, Қарши, -2022. №6. -С. 104-110. (02.00.00. №12)

II бўлим (II часть; II part)

6. О.Х.Хасанов, Х.А.Абдуллаев, Р.И.Исмаилов. Исследование кинетических свойств ионита на основе полипропилена // Междун. научно-практич. on-line конф. Актуальные проблемы и инновационные технологии в области естественных наук. Ташкент. 2020. -С. 423-426.

7. О.Х.Хасанов, И.Н.Хайдаров, Р.И.Исмаилов. Извлечение ионов двухвалентных металлов на основе ионитов из сточных вод // Сборник тезисов Международной научно-технической конференции. Инновационные технологии в обеспечении качества и безопасности химических и пищевых продуктов. Ташкент. 2021. –С. 206-207.

8. О.Х.Хасанов, Д.С.Исомитдинова, Р.И.Исмаилов. Физико-химические свойства ионита, полученного на основе хлорированного полипропилена // Инновацион техника ва технологияларнинг қишлоқ хўжалиги - озик-овкат тармоғидаги муаммо ва истикболлари мавзусидаги II-Халқаро илмий ва илмий-техник анжумани. Тошкент. 2022. -С.157-158.

9. О.Х.Хасанов, Р.И.Исмаилов. Синтез азотсодержащего ионита на основе полипропилена и его статическая обменная емкость // «Advances in Science and Technology» XLIII Международная научно-практическая конференция. Moscow. 2022. –С. 52-53.

10. О.Х.Хасанов, К.К.Балтабаев, Р.И.Исмаилов. ТГ и ДТА анализы ионита, полученного на основе хлорированного полипропилена с полиэтиленполиамином // Табиий полимерлар асосида биологик актив моддалар кимёси ва технологиясининг долзарб муаммолари. Тошкент 2022. Б. 174-176.

11. О.Х.Хасанов, И.Н.Хайдаров, Р.И.Исмаилов. Физико-химические показатели ионита, полученного на основе хлорированного полипропилена с полиэтиленполиамином // «Наука и инновации» Международная научная конференция Молодых учёных. Тошкент 2022. -С. 252-254.

12. О.Х.Хасанов, И.Н.Хайдаров, Р.И.Исмаилов. Азот сақлаган ионитни олиш жараёнига физик кимёвий хоссаларни таъсирини ўрганиш // Экологик барқарорликни таъминлашда инновацион техника ва технологияларни ўрни. Тошкент 2022. -Б. 167-169.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журналі» таҳририяида таҳрирдан
ўтказилди.

Бичими 60x84 ¹/₁₆. Рақамли босма усули. Times гарнитураси.

Шартли босма табағи 3. Адади: 100.

“AKTIV PRINT” босмаҳонасида чоп этилган.

Босмаҳона манзили: , Тошкент ш., Чилонзор мавзеси 25, 1А-уй.

