

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc. 03/30.12.2019.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**И. КАРИМОВ номидаги
ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ**

КУЧКАРОВА НОИЛА ХУСНИТДИНОВНА

**МОДИФИКАЦИЯЛАНГАН ИОН АЛМАШИНИШ ПОЛИМЕРЛАРИНИ
ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ ВА УЛАРНИНГ ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

**02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси
(техника фанлари)**

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2023

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

Кучкарова Ноила Хуснитдиновна

Модификацияланган ион алмашиниш
полимерларини олиш технологияси ва
уларнинг қўлланилиши.....3

Кучкарова Ноила Хуснитдиновна

Технология получения модифицированных
ионообменных полимеров и их применение 21

Kuchkarova Noila

Technology for obtaining modified ion-exchange
polymers and their application39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работList of published
works.....43

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc. 03/30.12.2019.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**И. КАРИМОВ номидаги
ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ**

КУЧКАРОВА НОИЛА ХУСНИТДИНОВНА

**МОДИФИКАЦИЯЛАНГАН ИОН АЛМАШИНИШ ПОЛИМЕРЛАРИНИ
ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ ВА УЛАРНИНГ ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

**02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси
(техника фанлари)**

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2023

Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясида B2022.4.PhD/T2804 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация И. Каримов номидаги Тошкент Давлат техника университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) Илмий кенгаш веб саҳифаси (www.tkti.uz) ва «Ziyonet» таълим ахборот тармоғида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Турабджанов Садриддин Махаматдинович
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Адилов Равшан Иркинович
техника фанлари доктори, профессор

Абдутаалипова Нелля Мударисовна
техника фанлари доктори, доцент

Етакчи ташкилот:

ЎзРФА Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.T.04.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2023 йил «___» _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўчаси 32-уй. Тел.: (99871)244-79-21, факс: (99871)244-79-17, e-mail: tkti_info@mail.ru.)

Докторлик диссертацияси билан Тошкент кимё-технология институти Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (___ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўчаси 32-уй. Тел.: (99871)244-79-20).

Диссертация автореферати 2023 йил «___» _____ куни тарқатилган.
(2023 йил «___» _____ даги ___ рақамли реестр баённомаси).

Г.Раҳмонбердиев

Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш раиси ўринбосари, к.ф.д., профессор

Х.И.Кадиров

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

А.Икрамов

Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар раиси,
т.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертация аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Бугунги кунда жаҳонда ион алмашилиш полимерларининг сорбцион хусусиятлари юқорилиги, рН интервалидаги ишчи диапазони кенглиги туфайли кимё, фармацевтика, тўқимачилик, нефт-газ, энергетика, гидрометаллургия, озик-овқат, сув хўжалиги соҳаларида катта амалий аҳамият касб этмоқда. Аммо, ион алмашилиш полимерларини сувни юмшатиш, метал ионларини концентрациялаш жараёнларида қўлланилишида бир қатор ўзига хос муаммолар вужудга келади. Жумладан, сувлар таркибидаги метал ионлари билан тўйиниш даражасининг ортиб бориши, оғир метал ионларига нисбатан селективлигини камайиши натижасида сорбцион хусусиятларини йўқотиши кузатилади. Синтетик ион алмашилиш полимерлари асосида модификацияланган янги селектив, ион алмашилиш хоссалари янада яхшиланган ионитлар олиш технологиясини яратиш устида тадқиқот олиб бориш долзарб бўлиб қолмоқда.

Дунёда КУ-2-8, КУ-2, DOWEX HCR-S каби синтетик ион алмашилиш полимерларини кимёвий модификациялаш йўли билан оғир метал ионларига нисбатан сорбцион, танловчанлик хоссаларини ошириш устида қатор илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада ион алмашилиш полимерларидаги функционал гуруҳлар ҳисобига янги қўшимча ионоген гуруҳлар киритиш ҳамда уларнинг сорбцион, кинетик, термодинамик кўрсаткичларини такомиллаштириш, механик мустаҳкамлиги ва термо-кимёвий барқарорлигини оширишга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Республикамызда ион алмашилиш усули орқали сувларни тузсизлантириш ва юмшатиш, камёб, рангли металлар ионларини концентрациялашда энергия ва ресурстежамкор тизимлардан фойдаланишга алоҳида эътибор қаратилиб, муайян илмий натижаларга эришилмоқда. Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегиясида «мавжуд имкониятларни тўлиқ ишга солган ҳолда «сув ресурсларини бошқариш тизимини тубдан ислоҳ қилиш ва сувни иқтисод қилиш»¹ бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, мавжуд синтетик ион алмашинувчи полимерларга физик, кимёвий ва плазмали модификациялаш билан янги функционал гуруҳлари киритиш орқали сувларни тузсизлантириш ҳамда юмшатиш жараёнларида фаоллигини ошириш, камёб ва рангли металлар ионларини концентрациялаш технологиясини жадаллаштиришга қаратилган тадқиқотлар алоҳида аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги, 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479-сонли «Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хомашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2017 йил 29 августдаги ПҚ-3246-сонли «Кимё саноатининг экспорт-импорт фаолиятини

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60 «2022-2026 йилларга мўлжалланган янги Ўзбекистон тараққиёт стратегияси тўғрисида» фармони

такомиллаштириш чора тадбирлари тўғрисида»ги, 2016 йил 15 июндаги ПҚ-2547-сонли «2016-2020 йилларда минерал хом-ашё ресурсларини қайта ишлаш асосида тайёр экспортбоп кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кўпайтириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги фармон ва қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологияларни ривожланишнинг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технология ва нанотехнология» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Саноат синтетик ион алмашинувчи полимер молекулаларни физик, кимёвий ва плазмали усуллар билан функционал гуруҳлар киритиш орқали модификациялаш, улардан сорбция-десорбция, фильтрация каби усулларда фойдаланиш бўйича R. Kiefer, R.N. Ntimbani, M.R. El-Aassar, P. Burba, D. Khoiruddin Ariono, R. Dabek, W. Zhang, A.A. El-Gendy, Zárýbnická Lucie, Iwai Yasunori & Yamanishi Toshihiko, J. Guilera, Noureddine, Charef & Arrar, Г.А. Алиева, А.Е. Бобылев, Р.А. Симонова, Л.А. Пимнева, А.А. Демин, Я. Резник, Е.Е. Ергожин, А.М. Акимбаева, К.К. Кишибаев, А.Т. Джалилов, Р.А. Назирова, З.А. Сманова, Л.С. Рахимова, З.А. Таджиходжаев, С.М. Туробжоновлар илмий изланишлар олиб боришган.

Улар томонидан органико-минерал табиатли поликонденсацион ва полимеризацион турдаги композицион сорбентлар яратилган, мураккаб таркибли эритмалардан оғир, рангли металл ионларини сорбциялаш жараёнларида фойдаланилган, КУ-2-8 катион алмашиниш полимерини Fe (III), Cu (II), Zn (II), Pb (II) тузлари билан кимёвий модификациялаш технологиялари жорий этилган.

Шу билан бирга сульфо-, amino-, фосфо- функционал гуруҳлар ва хлорли ион алашинувчи полимерларни таркибига ионоген гуруҳларни киритиш билан қиммат, саноатда мақсадли фойдаланиш мумкин бўлган ионитлар ишлаб чиқариш ва қўллаш технологияларини яратиш бўйича тадқиқотлар бугунги кунга қадар бажарилмаган.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация иши Тошкент Давлат техника университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг ПЗ20170927346 «Оқова сувларни тозалаш учун поликонденсацион турдаги янги ионалмашинувчи полимерлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш» (2018-2020 йй.) ҳамда ФЗ 2020100739 «Таркибида О- ва N-сақловчи айрим органик бирикмаларни мақсадли синтез қилиш учун катализаторлар танлашнинг илмий асосларини яратиш» (2022-2024 йй.) мавзусидаги амалий ва фундаментал лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади стандарт КУ-2-8 саноат ион алмашинувчи полимерни титан (IV) туз қўшиб кимёвий модификациялаш, КУ-2-8-Ti(OH)₃ ионити олиш технологиясини яратиш ва сув тайёрлаш бўлимларида қўллашдан

иборат.

Тадқиқотни вазифаси:

стандарт КУ-2-8 ион алмашилиш полимерининг функционал $-\text{SO}_3\text{H}$ гуруҳларига қўшимча тарзда кимёвий модификациялаш йўли билан титан(IV) тузларидан фойдаланиб, янги КУ-2-8 - $\text{SO}_3-\text{Ti}(\text{OH})_3$ функционал гуруҳли ион алмашилиш полимерини синтез қилиш;

модификациялаш реакциясининг ҳарорати, бошланғич моддаларнинг мақбул нисбати, модификациялаш жараёнига таъсир этувчи модификацияловчи агент табиати ва миқдори, шунингдек бошқа омиллар таъсирини ўрганиш ҳамда кимёвий модификациялаш учун оптимал шароит яратиш;

титан(IV) оксиди яхши эрийдиган HCl , H_2SO_4 , HNO_3 кислоталар концентрациясини 5 - 30 % миқдорлар интервалида синовдан ўтказиш ҳамда полимер аналогик ўзгаришлар жараёнига ҳарорат, вақт ва эритувчининг табиати таъсири боғлиқлигини ўрганиш;

стандарт КУ-2-8 ҳамда модификацияланган КУ-2-8- $\text{SO}_3-\text{Ti}(\text{OH})_3$ янги ион алмашилиш полимерининг функционал гуруҳлари ва микроструктурасини ИК-спектроскопик, сканирловчи электрон микроскопик (СЭМ), элемент таҳлили ва потенциометрик тадқиқотлар ёрдамида ўрганиш;

стандарт ва модификацияланган КУ-2-8 ион алмашилиш полимерининг Н – формасида статик ҳамда динамик шароитларда мис (II), кальций (II), магний (II) ионларининг сорбцияланиш чегарасини ҳосил қилиш шароитларини ўрнатиш;

потенциометрик титрлаш усули билан киритилган $-\text{Ti}(\text{OH})_3$ функционал гуруҳларини аниқлаш ва ионоген гуруҳларнинг константаланиш диссоциациясини Гендерсон-Гесельбах тенгламаси орқали ҳисоблаш;

модификацияланган ион алмашилиш полимерининг олиш жараёни технологик схемасини ишлаб чиқиш ва саноат-тажриба синовларини амалга ошириш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида таркибида сульфо-, амина-, фосфо-функционал гуруҳлар ва хлор сақлаган ион алашинувчи полимерлар, стандарт КУ-2-8 ион алмашилиш полимери ва унинг кимёвий модификациялаш маҳсулоти, сув тайёрлаш бўлимлари олинган.

Тадқиқотнинг предмети янги турдаги КУ-2-8- $\text{SO}_3-\text{Ti}(\text{OH})_3$ ион алмашилиш полимери синтези қилиш қонуниятлари, дастлабки стандарт полимер структура ва хоссаларига технологик қайта ишлашнинг таъсири, ионитнинг физик-кимёвий ва физик-механик хоссаларини аниқлаш ҳисобланади.

Тадқиқот усуллари диссертация ишида замонавий физик-кимёвий (потенциометрик титрлаш, ИК-спектроскопия, ДТА-ДТГ/ДСК, сканирловчи электрон микроскопия, элемент таҳлили) ва кимёвий (комплексометрия, йодометрия), сорбцион хусусиятларни моделлаштириш (*Gauss View*) ва Excel дастури бўйича математик қайта ишлов бериш усуллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

стандарт КУ-2-8 ион алмашилиш полимерида TiO_2 нинг 5%, 10%, 20%, 30%-ли HCl , HNO_3 , H_2SO_4 кислоталари асосидаги тузлари билан $-\text{Ti}(\text{OH})_3$

функционал гуруҳлари киритилиб кимёвий модификацияланган;

модификацияланган ион алмашинувчи полимерига киритилган $-Ti(OH)_3$ функционал гуруҳларнинг ионланиш константалари, динамик ҳамда статик шароитларда ион алмашиниш сиғимлари шунингдек физик-кимёвий параметрлари аниқланган;

ИҚ-спектроскопия, элемент таҳлили ва сканирловчи электрон микроскоп (СЭМ) таҳлиллари асосида модификацияланган КУ-2-8- $Ti(OH)_3$ ион алмашиниш полимерининг микроструктураси исботланган;

модификацияланган ион алмашиниш полимерининг термик ва механик мустақамлигини $476\text{ }^\circ\text{C}$ ҳароратда функционал гуруҳларидаги кимёвий боғлар энергияси $225,94\text{ кДж/моль}$ эканлиги исботланган;

модификацияланган ионалмашиниш полимерининг мис (II) ионларини сорбциялаш механизми координацион боғланиш асосида октоэдрик конфигурация – $Cu(H_2O)^{2+}_6$ ҳосил қилиб боғланиши исботланган;

стандарт КУ-2-8 саноат ион алмашинувчи полимери молекулаларига титан (IV) тузи киритиш билан кимёвий модификациялаб, КУ-2-8- $Ti(OH)_3$ ионити олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

стандарт КУ-2-8 ион алмашиниш полимерини кимёвий модификациялашнинг мақбул шароитлар аниқланган;

модификацияланган КУ-2-8- $Ti(OH)_3$ ионити олиш технологияси ишлаб чиқилган;

янги функционал гуруҳлар киритиш орқали модификацияланган ионитлар билан сувларни тузсизлантириш ҳамда юмшатиш, камёб ва рангли металл ионларини концентрациялаш технологиясини яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги замонавий физик-кимёвий усуллар: ИҚ-спектроскопия, ДТА-ДТГ/ДСК, СЭМ, элемент таҳлиллардан, экспериментал маълумотларга ишлов беришда умум қабул қилинган назарий ва эмперик усуллардан фойдаланилгани, баҳолаш мезонларининг адекватлиги ва реал ишлаб чиқариш билан қиёсий таҳлиллари орқали асосланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларини илмий аҳамияти стандарт КУ-2-8 ион алмашиниш полимерини титан (IV) тузлари билан кимёвий модификациялаш орқали динамик ва статик шароитларда сорбцион хоссалари яхшилланган янги турдаги КУ-2-8- $Ti(OH)_3$ ион алмашиниш полимери яратилганлиги, модификацияланган ион алмашиниш полимери олиш жараёнларининг мақбул шароитлари аниқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқотнинг натижаларининг амалий аҳамияти кимёвий модификациялаш йўли билан киритилган $-Ti(OH)_3$ янги функционал гуруҳларга эга бўлган ион алмашиниш полимерини қўллаб, мис, кальций, магний каби металл ионлари кўп бўлган оқова сувларини тозаловчи модификацион ионитлар ишлаб чиқаришда қўллашга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Стандарт КУ-2-8 саноат ион алмашинувчи полимерни титан (IV) туз қўшиб кимёвий модификациялаш,

КУ-2-8-Ti(OH)₃ ионити олиш технологиясини яратиш ва сув тайёрлаш бўлимларида қўллаш бўйича олинган илмий-тадқиқот натижалар асосида:

ноёб ва рангли металл ионларини селектив сорбцияловчи янги турдаги функционал - Ti(OH)₃ гуруҳларга эга ион алмашинувчи полимер олиш технологияси «Олмалиқ кон-металлургия комбинати» АЖда амалиётга жорий қилинган («Олмалиқ кон-металлургия комбинати» АЖнинг 2023 йил 16 мартдаги 01-23/61-0083-сон маълумотнома). Натижада, сувдаги мис, рух, темир ионларини сорбциялаш хусусиятларига эга янги модификацияланган КУ-2-8-Ti(OH)₃ ион алмашиниш полимери ишлаб чиқариш имконини берган;

стандарт КУ-2-8 ион алмашиниш полимерида титан (IV) тузларини киритиш орқали кимёвий модификациялаб олинган КУ-2-8-Ti(OH)₃ билан сувни юмшатиш технологияси «Олмалиқ кон-металлургия комбинати» АЖнинг «Сув тайёрлаш» бўлимида ишлаб чиқариш жараёнига жорий этилган («Олмалиқ кон-металлургия комбинати» АЖнинг 2023 йил 16 мартдаги 01-23/61-0083-сон маълумотнома). Натижада, шўр сувнинг умумий қаттиқлигини 0,1-0,15 мг·экв/г, ишқорийлигини 4,6-4,8 мг/дм³, қуруқ қолдиқ миқдорини 180-190 мг/дм³ гача камайтириб, тузсизлантириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Ушбу тадқиқот натижалари 2 та халқаро ва 7 та республика миқёсидаги илмий-амалий анжуманларда муҳокама этилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 19 та илмий ишлар чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 8 та мақола, жумладан 4 та республика ва 2 та чет эл журналларида чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

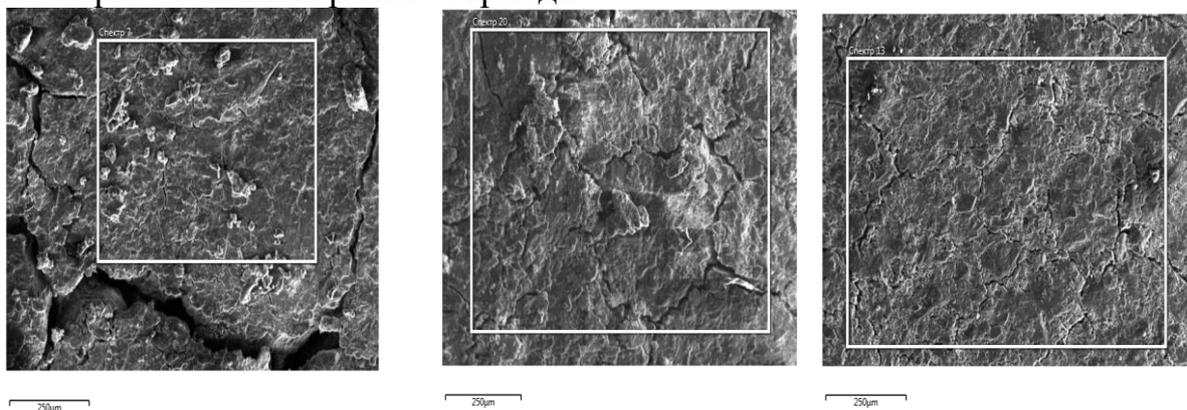
Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати асослаб берилган, ишнинг мақсад ва вазифалари шакллантирилган, тадқиқот объекти, предмети ва усуллари аниқлаб олинган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларини ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мувофиқлиги аниқланган, диссертация мавзуси бўйича халқаро илмий тадқиқотларнинг шарҳи, муаммонинг ўрганилганлик даражаси келтирилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён этилган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асослаб берилган, олинган натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, диссертациянинг тузилиши ва чоп этирилган ишлар бўйича тадбиқ этилган ишлар ҳақида қисқача маълумотлар келтирилган.

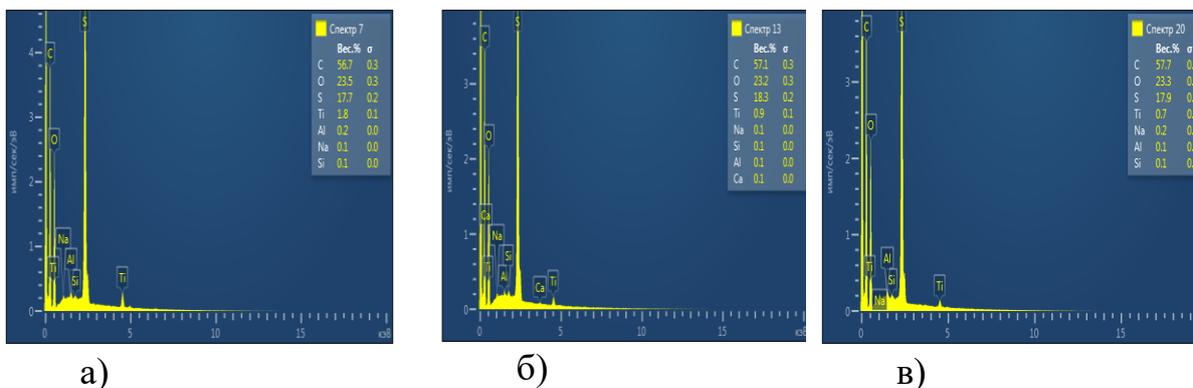
Диссертациянинг биринчи боби «**Кимёвий технология ва оқова сувларни тозалашда сорбцион усулларнинг замонавий таҳлили**» деб номланиб, сўнги йиллардаги адабиётлар шарҳига бағишланган. Бунда, ҳозирги

вақтда оқова сувларни рангли ва оғир метал ионларидан тозалаш учун энг кўп тарқалган ион алмашинувчи полимерлар, цеолитлар, ноорганик сорбентлар уларни амалий жиҳатдан қўллаш соҳалари таҳлил қилинган. Кучли кислотали ионитларни танловчанлигини етарли эмаслиги, кучсиз кислотали катионитларнинг рН муҳит ораликларининг чегаралаганлиги, юқори селектив сорбентларнинг сорбцион сиғимларининг пастлиги, шунингдек ноорганик сорбентларнинг гидромеханик чидамлилигини етарли эмаслиги ўрганилган. Гарчи активланган кўмирлар асосан сув фазадан органик компонентларни ажратиб олишда, газ фазада адсорбциялашда ва сувли эритмалардан металл ионларини қўлланилганлиги хақида адабиётларда маълумотлар берилган бўлсада, уларнинг ион алмашилиш сиғимларининг нисбатан пастлиги аниқланган. Табиий сорбентларнинг (дубнинг пўстлоғи, гуручнинг пўсти, торфлар, кипиклар, дарахт майдалари ва барглари) металл ионларини сорбциялашда фойдаланилганлигини адабиётлар ҳамда патент изланишларидан кўриш мумкин. КУ-2-8 ион алмашинувчи полимерини матрица сифатида фойдаланиш орқали титан(IV) тузлари билан кимёвий модификациялаб, янги функционал гуруҳли ҳамда ион алмашилиш сиғими 1,5-2 марта ортган сорбент синтези келажаги порлоқ эканлиги замонавий адабиёт манбаларидан батафсил ўрганилган.

Диссертация ишининг «**Ион алмашилиш полимерларини кимёвий модификациялаш ва таҳлил усуллари тадқиқи**» деб номланган **иккинчи боби**, бошланғич моддаларни таҳлил қилиш усулларига бағишланган. Стандарт КУ-2-8 ион алмашилиш полимерини кимёвий модификациялаш йўли билан кўшимча функционал гуруҳлар киритиш учун зарурий хом-ашё ва реактивлар, физик-кимёвий таҳлил усуллари ҳамда аналитик усуллар ушбу бобда баён этилган. Сувдаги ионларни аниқлаш учун комплексометрия (кальций ва магний), йодометрия (мис ва марганец), фотометрия (темир, марганец), кондуктометрия (электрокимёвий қаршилиқни ўлчаш) усуллари кенг фойдаланилган.

Намуналар сканерли электрон микроскоп ёрдамида элемент таҳлили усули билан бирга изланишлар олиб борилди.





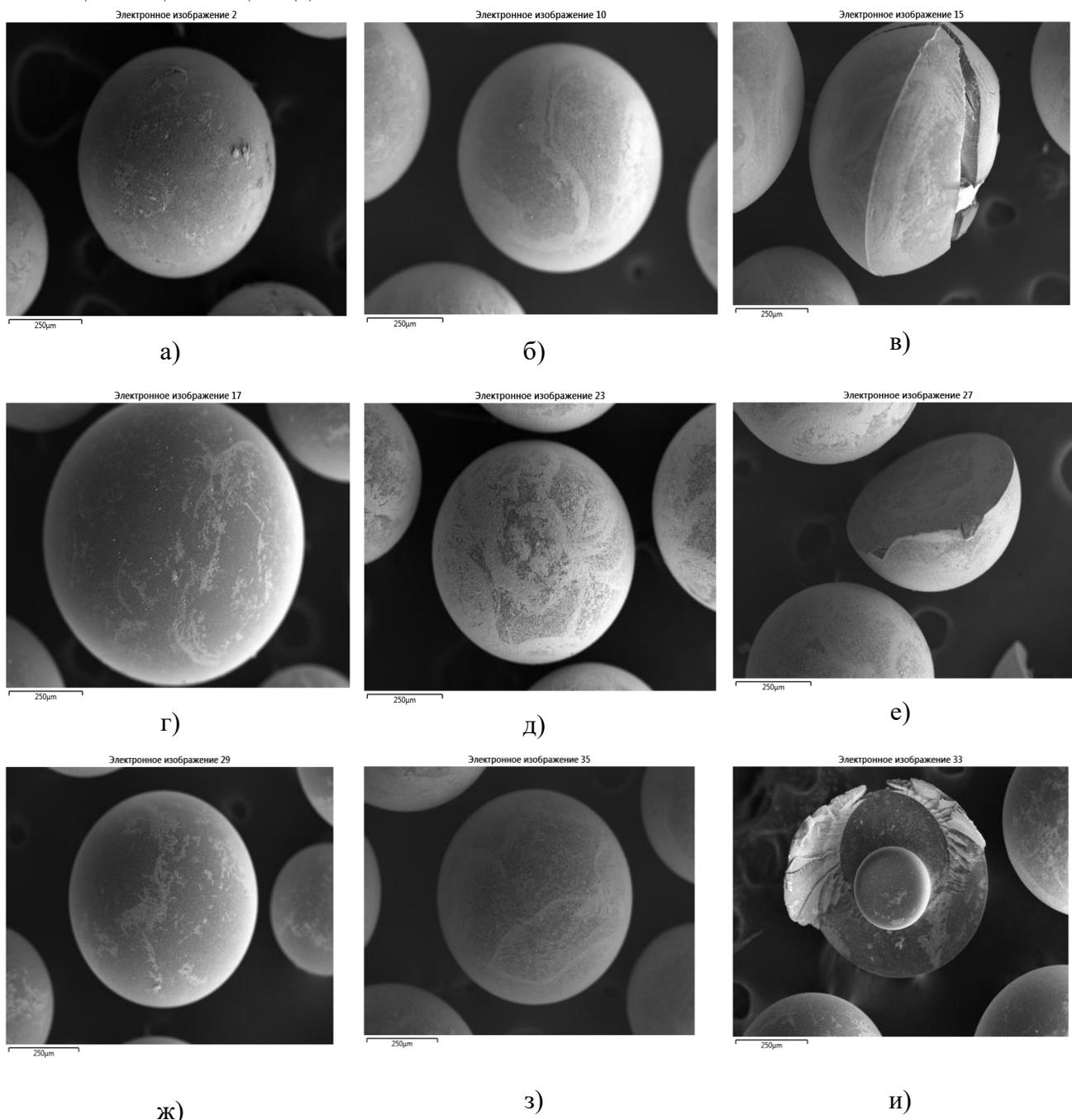
1-расм. Титан(IV) оксидининг 20% ли кислоталар эритмалари билан модификация қилинган ион алмашиниш полимерининг 5000x катталикдаги ўлчамда СЭМда олинган тасвирлари: а- $Ti(NO_3)_4$, б- $Ti(Cl)_4$, в- $Ti(SO_4)_2$.

СЭМ таҳлили модификация қилинган катионит КУ-2-8 сиртининг морфологиясини кўрсатиб, титан(IV) ионининг сульфатли, азотли, хлоридли туз эритмалари билан модификация қилинган катионит сиртларини бир-бирларига солиштириш имконини берди. Таққослаш натижасида шу нарса маълум бўлдики, титан(IV) ионларини нитрат кислота эритмалари билан модификация қилинганда ион алмашинувчи полимер сиртида титаннинг 1,8% борлиги, хлорид кислотали эритма билан модификация қилинганда 0,94% борлиги, сульфат кислота эритмаси билан модификация қилинганда 0,7% борлиги аниқланди. Юқорида кўрсатилган эритмалар билан қайта ишлов берилганда, ион алмашиниш полимерининг ички қисмида унча катта бўлмаган агрегатлар (300 нмгача) аниқланди. Бу агрегатни ион алмашиниш полимери сиртлари бўйлаб тарқалганлиги кўринди. Полимердаги ўзгаришлар титан(IV) ионининг уларга киритилиши ҳисобига содир бўлган. СЭМ ёрдамида полимерларнинг структура тузилишлари идентификация қилинди. Матрицада углероднинг 58% ораликда борлиги аниқланди. Олтингугурт ва кислородларнинг фоиз миқдорларини юқорилиги ўрганилди. Бундан ташқари алюминий, темир ва кремний элементларининг борлиги гранулаларни сув билан ювилганда сув билан кириб қолганлиги билан тушинтирилади.

Шундай қилиб, оптимал модификацияловчи эритма бўлиб, 20% ли HNO_3 кислотасида эритилган титан(IV) оксиди бўлиб, сувлардан оғир металл ионларини ажартиш учун қўллаш мумкин деб хулоса қилинди.

Диссертациянинг «**Полимеризацион типдаги тикилган сополимер КУ-2-8 асосида модификацияланган ион алмашиниш полимери синтези ва тадқиқи**» учинчи боби деб номланган бўлиб, модификацияланган структурали ион алмашинувчи полимер синтез қилиш натижалари муҳокама қилинган. Сорбентларнинг сиртини модификациялаш учун турли хил (плазма билан қайта ишлаш, фазалараро полимеризациялаш, адсорбцион усул, кимёвий ёки физикавий модификация ва бошқалар)дан фойдаланиш мумкин. Одатда сорбентни модификациясида унинг сиртига қўшимча қават суртилади.

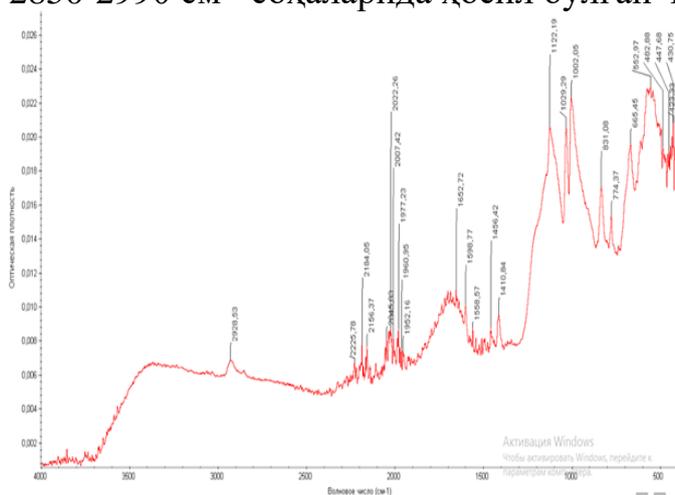
Шунингдек, айрим усулларда, масалан, “ион имплантация” усулида гранула сорбент сиртининг кимёвий структура тузилишини ўзгартириш мумкин. Бу ишда кимёвий модификациялаш усули қўлланилган бўлиб, сорбентнинг сиртида янги қават ҳосил бўлиши учун маълум вақт модификатор таркибли эритмага тушириб қўйилади. Натижада 5 грамм TiO_2 20%ли нитрат кислота эритмасида бир текисда тарқалиб, КУ-2-8 катионит грануласининг сиртида янги қават ҳосил қилади.



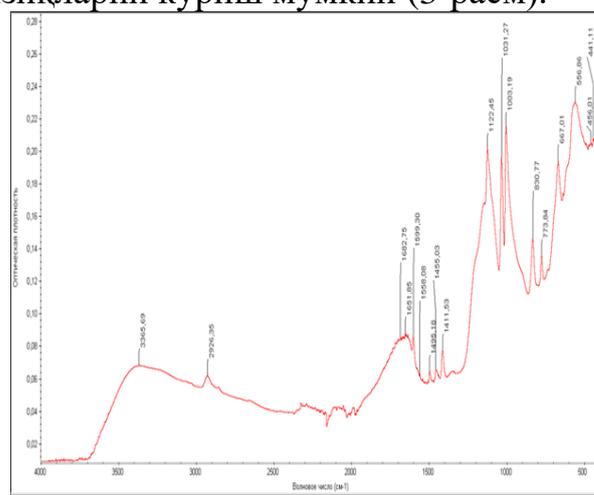
2-расм. СЭМ бўктирилган намуна гранула сиртининг 500 (шкаласи 250µм) марта катталаштирилган тасвири. Кислоталарга бўктирилган ионит заррачалари: 1 г 20% ли HCl (а), 5 г 20% ли HCl (б), кесимда 5 г 20% ли HCl (в); 1 г 20% ли HNO_3 (г), 5 г 20% ли HNO_3 (д), кесимда 5 г 20% ли HNO_3 (е); 1 г 20% ли H_2SO_4 (ж), 5 г 20% ли H_2SO_4 (з), кесимда 5 г 20% ли H_2SO_4 (и) кесмада.

Модификаторнинг миқдори 1 граммдан 5 граммгача ва хлорид кислота эритмасига тушириш вақтлари ҳар хил бўлгани учун текширилаётган сорбент гранула сиртининг структураси турлича бўлиб чиқди. Шунингдек, эритувчининг концентрацияси ҳар хил бўлгани учун сиртининг морфологияси ҳам ҳар хил кўринишда бўлди. Масалан, 20% ли кислотада 5% ли кислотага нисбатан сирти анча силлиқ эканлиги аниқланди. Кислота концентрациясининг ошиши гранула зичлигининг ошишига олиб келди. Гранулани 20% ли нитрат кислотаси эритмасига туширилганда шунингдек, катионитнинг сиртқи қисмида модификаторни адсорбцияланганини СЭМ тасвирида кўрсатди.

Тажриба асосида олинган натижаларни тасдиқлаш учун КУ-2-8 стандарт катионитнинг дастлабки ва модификация қилинган намуналари ИҚ-спектрлари олинди. Бошланғич намунанинг ИҚ-спектрида инфра қизил нурларнинг намунадаги $-\text{SO}_3\text{H}-$; $-\text{SO}_3$; $-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_3$ боғларга интенсив ютилиши натижасида $2850\text{-}2990\text{ см}^{-1}$ соҳаларида ҳосил бўлган чизиқларни кўриш мумкин (3-расм).



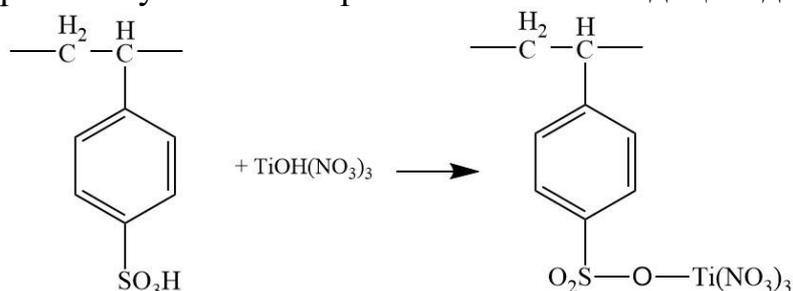
3-расм. Модификация қилинган катионит КУ-2-8 нинг ИҚ-спектри



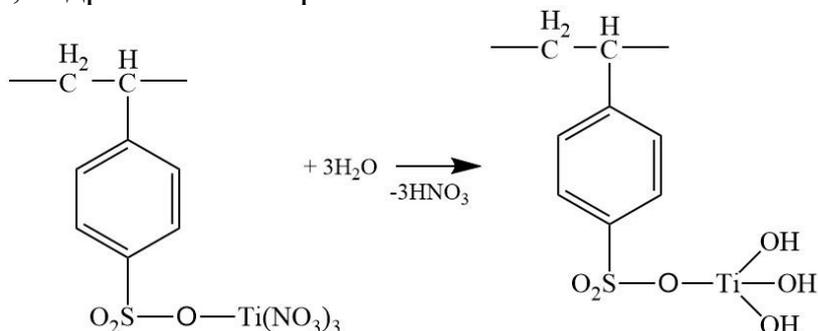
4-расм. Стандарт катионит КУ-2-8 нинг ИҚ-спектри

Модификация қилинган намунанинг ИҚ-спектрларида $1650\text{-}1690\text{ см}^{-1}$ соҳаларида $-\text{C}=\text{C}-$ ва $1122\text{-}1003\text{ см}^{-1}$ соҳаларида янги боғлар ҳосил бўлганлигини кўриш мумкин (4 расм). Бундан шуни хулоса қилиш мумкинки, полимер таркибига киритилган янги функционал гуруҳ ҳисобига сорбцион марказ ҳосил бўлган деб қараш мумкин.

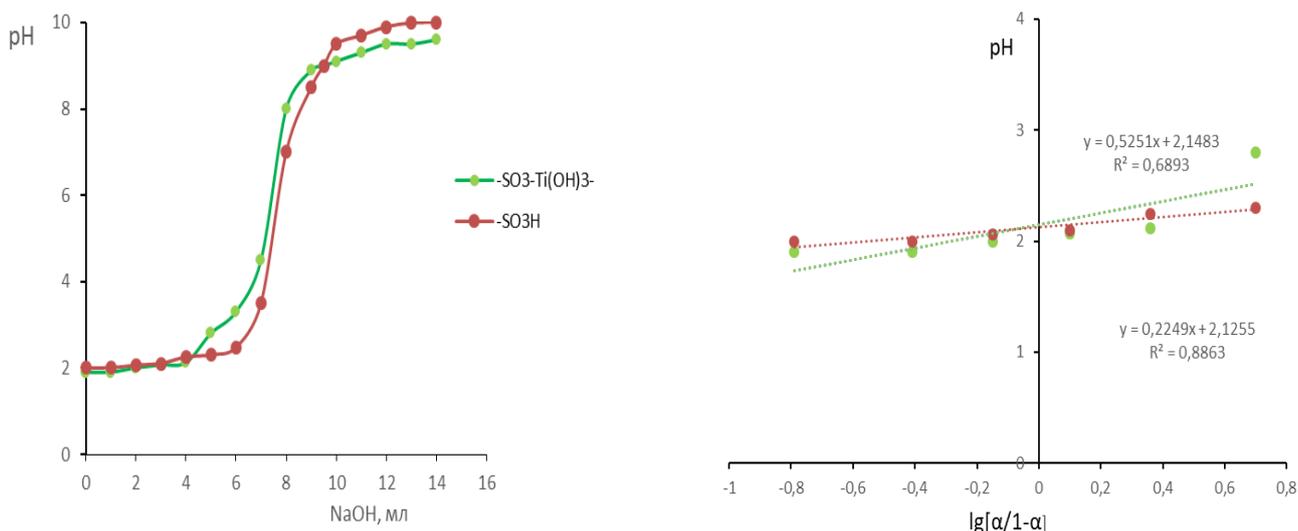
Шундай қилиб, ИҚ-спектрда содир бўлган ўзгаришлардан хулоса қилиб, катионитга нитрат кислотали муҳитда титан диоксидининг модификация қилиниши натижасида оғир металл ионларини сувли эритмалардан самарали адсорбциялаб, ажратиб олувчи янги сорбент олингани тасдиқланди.



Элемент таҳлили ва ИҚ-спектроскопия усуллари асосида олинган натижалар бўйича сорбентнинг модификацияси вақтидаги кимёвий реакцияларнинг механизмини ва янги сорбентнинг структура тузилишини қуйидагича тахмин қилишимиз мумкин. Бунда катионит титан (IV) тузи билан 20% ли нитрат кислотали мухитда таъсирлашиб, янги сорбент модификация қилинган. Сўнгра янги модификация қилинган сорбент 327-337°К ҳароратда сувли мухитда гидролизлашиб, унинг таркибидаги нитрат гуруҳлар депротонирланиб, гидроксил ионлари билан алмашинган:



Ҳосил бўлган модда концентрланиб, таркибида Ti(OH)_3 гидроксотитандан иборат гидратланган қаттиқ фаза олинган. Катионитдаги функционал гуруҳларни миқдорларининг кўплиги унинг сорбцион сиғими қийматининг юқорилигини кўрсатади.



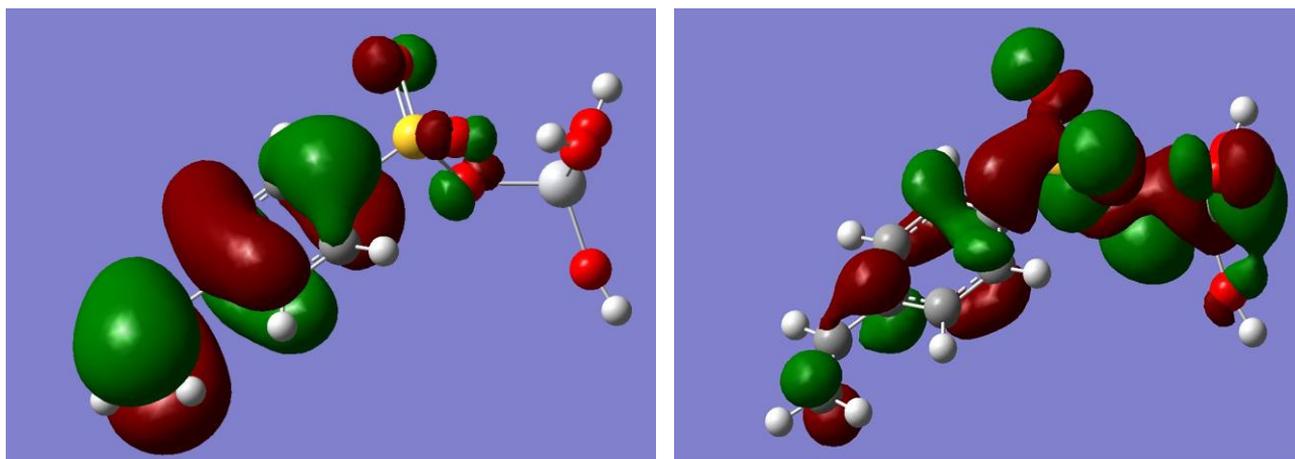
4-расм. Намунали қатор усули бўйича ион алмашувчи полимерларнинг потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари: модификацияланган (яшил) ва стандарт КУ-2-8 катионит (қизил)

Функционал гуруҳли ионитларнинг диссоциация константасини билиш маълум рН оралиғида сорбентларнинг натрий, кальций, магний, мис ва бошқа катионлар билан ионалماшиш имконини беради. Шунингдек, изланишлар натижаси ионитдаги ионоген гуруҳлар миқдорини аниқлаш имконини беради.

Потенциометрик титрлаш натижаларида координаталар соҳаларида олинган эгри чизиклар модификацияланган катионит билан стандарт катионит функционал гуруҳларида ўзгаришлар бўлмаганини ҳамда кучли кислотали сульфо $-SO_3H$ гуруҳларга эга эканлигини кўриш мумкин. Бундан шундай хулоса қилиш мумкинки, кимёвий модификациялаш натижасида киритилган $-Ti(OH)_3$ функционал гуруҳлари сульфо гуруҳларига халақит этмаяпти ва нейтрал реакция муҳитини сақляпти. Бу эса киритилган $-Ti(OH)_3$ гуруҳларини катионит бўйлаб бир ҳилда тақсимланмаганлиги ҳамда ишқорий ва кислотали муҳитларга чидамлилигидан далолат беради.

Олинган натижалар асосида КУ-2-8 ва ионалмашинувчи полимернинг хар хил рН қийматларда ионланиш константа катталиклари, яъни ионоген гуруҳларнинг хар хил нейтрализация даражалари топилган. Хисоблашлар шуни кўрсатадики, Гендерсона-Гессельбах тенгламанинг координаталаридаги эгри чизиклар кореляциянинг юқори коэффицентига эга эканлигини ва шунинг асосида pK_a қийматни ҳисобланганлигини кўрсатади. График усули билан куйидаги ионитларнинг pK_a қийматлари топилган, КУ-2-8 учун 2,21, модификацияланган ионит учун 2,27 (pK_I), сульфогуруҳ ($-SO_3H$) га тенг бўлган. 0,1 н ли NaCl эритмада олинган (pK_a) қийматлар кучли кислотали ионитлар (сульфо) учун характерлидир.

Кимёвий модификациялаш йўли билан ҳосил қилинган янги функционал гуруҳли ион алмашинувчи полимер структурасини квант-кимёвий назариялар асосида ўрганиш мақсадида Avagadro 1.2.0., GaussView 6.0.16. va HyperChem дастур пакетларидан фойдаланилган ҳолда тадқиқ этилди.



5-расм. HOMO (чапда) ва LUMO (ўнгда) соҳаларидаги структураси

Юқори банд молекуляр орбиталдаги электронларнинг тақсимоти (HOMO) молекуланинг донор қисмини асосан стирол мономерини жайлашган соҳага тўғри келишини кўрсатади (5-расм). Молекуланинг (LUMO) акцептор қисми сульфони́л – кислота боғланган қисмига тўғри келиши бу яна бир титан-гидроксо гуруҳлари сульфо-гуруҳлардаги кислород атоми орқали боғланганин исботлади. Бу назарий кимёвий механизмни тўғри эканлигини яна бир бор тасдиқлади.

Ион алмашинувчи полимерларнинг энг асосий физик-кимёвий кўрсаткичларидан бири бу - намликдир. Сувни ушлаб туриш қобилияти, тўлик бўлган ва қуриган ион алмашинувчи смоласи ичида ва юзасида сақланадиган сув миқдори бўлиб, бу нам вазнининг фоизи (%) сифатида ифодаланади. Модификацияланган ионитнинг намлиги 100 грамм ионитни 105°C ҳароратда масса ўзгармай қолгунга қадар қуриштириш шкафида қурилганда, титан (IV) оксидининг 20% ли HNO₃ кислотаси билан модификацияланган тури 49,94% кўрсаткичга эга эканлиги аниқланди. Титан (IV) оксидининг 20% ли HCl ҳамда H₂SO₄ кислоталари билан модификацияланган кўринишларида эса нисбатан кам, яъни мос равишда 48,54% ва 47,25% бўлиши ўрганилди. КУ-2-8 катионитининг матрицаси дивинилбензол ва стирол асосидаги полимер эканлигини инобатга олинса, модификациялангандан кейинги функционал гуруҳлар сифатида мавжуд бўлган –SO₃-Ti(OH)₃ боғлари ионлар билан алмашилиш вазифасини бажаради: солиштирма хажм яъни сувни ўтказиш кўрсаткичи қанча юқори бўлса, эритма ва қаттиқ фазали ионит юзасида ион алмашинув жараёни шунчалик яхши боради. Бунинг асосий сабаби, ионит нам бўлганда функционал гуруҳларнинг осон электролизланиши билан тушунтирилади.

1-Жадвал

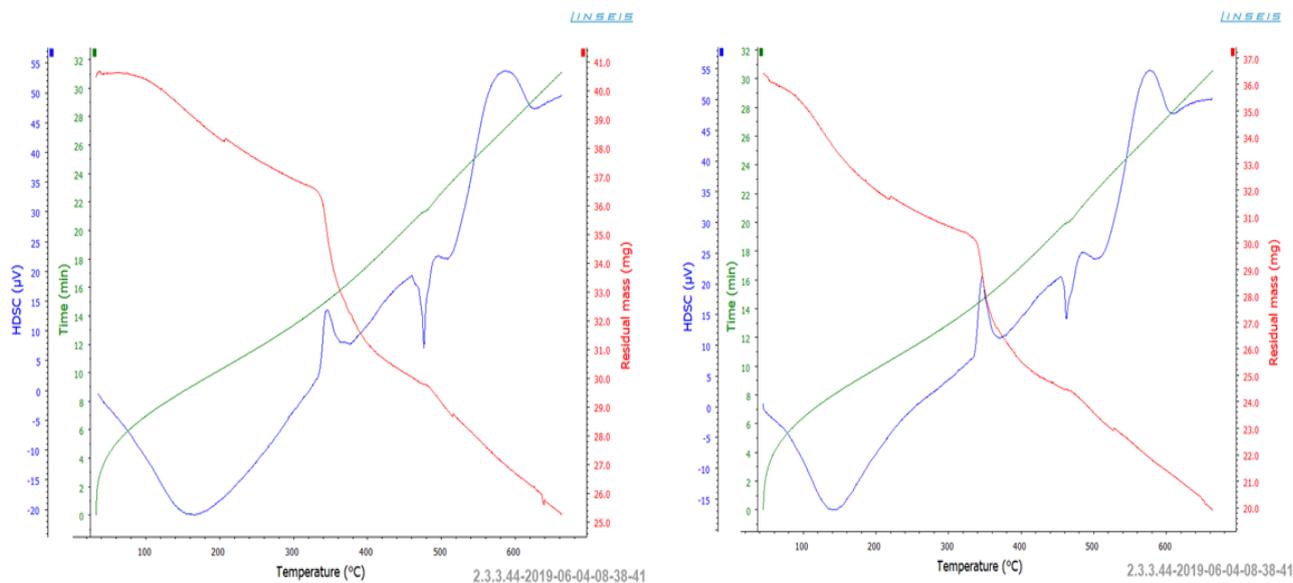
Модификацияланган КУ-2-8-Ti(OH)₃ ионитининг физик-кимёвий хоссалари

№	Кўрсаткичлар номи	Ўлчов бирлиги	Олинган натижалар	
			КУ-2-8	КУ-2-8-Ti(OH) ₃
1	Намлиги	%	48,0-58,0	49,94-60,83
2	Солиштирма хажми	см ³ /г	2,8	2,7
0,1н CaCl ₂ эритмаси бўйича:				
3	Статик алмашилиш сифими (САС)	мг-экв/г	1,8	2,31-3,6
4	Динамик алмашилиш сифими (ДАС)	моль/дм ³	0,034	0,0528

Модификацияланган КУ-2-8-Ti(OH)₃ катион алмашинувчининг сорбцион хусусиятлари тадқиқ этилганда, статик алмашилиш сифими 2,31-3,6 мг-экв/г эканлиги аниқланди. Динамик шароитда эса 0,0528 моль/дм³ алмашилиш сифимини ташкил этди. Бундай натижани экспериментал олиниши адабиётлардан, сорбент қатлаמידан эритмани ўтказиш тезлигига боғлиқлиги маълум. Модел эритманинг хажмий оқим тезлигини 2 дан 30 см³/(см²мин) гача ортиши билан кальций учун динамик алмашилиш сифимининг (ДАС) ўзгариши аниқланди. Эритма бериш тезлигини 1,5 марта ошиши билан статик алмашилиш сифими 114,8 г сорбентга 2 мг кальций миқдорини ташкил этишини тажрибалар асосида исботланди.

Стандарт КУ-2-8 ва модификацияланган ион алмашилиш полимерларни ҳароратга чидамлилигини ўрганиш учун термик таҳлил қилинди. Бунда деривотограф ускунасида фойдаланилди. Катионитларнинг икки тури бўйича изланишлар олиб борилди: а) таркибида –SO₃H функционал гуруҳи бўлган

катионит, стирол ва ДВБ асосида олинган сополимер; ва б) таркибида $-\text{SO}_3-\text{Ti}(\text{OH})_3$ функционал гурухли модификация қилинган катионит, стирол ва ДВБ асосидаги сополимер (6-расм).



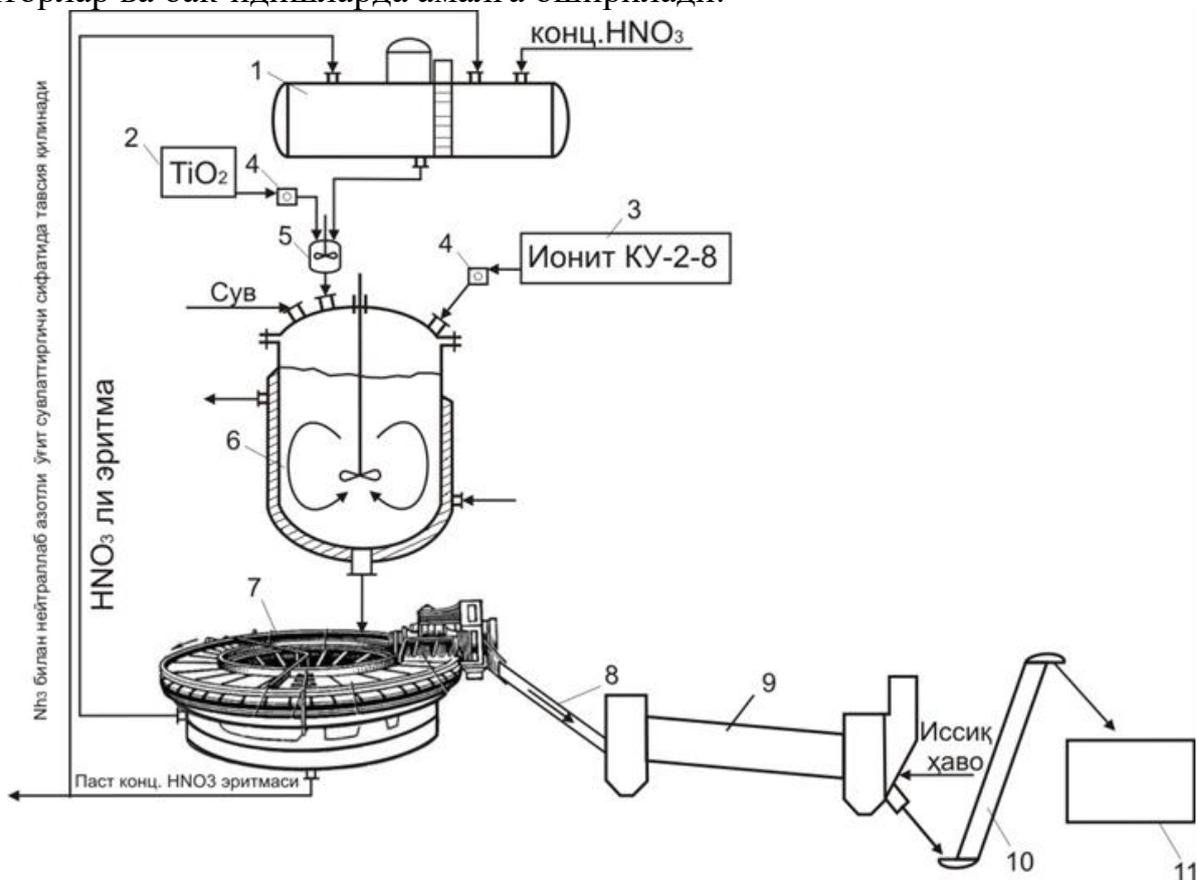
6-расм. Модификацияланган катионитнинг (чапда) ва стандарт катионитнинг (чапда) термик таҳлили натижалари: массанинг (mg) камайиши вақтга (мин) ва ҳароратга (°C) боғлиқлиги

Катионит КУ-2-8 стандарт намунада 45 °C дан 150 °C гача бир хилда эндоэффект кузатилган. 150°C дан 346 °C гача экзоэффект кузатилган. Массани текширадиган бўлсак бошланғич ҳароратдан 346 °C гача масса йўқотиши бир хил темпда пасайган. 346 °C дан жараён сўнгигача масса кескин камайиб борган. 455 °C дан 462 °C гача локал эндоэффект содир бўлган. 462 °C дан 574 °C гача кескин экзоэффект кузатилган. Намуна массаси текширув давомида 45 % га камайган. Модификация қилинган катионитда 36 °C дан 160 °C гача бир хилда эндоэффект кузатилган. 160 °C дан 344 °C гача экзоэффект кузатилган. Массани текширадиган бўлсак бошланғич ҳароратдан 344 °C гача масса йўқотиши бир хил темпда пасайган. 344 °C дан жараён сўнгигача масса кескин камайиб борган. 461°C дан 476 °C гача локал эндоэффект содир бўлган. 476 °C дан 580 °C ҳароратгача кескин экзоэффект кузатилган. Намуна массаси текширув давомида 38 % га камайган.

Диссертациянинг тўртинчи боби «Ион алмашиниш полимерларини модификациялаш технологиясини яратиш ва сувларни тузсизлантиришда самарали қўллаш» деб номланган бўлиб, модификацияланган ион алмашинувчи полимер олиш технологияси ишлаб чиқилган. Хом ашёларнинг моддий баланси ҳисобланган ва иқтисодий самарадорлик аниқланган (7-расм).

Зарур миқдордаги тоза ҳолдаги титан (IV) оксиди махсус тарози-ўлчагичларда (4) ўлчаниб олинади. Сиғимдаги (1) концентрланган HNO_3 кислотасини дозатор-ўлчагичлар (4) ва титан(IV) оксиди (2) сиғими орқали махсус аралаштиргичли идишга (5) юборилади ҳамда дозатор-ўлчагичлар (4)

орқали реакторга (6) юборилади. Стандарт КУ-2-8 ион алмашилиш полимери идиши (3) орқали реакторга (6) солинади. Кимёвий модификациялаш 1,5-2 соатда 50-60°C ҳароратда доимий аралаштириб туриш билан тўлиқ амалга ошириб бўлингач, насослар ёрдамида каруселли фильтр (7) да реакцияга киришмай қолган ва паст молекуляр бирикмалардан тозаланади ва ажратиб олинади. каруселли фильтрда дисстилланган сувда нейтрал холгача ювилади (сенсор-датчиклар ёрдамида рН муҳити назорат қилинади) ва махсус шнек (8) орқали қуритгич (контакт яхши бўлиш учун қарама-қарши ҳаво томондан берилади)да намлиги 50-60% миқдоригча қуритилади (9). Тайёр булган ион алмашилиш полимери доналари элеваторлар (10) қадоқланиш учун юборилади ва қадоқланган тайёр маҳсулот омборларга (11) юбориш билан яқунланади. Ишлаб чиқилган технологик схемада ҳосил бўлган кимёвий ифлосланган сувлар тиндиргичларга тўпланиб, тозаланиши ва жараёнда қайта ишлатилиши мумкин. Шунингдек, атмосфера ҳавосига ушбу схема билан модификацияланган ион алмашилиш полимери ишлаб чиқарилишида захарли газ-чанг чиқиндилари ажралиб чиқмайди. Барча технологик жараёнлар ёпик реакторлар ва бак-идишларда амалга оширилади.



7-расм. Модификацияланган ион алмашилиш полимери олиш принципиал технологик схемаси: 1-нитрат кислотали сиғим; 2- титан оксиди учун идиш; 3- КУ-2-8 ионити учун идиш; 4-улчагич-дозаторлар; 5- аралаштиргичли идиш; 6-реактор; 7- каруселли фильтр; 8-шнек; 9- барабанли қуритгич; 10-элеватор; 11-тайёр маҳсулот омбори.

Олмалиқ кон металлургия комбинати (ОКМК) корхонасида иссиқ сув ва тўйинган пар тайёрлаш учун сувнинг бошланғич таркибига қараб сув юмшатиш фильтрлар ёрдамида тозаланаётган қозонга яқин қилиб ўрнатилади. Корхонада сув таъминоти қозонхонасида 3 та сув иситиш қозони, 5 та буғ қозони ва 3 та турбинали генератор ишлайди. Сувнинг таркиби қуйидаги 2-жадвалда кўрсатилган бўлиб, стандарт ва модификацияланган катионит КУ-2-8- $Ti(OH)_3$ билан юмшатиладиган сўнги натижалар келтирилган.

2-жадвал

Кимёвий таҳлил натижалари

№	Ингредиентлар	O'zDst 950:2011 mg/l	Намуна №1	
			Стандарт катионит КУ-2-8 билан юмшатиладиган сўнги КУ-2-8	Модификацияланган катионит КУ-2-8- $Ti(OH)_3$ билан юмшатиладиган сўнги
1	Калий	Регл-майди	59,3	59,2
2	Натрий	Регл-майди	120,0	110,0
3	Аммоний	Регл-майди	Аниқланмади	-
4	Кальций	Регл-майди	98,0	97,0
5	Магний	Регл-майди	7,58	7,48
6	Темир	0,3	Аниқланмади	-
7	Хлоридлар	250 (350)	42,6	-
8	Сулфатлар	400 (500)	138,74	-
9	Нитритлар	3,0	0,047	-
10	Нитратлар	45,0	5,91	-
11	Гидрокарбонатлар	Регл-майди	219,6	-
12	pH	6-9	7,35	7,15
13	КБКЭ	Регл-майди	12	634
14	Қуруқ қолдиқ	1000 (1500)	244	180-190
15	Муаллақ заррачалар	Регл-майди	4	5,21
16	Умумий қаттиқлик:	7(10) mg ekv/l	(8,70) 5,51	-
	Доимий	Регл-майди	2,68	0,0181
	Мувақат	Регл-майди	(6,02) 2,83	0,0029
17	Мис	1,0	Аниқланмади	0,155
18	Рух	3,0	0,0281	0,0038
19	Қўрғошин	0,03	0,0049	-
20	Молибден	0,25	0,255	0,0034
21	Мышьяк	0,05	0,0058	0,0042
22	Нефть маҳсулотлари	0,1	-	-
23	Кадмий	0,001	0,0054	0,0011
24	Марганец	0,1	0,0062	59,2
25	Хром	0,05	0,0071	110,0
26	Алюминий	0,2 (0,5)	0,0112	59,2

Сувни юмшатиш жараёнида стандарт катионит КУ-2-8 дан фойдаланилганда катионит қатламида кальций ва натрий ионлари ютилиб, юмшатиладиган сув қозон сувининг стандарт сифатига жавоб беради. Келтирилган жадвалдан кўриниб турибдики, текширилаётган сув модификацияланган ионит билан контактда бўлгандан сўнг, сув таркибидаги мис, кальций, магний ва темир ионлари маълум даражада ютилган, хлор қолдиқлари ва кислота қолдиқлари катионитга ютилмаган.

Шунингдек, катионит КУ-2-8 кўп марта фойдаланилгандан сўнг катионитнинг кальций ва магний ионлари билан тўйинганлиги аниқланди. Натижада сульфат кислота билан тўлиқ регенерация қилиш учун 10%-ли эритма, нитрат кислота ва хлорид кислота билан 20 %-ли эритма зарурлиги кўринди. Модификация қилинган катионит КУ-2-8-Ti(OH)₃ билан сув юмшатиш сувнинг тозалаш самарадорлиги кальций ва магний ионлари бўйича анча юқори бўлган. Бундан ташқари, рангли метал ионлари кобальт, рух, марганец ва бошқалар ҳам ютилиб, микдорлари минимумгача камайганлиги аниқланди.

ХУЛОСА

1. Стандарт КУ-2-8 ион алмашилиш полимерининг функционал -SO₃H гуруҳларига қўшимча тарзда кимёвий модификациялаш йўли билан титан(IV) тузларидан фойдаланиб, янги КУ-2-8-SO₃-Ti(OH)₃ функционал гуруҳли ион алмашилиш полимерини синтез қилинди.

2. Модификациялаш реакциясининг ҳарорати, бошланғич моддаларнинг мақбул нисбати, модификациялаш жараёнига таъсир этувчи модификацияловчи агент табиати ва микдори, шунингдек бошқа омиллар таъсирини ўрганиш ҳамда кимёвий модификациялаш учун оптимал шароит яратилди.

3. Титан(IV) оксиди яхши эрийдиган HCl, H₂SO₄, HNO₃ кислоталар концентрациясини 5%,10%,20%,30% микдорлар интервалида синовдан ўтказиш ҳамда полимераналогик ўзгаришлар жараёнига ҳарорат, вақт ва эритувчининг табиати таъсири боғлиқлиги ўрганилди.

4. Стандарт КУ-2-8 ҳамда модификацияланган КУ-2-8-SO₃-Ti(OH)₃ янги ион алмашилиш полимерининг функционал гуруҳлари ва микроструктурасини ИК-спектроскопик, сканирловчи электрон микроскопик (СЭМ), элемент таҳлили ва потенциометрик тадқиқотлар ёрдамида ўрганилди.

5. Стандарт ва модификацияланган КУ-2-8 ион алмашилиш полимерининг Н – формасида статик ҳамда динамик шароитларда мис(II), кальций(II), магний(II) ионларининг сорбцияланиш чегарасини ҳосил қилиш шароитларини ўрнатилди.

6. Потенциометрик титрлаш усули билан киритилган -Ti(OH)₃ функционал гуруҳларини аниқлаш ва ионоген гуруҳларнинг константаланиш диссоциациясини Гендерсон-Гесельбах тенгламаси орқали ҳисобланди.

7. Модификацияланган ион алмашилиш полимерининг олиш жараёни технологик схемасини ишлаб чиқиш ва саноат-тажриба синовларини амалга оширилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.12.2019.Т.04.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИТАШКЕНТСКОМ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ И.КАРИМОВА**

КУЧКАРОВА НОИЛА ХУСНИТДИНОВНА

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ИОНООБМЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ**

**02.00.14 - Технология органических веществ и материалов на их основе
(технические науки)**

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

Ташкент - 2023

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии Республики Узбекистан за номером B2022.4.PhD/T2804

Диссертация выполнена в Ташкентском государственном техническом университете имени И.Каримова.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (ik-kimyo.nuu.uz) и информационно-образовательном портале «Ziyonet» (www.ziyonet.uz).

Научный руководитель:	Турабджанов Садритдин Махаматдинович доктор технических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Адилов Равшан Иркинович доктор технических наук, профессор
	Абдутаалипова Нелля Мударисовна доктор технических наук, доцент
Ведущая организация:	Институт общей и неорганической химии АНРУз.

Защита диссертации состоится на заседании Ученого совета № DSc.03/30.12.2019.T.04.01 при Ташкентском химико-технологическом институте, 2023 г. «_» по адресу ___. (Адрес: 100011, г.Ташкент, Шайхонтохурский район, ул.А.Навои, 32. Тел.: (99871)244-79-21, факс: (99871)244-79-17, e-mail: tkti_info@mail.ru.)

С докторской диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института (зарегистрирован под номером ___). (Адрес: 100011, г.Ташкент, Шайхонтохурский район, улица А.Навои, 32. Тел.: (99871)244-79-20).

Автореферат диссертации распространен «_» ___ 2023 года.
(Отчет цифрового реестра _ от «_» ___ 2023 года).

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

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

А.Икрамов
Председатель Научного семинара при
научном совете по присуждению ученой
степени, д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и необходимость темы диссертации. В настоящее время ионообменные полимеры благодаря своим высоким ионообменным свойствам и широкому интервалу рабочего диапазона pH-среды приобретают большое практическое значение в областях химии, фармацевтики, текстильной, нефтегазовой, энергетической, гидрометаллургической, пищевой промышленности и управлении водными ресурсами. Однако при использовании ионообменных полимеров в процессах умягчения воды и концентрирования ионов металлов возникает ряд специфических проблем. В частности, в результате повышения степени насыщения воды ионами металлов наблюдается потеря их сорбционных свойств в результате снижения селективности по ионам тяжелых металлов. Исходя из этого, исследования по созданию технологий новых модифицированных ионитов с улучшенными ионообменными свойствами на основе синтетических ионообменных полимеров остается актуальным.

В мире проводятся ряд научных исследований по повышению сорбционных и селективных свойств синтетических ионообменных полимеров такие как КУ-2-8, КУ-2, DOWEX HCR-S путем химической модификации. В связи с этим особое внимание уделяется введению новых дополнительных ионогенных групп за счет функциональных групп в ионообменные полимеры и улучшению их сорбционных, кинетических, термодинамических параметров, механической прочности и термической устойчивости.

В нашей республике уделяется особое внимание использованию энерго- и ресурсосберегающих систем обессоливания и умягчения воды, концентрирования ионов редких и цветных металлов ионообменным методом, достигаются определенные научные результаты. В стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы определены задачи «коренного реформирования системы управления водными ресурсами и реализации отдельной государственной программы по водному хозяйству». В связи с этим актуальны исследования, направленные на повышение активности процессов обессоливания и умягчения воды за счет добавления новых функциональных групп к существующим синтетическим ионообменным полимерам с физико-химической и плазменной модификацией, а также особо важны ускорение технологии концентрирования ионов редких и цветных металлов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2022 годы» ПП-3246 от 29 августа 2017 года «О мерах по совершенствованию экспортно-импортной деятельности химической промышленности», ПП-2547 от 15 июня 2016 года «О мерах по увеличению производства готовой к экспорту химической продукции на основе переработки минерального сырья в 2016-2020 годах» а также в других нормативно-правовых

документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Научные исследования по созданию технологии модификации ионообменных полимеров на основе синтетических ионообменных полимеров путем химической, физической, плазменной модификации и их использовании в процессах сорбции-десорбции, фильтрации проводили R. Kiefer, R.N. Ntimbani, M.R. El-Aassar, P.Burba, D.Khoiruddin Ariono, R. Dabek, W. Zhang, A. A. El-Gendy, Zárýbnická Lucie, Iwai Yasunori & Yamanishi Toshihiko, J. Guilera, Nouredine, Charef & Arrar, Г.А. Алиева, А. Е.Бобылев, Р.А.Симонова, Л.А.Пимнева, А.А. Демин, Я. Резник, Е.Е. Ергожин, А.М. Акимбаева, К.К. Кишибаев, А.Т.Джалилов, Р.А.Назирова, З.А.Сманова, Л.С.Рахимова, З.А.Таджиходжаев, С.М.Турабджанов и др.

Ими созданы композиционные сорбенты поликонденсационного и полимеризационного типа органо-минеральной природы, использовались в процессах сорбции ионов тяжелых, цветных металлов из сложных по химическому составу растворов, внедрены технологии химической модификации катионообменного полимера КУ-2-8 солями Fe(III), Cu(II), Zn(II), Pb(II).

В то же время не проводились исследования по технологиям получения пригодных для промышленного использования дорогостоящих ионитов с введением ионогенных групп в структуру сульфо-, amino-, фосфорнокислых функциональных групп и хлоридных ионообменных полимеров.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ университета, где выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ прикладного проекта Ташкентского государственного технического университета ПЗ 20170927346 «Разработка технологии получения новых ионообменных полимеров поликонденсационного типа для очистки сточных вод» (2018-2020 гг.) и в рамках фундаментального проекта ФЗ 2020100739 «Создание научных основ целенаправленного синтеза некоторых органических соединений, содержащих в составе O- и N» (2022-2024 гг.).

Целью исследования является химическая модификация стандартного промышленного ионообменного полимера КУ-2-8 добавлением соли титана (IV), создание технологии получения ионита КУ-2-8-Ti(OH)₃ и применения его в водоподготовке промышленных предприятий.

Задачи исследования:

синтез нового ионообменного полимера функциональной группы КУ-2-8-SO₃-Ti(OH)₃ с использованием солей титана (IV) путем химической модификации стандартного ионообменного полимера КУ-2-8 в дополнение к функциональной группе -SO₃H;

изучить температуру реакции модификации, оптимальное соотношение

исходных материалов, природу и количество модифицирующего агента, влияющего на процесс модификации, а также другие факторы и создать оптимальные условия для химической модификации;

проведение испытаний в пределах 5-30% концентрации HCl, H₂SO₄, HNO₃ кислот, в которых хорошо растворим оксид титана(IV) и изучение влияния температуры, времени и природы растворителя на процесс полимераналогических превращений;

изучение функциональных групп и микроструктуры стандартного КУ-2-8 и модифицированного нового КУ-2-8-SO₃-Ti(OH)₃ ионообменного полимера методами ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии (СЭМ), элементного анализа и потенциометрического титрования;

установление условий предела сорбции ионов меди(II), кальция(II), магния(II) в статических и динамических условиях в Н-форме стандартным КУ-2-8 и модифицированным ионообменным полимером;

определение наличия функциональных групп -Ti(OH)₃ методом потенциометрического титрования и расчет константы диссоциации ионогенных групп по уравнению Гендерсона-Гессельбаха;

разработка технологической схемы производства модифицированного ионообменного полимера и проведение опытно-промышленных испытаний.

Объектом исследования были взяты ионообменные полимеры, содержащие сульфо-, amino-, фосфорнокислые функциональные группы и хлорсодержащие ионообменные полимеры, стандартный ионообменный полимер КУ-2-8 и продукт его химической модификации, отделение водоподготовки промышленных предприятий.

Предметом исследования являются закономерности синтеза нового ионообменного полимера КУ-2-8-SO₃-Ti(OH)₃, влияние технологической обработки на структуру и свойства исходного стандартного полимера, а также определение физико-химических и физико-механических свойств ионита.

Методы исследования. В диссертационной работе использовались современные физико-химические (потенциометрическое титрование, ИК-спектроскопия, ДТА-ДТГ/ДСК, элементный анализ сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)) и химические (комплексометрия, йодометрия и др.) методы, моделирование сорбционных свойств (*GaussView*) и математической обработки в программе Excel.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

в стандартный ионообменный полимер КУ-2-8 введены новые функциональные группы КУ-2-8-Ti(OH)₃ путем химической модификации на основе солей TiO₂ концентрацией 5%, 10%, 20%, 30% HCl, HNO₃, H₂SO₄ кислот;

изучены константы ионизации функциональных групп -Ti(OH)₃ входящих в состав модифицированного ионообменного полимера, ионообменная емкость в динамических и статических условиях, а также исследованы физико-химические параметры;

определена микроструктура модифицированного ионообменного полимера КУ-2-8-Ti(OH)₃ по данным ИК-спектроскопии, элементного анализа и

сканирующего электронного микроскопа (СЭМ);

доказана термическая и механическая устойчивость модифицированного ионообменного полимера, составляющего 225,94 кДж/моль энергии химической связи в функциональных группах при температуре 476 °С;

исследован механизм сорбции ионов меди (II) модифицированным ионообменным полимером путем формирования октоэдрической конфигурации - $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2^{+6}$ на основе координационной связи;

разработана технология получения модифицированных ионообменных полимеров и проведены опытно-промышленные исследования по обессоливанию воды и исследованию сорбционных свойств в отделениях водоподготовки промышленных предприятий.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены оптимальные условия химической модификации стандартного ионообменного полимера КУ-2-8;

разработана технология получения модифицированного ионита КУ-2-8- $\text{Ti}(\text{OH})_3$;

создана технология обессоливания и умягчения воды а также концентрирование ионов редких и цветных металлов модифицированными ионитами, за счет введения новых функциональных групп.

Достоверность результатов исследований объясняется применением современных физико-химических методов: ИК-спектроскопии, ДТА-ДТГ/ДСК, СЭМ, элементного анализа, общепринятых теоретических и эмпирических методов обработки экспериментальных данных, а также их совместимостью с государственные стандарты и научно-исследовательские разработки.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в создании нового типа ионообменного полимера КУ-2-8- $\text{Ti}(\text{OH})_3$ с улучшенными сорбционными свойствами в динамических и статических условиях путем химической модификации стандартного ионообменного полимера солями титана (IV), определением оптимальных условий получения модифицированного ионообменного полимера.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что с применением ионообменного полимера с новыми функциональными группами - $\text{Ti}(\text{OH})_3$, введенных путем химической модификации, служит производству модифицированных ионитов которую можно очищать сточную воду от ионов металлов, таких как медь, кальций, магний.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов по химической модификацией стандартного промышленного ионообменного полимера КУ-2-8 добавлением соли титана (IV), созданию технологии получения ионита КУ-2-8- $\text{Ti}(\text{OH})_3$ и его применение в отделениях водоподготовки:

внедрена технология получения нового типа ионообменного полимера с функциональными группами $\text{Ti}(\text{OH})_3$, селективно сорбирующего ионы редких и цветных металлов (справка № 01-23/61-0083 АО «Алмалыкский горно-

металлургический комбинат» от 16 марта 2023 года). В результате появилась возможность получить новый модифицированный ионообменный полимер КУ-2-8-Ti(OH)₃ с сорбционными свойствами по отношению к ионам меди, цинка и железа в воде.

В отделении «Водоподготовка» АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» внедрена в производственный процесс технология умягчения воды химически модифицированным КУ-2-8-Ti(OH)₃ путем добавления солей титана (IV) к стандартному ионообменному полимеру КУ-2-8. (справка № 01-23/61-0083 АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» от 16 марта 2023 года). В результате удалось снизить общую жесткость соленой воды до 0,1-0,15 мг-экв/г, щелочность до 4,6-4,8 мг/дм³, количество сухого остатка до 180-190 мг/дм³.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены на 2 международных и 7 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 19 научных работ, из них 8 научных статей, в том числе, в 4 республиканских и 2 зарубежных журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и необходимость темы диссертации, формулируются цели и задачи работы, определяются объект, предмет и методы исследования, соответствие исследованиям приоритетных направлений развития науки и технологии Республики Узбекистан, дается обзор международных научных исследований по теме диссертации, дается уровень изученности проблемы, описываются научная новизна и практические результаты исследования, обосновывается достоверность полученных результатов, раскрывается теоретическая и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

Первая глава диссертации озаглавлена «Химическая технология и современный анализ сорбционных методов очистки сточных вод» и посвящена обзору литературы последних лет. При этом были проанализированы наиболее распространенные ионообменные полимеры, цеолиты, неорганические сорбенты для очистки сточных вод от ионов цветных и тяжелых металлов и их практическое применение. Изучены недостаточная селективность сильнокислотных ионитов, ограниченность диапазона рН слабокислых катионитов, низкая сорбционная емкость высокоселективных сорбентов, а также недостаточная гидромеханическая стойкость

неорганических сорбентов. Хотя активированные угли в основном используются для извлечения органических компонентов из водной фазы, адсорбции газовой фазы и ионов металлов из водных растворов, их ионообменная способность относительно невелика. Использование природных сорбентов (кора дуба, рисовая шелуха, торф, опилки, древесная стружка и листья) для сорбции ионов металлов можно увидеть из литературы и патентных поисков. Из современных литературных источников детально изучена перспектива синтеза сорбента новой функциональной группой и увеличенной в 1,5-2 раза ионообменной емкостью с использованием в качестве матрицы ионообменного полимера КУ-2-8, химической модификации его солями титана(IV).

Вторая глава диссертации «Химическая модификация ионообменных полимеров и исследование аналитических методов» посвящена методам анализа исходных материалов. В данной главе описаны необходимое сырье и реагенты, методы физико-химического анализа и аналитические методы введения дополнительных функциональных групп путем химической модификации стандартного ионообменного полимера КУ-2-8. Для определения ионов в воде широко применены методы комплексонометрии (кальций и магний), йодометрии (медь и марганец), фотометрии (железо, марганец), кондуктометрии (измерение электрохимического сопротивления).

Образцы исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа наряду с элементным анализом.

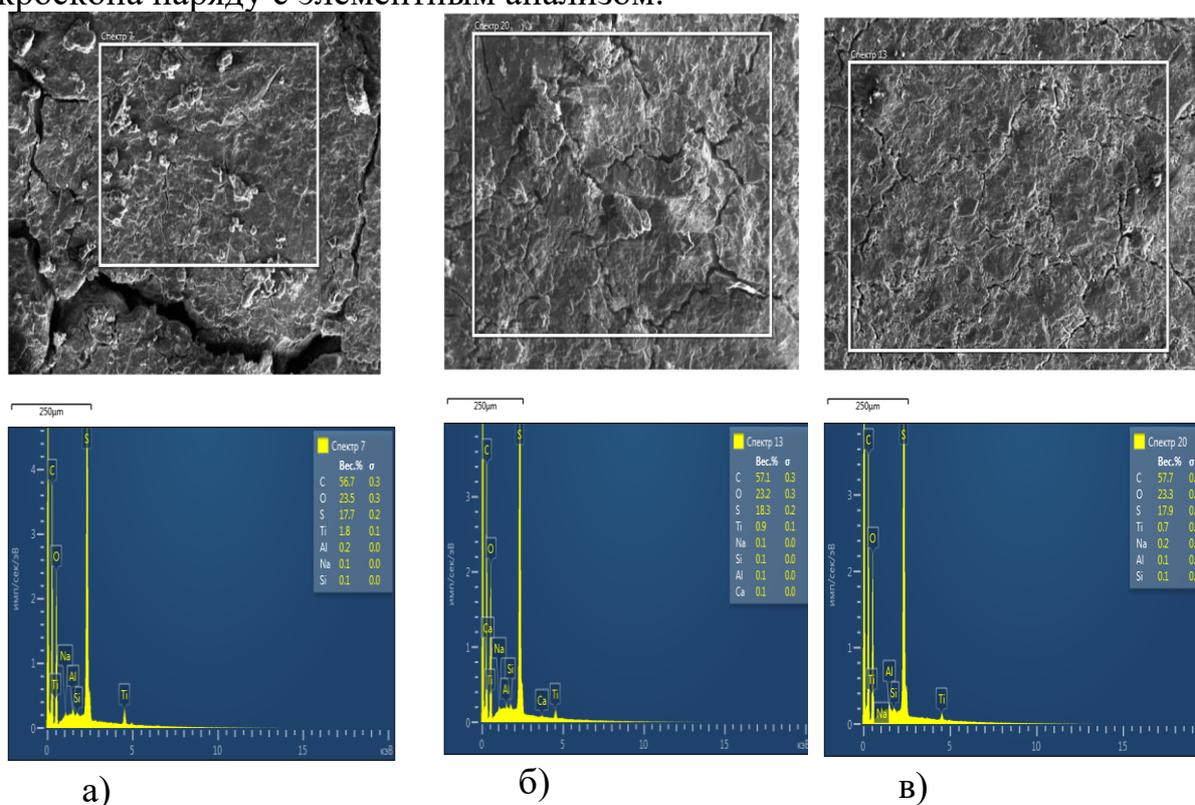
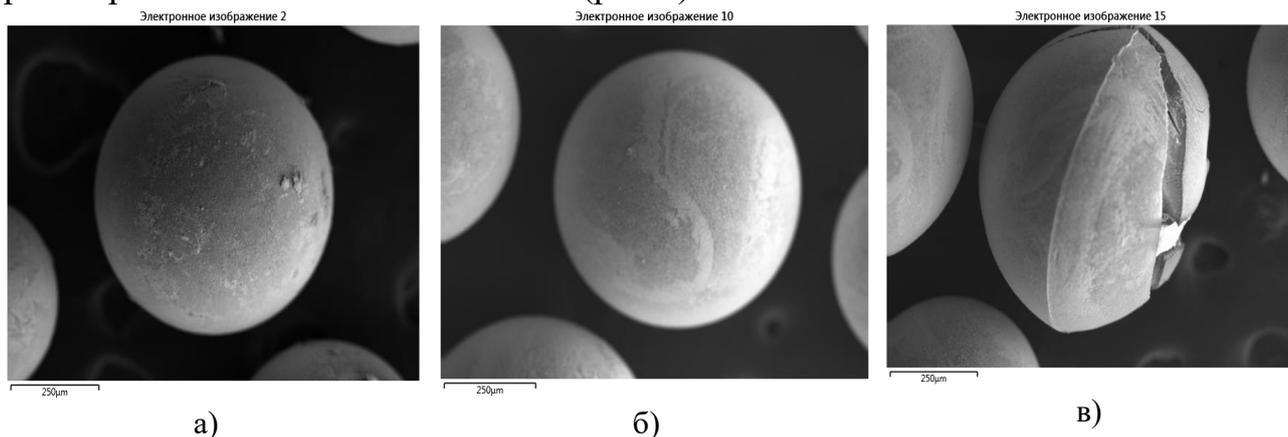


Рисунок 1. СЭМ-изображения 5000x ионообменного полимера оксида титана(IV), модифицированного 20%-ными растворами кислот: а- $Ti(NO_3)_4$, б- $Ti(Cl)_4$, в- $Ti(SO_4)_2$.

СЭМ-анализ показал морфологию поверхности модифицированного катионита КУ-2-8 и позволил сравнить поверхности катионита, модифицированные растворами сульфатных, азотных, хлоридных солей иона титана(IV). В результате сравнения установлено, что при модификации ионов титана(IV) растворами азотной кислоты на поверхности ионообменного полимера присутствует 1,8% титана, при модификации раствором соляной кислоты - 0,94%, при модификации раствором серной кислоты – 0,7%. При обработке вышеуказанными растворами во внутренней части ионообменного полимера были обнаружены мелкие агрегаты (до 300 нм). Видно, что этот агрегат распределяется по всей поверхности ионообменного полимера. Изменения в полимере произошли за счет введения в них иона титана(IV). Структуры полимеров идентифицировали с помощью СЭМ. Установлено, что матрица содержит 58% углерода в интервале. Исследовано высокое процентное содержание серы и кислорода. Кроме того, наличие элементов алюминия, железа и кремния объясняется тем, что во время промывания попали ионы этих металлов в гранулы.

Таким образом, сделан вывод, что оптимальным модифицирующим раствором является раствор оксида титана(IV) в 20%-ной кислоте HNO_3 , который можно использовать для извлечения ионов тяжелых металлов из воды.

В третьей главе диссертации «Синтез и исследование модифицированного ионообменного полимера на основе сшиваемого сополимера КУ-2-8 полимеризованного типа» рассмотрены результаты синтеза ионообменного полимера с модифицированной структурой. Для модификации поверхностей сорбентов используются различные методы (плазменная обработка, межфазная полимеризация, адсорбционный метод, химическая либо физическая модификация и др.). Как правило, при модификации поверхности вводится дополнительный слой. Кроме того, некоторые другие методы, например, «ионная имплантация», способны изменять химическую структуру поверхности гранул сорбента. В работе применяли метод адсорбции для образования нового слоя путем погружения сорбента в раствор, содержащий модификатор, на некоторое время. В результате обнаружили, что 5 грамм TiO_2 адсорбировалось на поверхности гранул катионита КУ-2-8, образуя слой, равномерно распределяющийся в растворе 20%-ной азотной кислоты (рис.2).



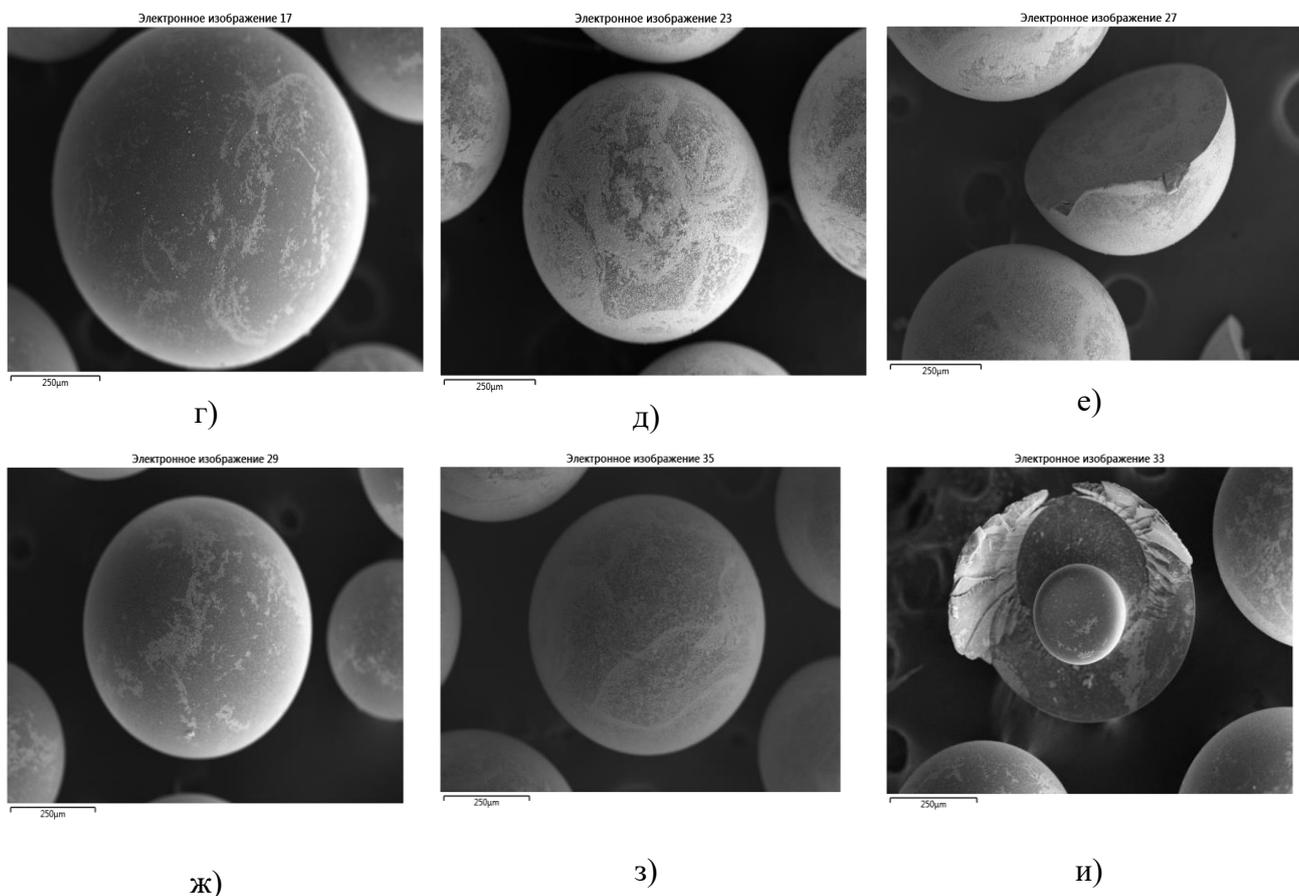


Рисунок 2. СЭМ-изображение поверхности гранул набухшего образца при увеличении 500 (масштаб 250 мкм). Гранулы ионита, пропитанные кислотами: 1 г 20%-ной HCl (а), 5 г 20%-ной HCl (б), 5 г 20%-ной HCl (в); 1 г 20% HNO₃ (ж), 5 г 20% HNO₃ (г), 5 г 20% HNO₃ (д); 1 г 20% H₂SO₄ (ж), 5 г 20% H₂SO₄ (з), в разрезе 5 г 20% H₂SO₄ (и) в разрезе.

Структура поверхности исследованных гранул сорбента неоднородна в течение его погружения в раствор соляной кислоты в количестве модификатора от 1 до 5 г (а, б). Морфология поверхности также варьировалась в зависимости от концентрации растворителя: поверхность с 20%-ной кислотой была более гладкой, чем с 5%-ной. Увеличение концентрации кислот привело к увеличению плотности гранул. СЭМ-изображения гранул после погружения в раствор 20%-ной азотной кислоты также показали адсорбцию модификатора поверхностной части катионита (г, д). Поверхность гранул, которые были погружены в раствор азотной кислоты в количестве 5 грамм имела более гладкую морфологию с большим диаметром шариков. С раствором 20%-ной серной кислоты при модификации обнаружили неэффективный результат из-за низкой продуктивности образования солей титана в серной и соляной кислотах.

Для подтверждения полученных экспериментальных данных и предположения о природе связывания (модификации) были сняты ИК-спектры образцов исходных и модифицированных гранул катионита КУ-2-8. В ИК-спектре проявляются интенсивные полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей -SO₃H-; -SO₃-; -CH₂-; -CH₃- в области 2850-30

2990 cm^{-1} (рис. 3). На ИК-спектрах модифицированного образца видно, что новые связи образуются в областях $-\text{C}=\text{C}-$ 1650-1690 cm^{-1} и 1122-1003 cm^{-1} (рис. 4). Отсюда можно сделать вывод, что сорбционный центр создавался за счет новой функциональной группы, входящей в состав полимера.

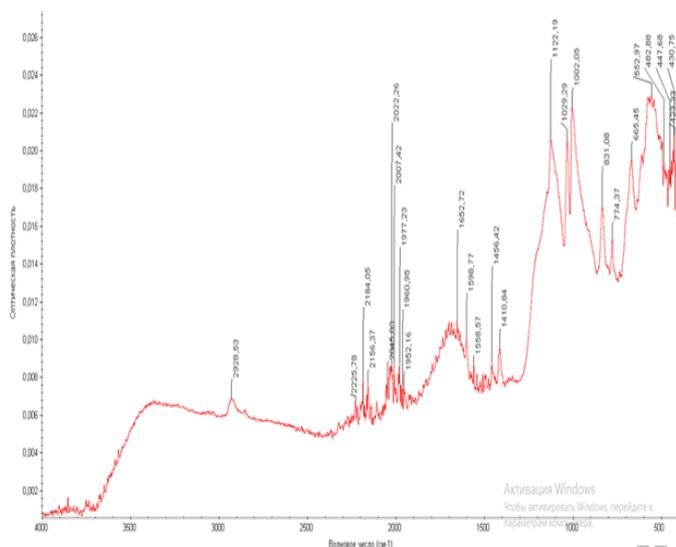


Рисунок 3. ИК спектр модифицированного катионита КУ-2-8

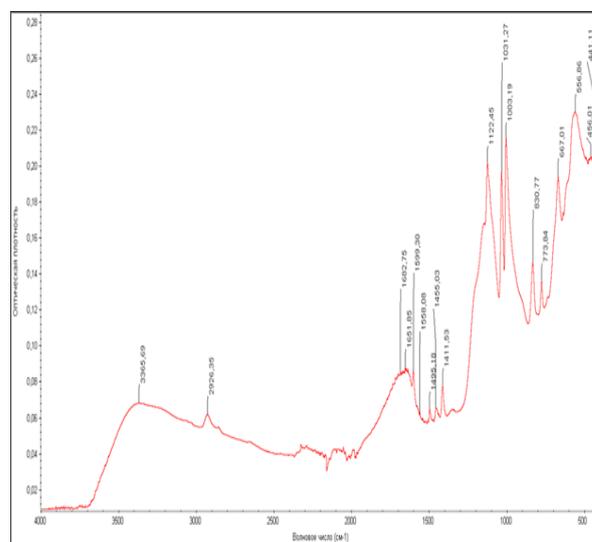
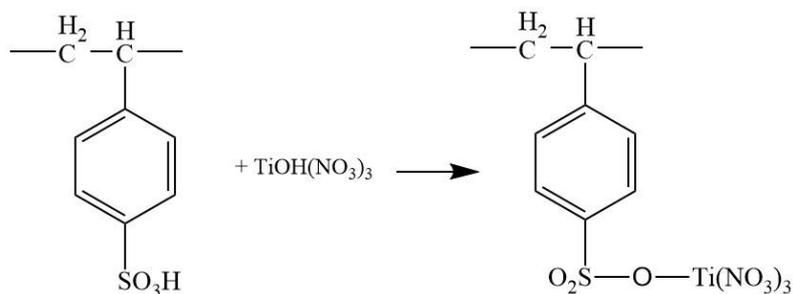


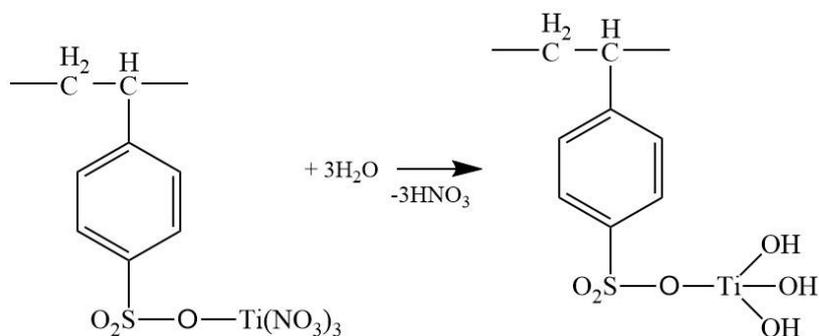
Рисунок 4. ИК спектр стандартного катионита КУ-2-8

Таким образом, по изменениям в ИК-спектре подтверждено, что в результате модификации диоксида титана в катионит в азотнокислой среде получен новый сорбент, способный эффективно адсорбировать и отделять ионы тяжелых металлов из водных растворов.

Полученные экспериментальные данные элементного анализа сочетанием ИК-спектроскопией позволили нам предположить механизм химических реакций во время модификации сорбента и структуру нового сорбента. Катионит взаимодействует с солями титана (IV) в растворе 20%-ной азотной кислоты образуя побочную продукцию.



Затем гидролизуется при температуре 327-337 К, до избавления от нитратных групп. Водная обработка сопровождается депротонированием нитратных групп и их частичным замещением на ионы гидроксила:



Полученное вещество концентрировали, получая гидратированную твердую фазу, состоящую из гидроксотитана $\text{Ti}(\text{OH})_3$. Большое количество функциональных групп в катионите свидетельствует о высоком значении его сорбционной емкости. Знание констант диссоциации ионов с функциональной группой позволяет проводить ионизацию сорбентов катионами натрия, кальция, магния, меди и других в определенном диапазоне рН. Также результаты исследований позволяют определить количество ионогенных групп в ионите (рис.4).

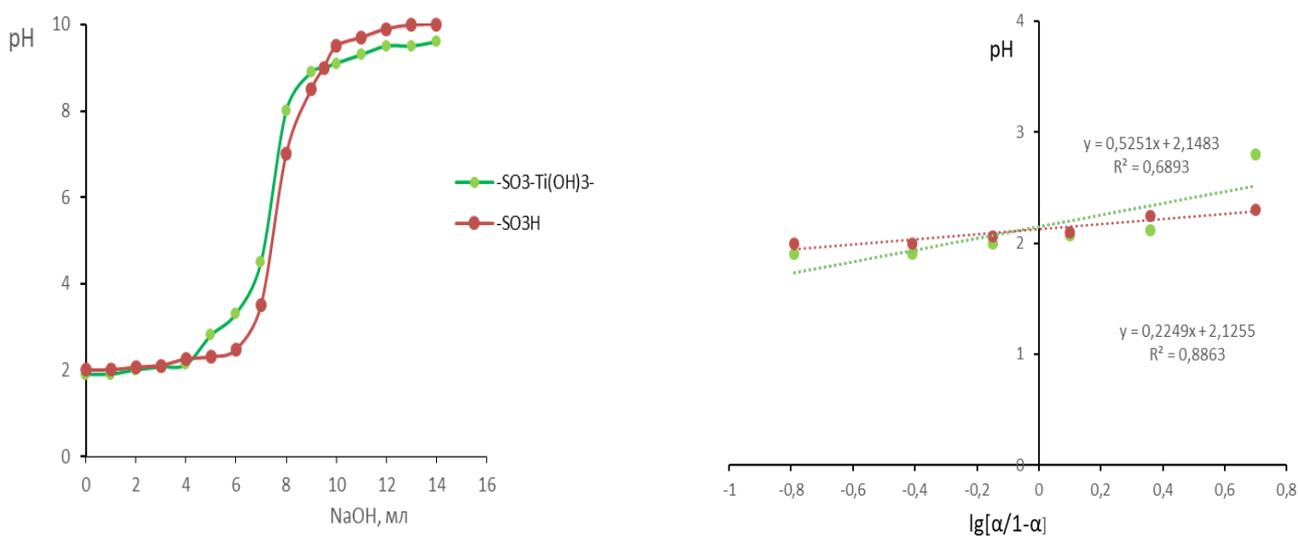


Рисунок 4. Кривые потенциметрического титрования ионообменных полимеров методом ряд навесок: модифицированный (зеленый) и стандартный катионит КУ-2-8 (красный)

В результате потенциметрического титрования видно, что полученные кривые в полях координат не имеют изменений функциональных групп стандартного катионита с модифицированным катионитом и имеют сильноокислотные сульфо- SO_3H -группы. Кроме того, введенные в результате

химической модификации функциональные группы - $\text{Ti}(\text{OH})_3$ не мешают сульфогруппам и сохраняют нейтральную реакционную среду. Это свидетельствует о неравномерном распределении введенных групп $-\text{Ti}(\text{OH})_3$ по катиониту и его устойчивости к щелочным и кислым средам.

На основании полученных результатов были найдены значения констант ионизации КУ-2-8, т.е. степени нейтрализации ионогенных групп при разных значениях. Как показали расчеты, экспериментальные кривые с высокими коэффициентами корреляции линеаризуется в координатах уравнения Гендерсона-Гессельбаха, в соответствии с которыми рассчитаны значения pK_a . Установленное графическим методом значение pK_a для КУ-2-8 2,21, для модифицированного ионита сульфогруппу ($-\text{SO}_3\text{H}$) 2,27 (pK_1). Значения (pK_a), полученные в 0,1 н растворе NaCl, характерны для сильнокислотных ионитов (сульфо).

С целью исследования структуры ионообменного полимера с новой функциональной группой, образованной путем химической модификации на основе квантово-химических теорий использованы программные пакеты Avagadro 1.2.0., GaussView 6.0.16 и HyperChem.

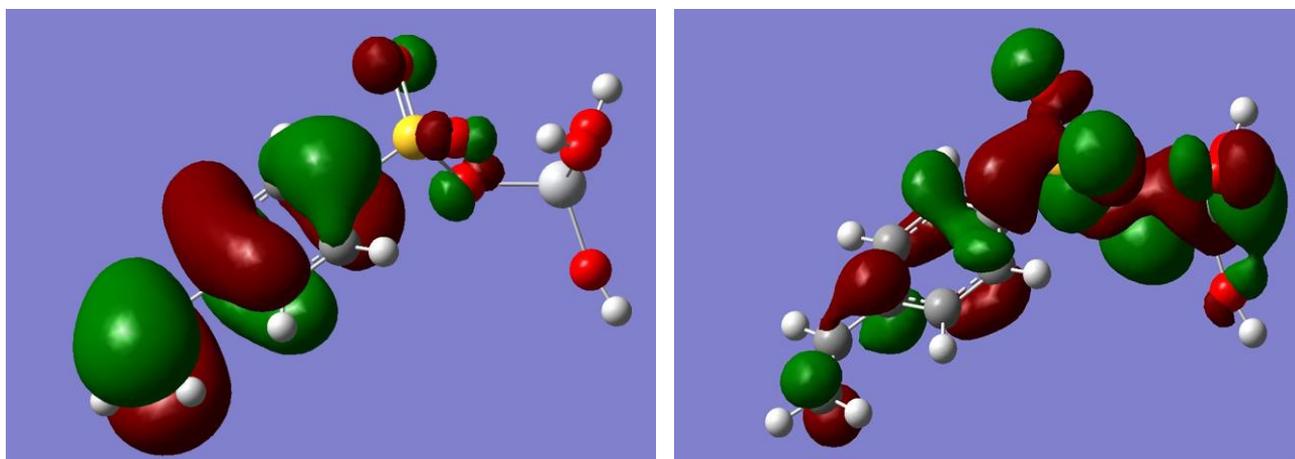


Рисунок 5. Структура в областях НУМО (слева) и LUMO (справа)

Распределение электронов на высокозанятой молекулярной орбитали (НУМО) показало, что донорная часть молекулы в основном соответствует области, где находится стирольный мономер (рис. 5). Тот факт, что акцепторная часть молекулы (LUMO) совпадает с частью, связанной с сульфониальной кислотой, свидетельствует о том, что другая титан-гидроксогруппа связана через атом кислорода сульфогрупп. Это еще раз подтвердило правильность теоретического химического механизма.

Одним из важнейших физико-химических параметров ионообменных полимеров является влажность. Водоудерживающая способность представляет собой количество воды, удерживаемой внутри и на поверхности полностью отвержденной и высушенной ионообменной смолы, выраженное в процентах (%) от сырого веса. Влажность модифицированного ионита растворенный оксида титана(IV) в 20%-ной кислотой HNO_3 , при высушивании 100 г ионита в

сушильном шкафу при 105°C имеет показатель 49,94%. Изучено, что оксид титана(IV), модифицированный 20% кислотами HCl и H₂SO₄, относительно меньше, т.е. 48,54% и 47,25% соответственно. Учитывая, что матрица катионита КУ-2-8 представляет собой полимер на основе дивинилбензола и стирола, связи –SO₃-Ti(OH)₃, присутствующие в виде функциональных групп после модификации, выполняют функцию обмена с ионами: чем выше удельный объем, т. е. индекс водопереноса, тем выше раствор и тем лучше протекает процесс ионного обмена на твердофазной поверхности ионита. Основная причина этого объясняется легким электролизом функциональных групп во влажном состоянии ионита.

Таблица 1

Физико-химические свойства модифицированного ионита КУ-2-8-Ti(OH)₃

№	Наименование показателя	Единица измерения	Полученные результаты	
			КУ-2-8	КУ-2-8-Ti(OH) ₃
1	Влажность	%	48,0-58,0	49,94-60,83
2	Удельный объем	см ³ /г	2,8	2,7
По раствору 0,1н CaCl ₂ :				
3	Статическая обменная емкость (СОЕ)	мг-экв/г	1,8	2,31-3,6
4	Динамическая обменная емкость (ДОЕ)	моль/дм ³	0,034	0,0528

При изучении сорбционных свойств модифицированного катионита КУ-2-8-Ti(OH)₃ статическая обменная емкость установлена в пределах 2,31-3,6 мг-экв/г. В динамических условиях обменная емкость составила 0,0528 моль/дм³. Из литературы известно, что экспериментальное получение такого результата зависит от скорости переноса раствора из слоя сорбента. Изменение динамической обменной емкости (ДОЕ) по кальцию определяли по мере увеличения объемной скорости модельного раствора от 2 до 30 см³/(см² · мин). На основании опытов доказано, что статическая обменная емкость составляет 2 мг кальция на 114,8 г сорбента при увеличении скорости подачи раствора в 1,5 раза.

Стандартный КУ-2-8 и модифицированные ионообменные полимеры были подвергнуты термическому анализу для изучения их термостойкости. Для этого использовалось производное оборудование. Исследования проводились на двух типах катионитов: а) катионит, содержащий функциональную группу –SO₃H, сополимер, полученный на основе стирола и ДВБ; б) сополимер на основе стирола и ДВБ, модифицированный функциональной группой – SO₃-Ti(OH)₃, сополимер (рис. 6).

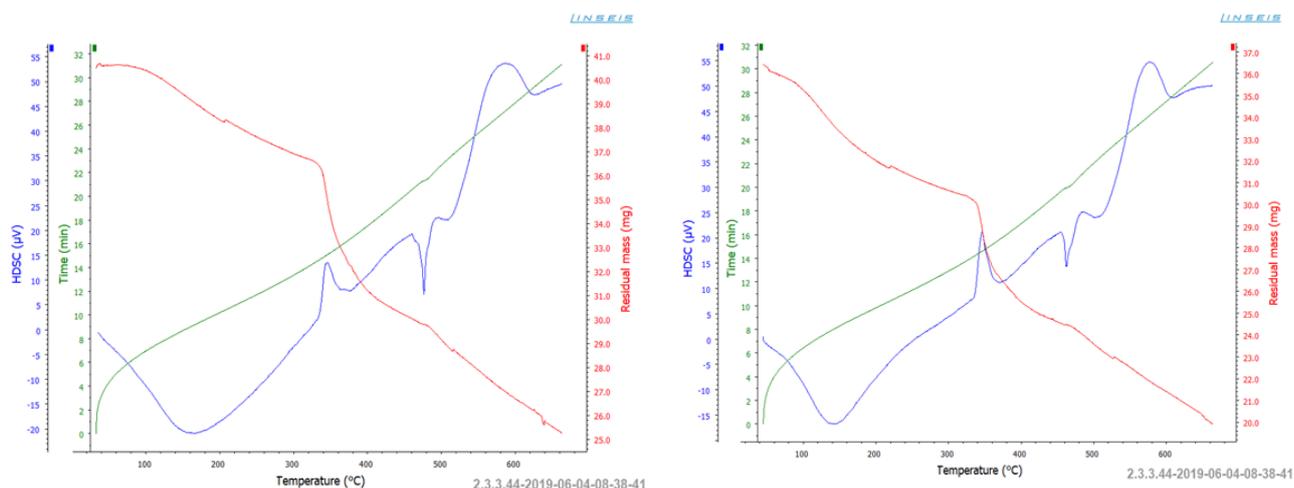


Рисунок 6. Результаты термического анализа модифицированного катионита (слева) и стандартного катионита (справа): уменьшение массы (мг) в зависимости от времени (мин) и температуры (оС)

В стандартном образце катионита КУ-2-8 эндоэффект наблюдался от 45 до 150 °С. Экзоэффект наблюдался от 150°С до 346°С. Если мы проверим массу, от начальной температуры до 346 °С потеря массы уменьшалась с той же скоростью. От 346 °С до конца процесса масса резко уменьшалась. Локальный эндоэффект возникал от 455°С до 462°С. Резкий экзоэффект наблюдался от 462°С до 574°С. Масса образца за время испытаний уменьшилась на 45%. В модифицированном катионите эндоэффект равномерно наблюдался от 36 °С до 160 °С. Экзоэффект наблюдался от 160 °С до 344 °С. Если мы проверим массу, от начальной температуры до 344 °С потеря массы уменьшалась с той же скоростью. От 344 °С до конца процесса масса резко уменьшалась. Локальный эндоэффект возникал от 461°С до 476°С. Резкий экзоэффект наблюдался от 476°С до 580°С. Масса образца за время испытаний уменьшилась на 38%.

Четвертая глава диссертации озаглавлена «Создание технологии модификации ионообменных полимеров и эффективное использование в опреснении воды», и разработана технология получения модифицированного ионообменного полимера. Рассчитан материальный баланс сырья и определена экономическая эффективность (рис. 7).

Необходимое количество чистого оксида титана (IV) измеряют на специальных измерителях (4). Концентрированная кислота HNO_3 в ёмкость (1) направляется в специальную емкость смешения (5) через измерители-дозаторы (4) и оксид титана(IV) с помощью бак (2) и направляется в реактор (6). Стандартный ионообменный полимер КУ-2-8 вводят в реактор (6) через емкость (3). После полной химической модификации в течение 1,5-2 часов при температуре 50-60°С при постоянном перемешивании его очищают и отделяют от непрореагировавших и низкомолекулярных соединений в карусельном фильтре (7) с помощью насосов. Затем промывают в карусельном фильтре в дистиллированной воде до нейтральной реакции (рН среды контролируют с помощью датчиков) и подается через шнек (8) в сушильный

аппарат (9). Сушится до влажности 50-60% в специальной сушилке (для лучшего контакта воздух подается с противоположной стороны). Готовые гранулы ионообменного полимера направляются на элеваторы (10) для упаковки, а расфасованный готовый продукт дорабатывается отправкой на склады (11). В разработанной технологической схеме химически загрязненные воды могут собираться в осветлителях, очищаться и повторно использоваться в технологическом процессе. Также при производстве ионообменного полимера, модифицированного по данной схеме, не происходит выброса токсичных газопылевых выбросов в атмосферу. Все технологические процессы осуществляются в закрытых реакторах и резервуарах.

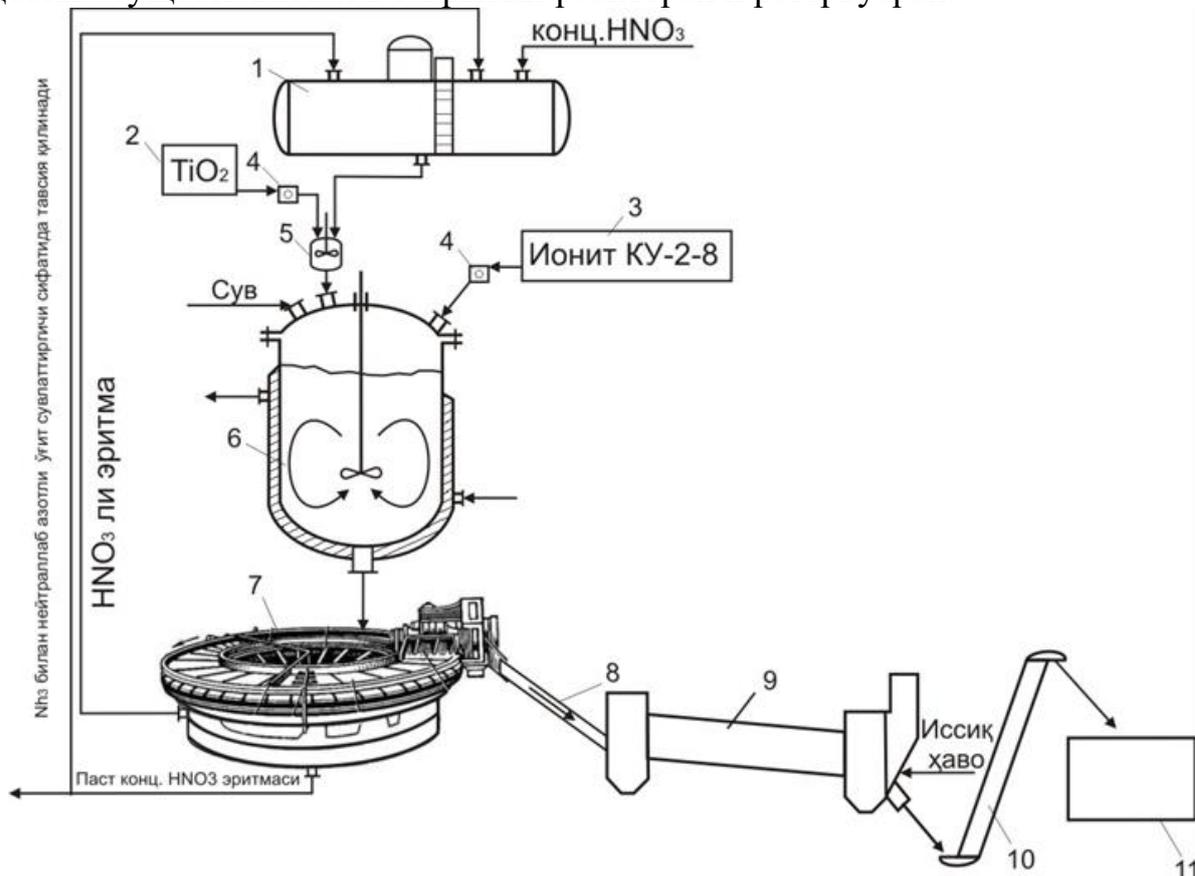


Рисунок 7. Принципиальная технологическая схема получения модифицированного ионообменного полимера: 1-емкость для азотной кислоты; 2-емкость для оксида титана; 3-контейнер для ионита КУ-2-8; 4-дозаторы; 5-смеситель; 6-реактор; 7-карусельный фильтр; 8- шнек; 9- барабанная сушилка; 10-элеватор; 11-склад готовой продукции.

На Алмалыкском горно-металлургическом комбинате (АГМК) фильтры умягчения воды устанавливаются вплотную к очищаемому котлу в зависимости от исходного состава воды для приготовления горячей воды и насыщенного пара. В водопроводной котельной предприятия работают 3 водогрейных котла, 5 паровых котлов и 3 турбогенератора. Состав воды показан в таблице 2 ниже, где показаны результаты после умягчения стандартным и модифицированным катионитом КУ-2-8- $Ti(OH)_3$.

Результаты химического анализа

№	Ингредиенты	Уз гос.г 950:2011 mg/l	Проба №1	
			После умягчения стандартным катионитом КУ-2-8	После умягчения стандартным катионитом КУ-2-8
1	Калий	не регл-ся	59,3	59,2
2	Натрий	не регл-ся	120,0	110,0
3	Аммоний	не регл-ся	н/о	-
4	Кальций	не регл-ся	98,0	97,0
5	Магний	не регл-ся	7,58	7,48
6	Железо	0,3	н/о	-
7	Хлориды	250 (350)	42,6	-
8	Сульфаты	400 (500)	138,74	-
9	Нитриты	3,0	0,047	-
10	Нитраты	45,0	5,91	-
11	Гидрокарбонаты	не регл-ся	219,6	-
12	pH	6-9	7,35	7,15
13	КБКЭ	не регл-ся	12	634
14	Сухой остаток	1000 (1500)	244	180-190
15	Взвешенные частицы	не регл-ся	4	5,21
16	Общая жесткость	7(10) mg ekv/l	(8,70) 5,51	-
	Постоянный	не регл-ся	2,68	0,0181
	Временно	не регл-ся	(6,02) 2,83	0,0029
17	Медь	1,0	н/о	0,155
18	Цинк	3,0	0,0281	0,0038
19	Свинец	0,03	0,0049	-
20	Молибден	0,25	0,255	0,0034
21	Мышьяк	0,05	0,0058	0,0042
22	Нефтепродукты	0,1	-	0,0061
23	Кадмий	0,001	0,0054	0,0011
24	Марганец	0,1	0,0062	59,2
25	Хром	0,05	0,0071	110,0
26	Алюминий	0,2 (0,5)	0,0112	59,2

При использовании в процессе умягчения воды стандартного катионита КУ-2-8 ионы кальция и натрия поглощаются катионитным слоем, и умягченная вода соответствует качеству котловой воды. Как видно из приведенной таблицы, после контакта испытуемой воды с модифицированным ионитом содержащиеся в воде ионы меди, кальция, магния и железа в определенной степени поглощались, а остатки хлора и кислоты не поглощались.

Также установлено, что катионит КУ-2-8 насыщается ионами кальция и магния при многократном использовании. В результате для полной регенерации требовался 10% раствор с серной кислотой, 20% раствор с азотной кислотой и соляная кислота. Вода, умягченная модифицированным катионитом КУ-2-8- $Ti(OH)_3$, имела более высокую эффективность очистки от ионов кальция и магния. Кроме того, было обнаружено, что ионы цветных

металлов кобальта, цинка, марганца и т. д. также поглощались и их количество сводилось к минимуму.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован новый ионообменный полимер с функциональной группы КУ-2-8-SO₃-Ti(OH)₃ с использованием солей титана(IV) путем химической модификации стандартного ионообменного полимера КУ-2-8 в дополнение к функциональной группе -SO₃H;

2. Изучены температура реакции модификации, оптимальное соотношение исходных материалов, природа и количество модифицирующего агента, влияющие на процесс модификации, а также влияния других факторов и созданы оптимальные условия для проведения химической модификации;

3. Проведены испытания кислот HCl, H₂SO₄, HNO₃ с концентрацией 5%, 10%, 20%, 30%, в которых хорошо растворяется оксид титана(IV), а также изучено влияние температуры, времени и природы растворителя на процесс полимераналогичных превращений;

4. Изучены функциональные группы и микроструктура стандартного КУ-2-8 и модифицированного нового ионообменного полимера КУ-2-8-SO₃-Ti(OH)₃ методами ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии (СЭМ), элементного анализа и потенциометрического титрования;

5. Установлены условия предела сорбции ионов меди(II), кальция(II), магния(II) в статических и динамических условиях в Н-форме стандартном КУ-2-8 и модифицированном ионообменном полимере;

6. Определено наличие введенной функциональной группы -Ti(OH)₃ методом потенциометрического титрования и рассчитаны константы диссоциации ионогенных групп по уравнению Гендерсона-Гессельбаха;

7. Разработана технологическая схема получения модифицированного ионообменного полимера и проведены опытно-промышленные испытания.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING
SCIENTIFIC DEGREES DSc.03.30.2019.T.04.01 AT
TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

**TASHKENT STATE TECHNICAL UNIVERSITY NAMED AFTER
I.KARIMOV**

KUCHKAROVA NOILA

**TECHNOLOGY FOR OBTAINING MODIFIED ION-EXCHANGE
POLYMERS AND THEIR APPLICATION**

02.00.14 - Technology of organic substances and materials based on them

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

Tashkent – 2023

The theme of dissertation of doctor of philosophy (PhD) on the technical sciences was registered at the Supreme Attestation Commission at the Republic of Uzbekistan under number B2022.4.PhD/T2804

The dissertation has been carried out at the Tashkent chemical-technological institute.

The abstract of dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (abstract)) on the Scientific Council website www.tkti.uz and on the website of «ZiyoNet» information and educational portal www.ziyo.net

Scientific advisor: **Turabdzhanov Sadritdin Maxamatdinovich**
Doctor of Technical Sciences, professor

Official opponents: **Adilov Ravshan Irkinovich**
Doctor of Technical Sciences, professor

Abdusalipova Nellya Mudarisovna
Doctor of Technical Sciences, docent

Leading organization: **Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan**

The defense will take place on «___» «___» 2023 at «___» o'clock at the meeting of the Scientific Council DSc.03.30.2019.T.04.01 at the Tashkent chemical-technological institute (Address: 100011, Uzbekistan. Tashkent. A.Navoi street. 32. Phone: (+998 71) 244-79-21; fax: (+998 71) 244-79-17; E-mail: tkti_info@edu.uz.)

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre (IRC) of the Tashkent Chemical-Technological Institute under №___ (Address: A. Navoi st. 32 Tashkent 100011, Administrative Building of the Tashkent Chemical Technological Institute Phone.: (+998 71) 244-79-21).

The abstract of the dissertation has been distributed on «___» _____ 2023y.

Protocol at the register №___ dated «___» _____ 2023y.

G.Rakhmonberdiev
Chairman of the scientific council
awarding scientific degrees,
doctor of technical sciences, professor

X.I.Kadirov
Scientific secretary of the scientific
council awarding scientific degrees doctor of
technical sciences, professor

A.Ikramov
Chairman of the scientific seminar at scientific council on
awarding of scientific degrees, doctor of technical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The purpose of the research is to chemically modify the standard CU-2-8 industrial ion exchange polymer by adding titanium (IV) salt, create a technology for obtaining CU-2-8-Ti(OH)₃ ion exchanger, and use it in water treatment departments.

The objects of the research were ion exchange polymers containing sulfo-, amino-, phospho- functional groups and chlorine, standard CU-2-8 ion exchange polymer and its chemical modification product, water treatment departments were taken as the object of the research.

The scientific novelty of the dissertational research is:

new functional groups CU-2-8-Ti(OH)₃ were added to the standard ion-exchange polymer CU-2-8 by chemical modification with TiO₂ salts of the acid at a concentration of 5%, 10%, 20%, 30% HCl, HNO₃, H₂SO₄;

the ionization constants, ion exchange capacities under dynamic and static conditions, as well as physicochemical parameters of the functional groups – Ti(OH)₃ included in the modified ion exchange polymer were studied;

the microstructure of the modified ion-exchange polymer CU-2-8-Ti(OH)₃ was determined from the data of IR-spectroscopy, elemental analysis, and scanning electron microscope (SEM);

conducting research on thermal and mechanical strength of modified ion exchange polymer, it was proved that the energy of chemical bonds in functional groups is 225,94 kDj/mol at the temperature of 476 °C.

it is proved that the mechanism of sorption of copper(II) ions by a modified ion-exchange polymer forms an octahedral configuration - Cu(H₂O)₂⁺⁶ based on coordination bonds;

the technology of obtaining modified ion exchangeable polymers was developed and pilot-industrial studies were conducted on water desalination and sorption properties research in water treatment departments of industrial enterprises.

Implementation of the research results. Based on the results of scientific research on the chemical modification of the standard CU-2-8 industrial ion exchange polymer by adding titanium (IV) salt, the creation of the technology for obtaining the CU-2-8-Ti(OH)₃ ionite, and its use in water treatment departments:

The production technology of a new type of ion-exchange polymer with -Ti(OH)₃ groups, which selectively sorbs rare and non-ferrous metal ions, has been put into practice at “Almalik Mine-Metallurgical Combine” JSC (Reference number 01-23/61-0083 dated March 16, 2023 of “Almalik Mining-Metallurgical Combine” JSC). As a result, it was possible to produce a new modified CU-2-8-Ti(OH)₃ ion exchange polymer with sorption properties of copper, zinc, and iron ions in water;

water softening technology with CU-2-8-Ti(OH)₃ chemically modified by adding titanium (IV) salts to the standard CU-2-8 ion exchange polymer to the production process in the “Water Preparation” department of JSC “Almalik Mine-

Metallurgical Combine” introduced (Reference number 01-23/61-0083 dated March 16, 2023 of JSC Almalyk mining-metallurgical combine). As a result, it made it possible to reduce the total hardness of salt water to 0,1-0,15 mg-eq/g, alkalinity to 4,6-4,8 mg/dm³, dry residue amount to 180-190 mg/dm³, and desalination;

The structure and volume of the thesis. The dissertation work consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a bibliography and annexes. The volume of the thesis is 118 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLICATIONS

I бўлим (I часть; I part)

1. Кучкарова Н.Х., Турабжанов С.М. Изучение термической устойчивости модифицированного катионита КУ-2-8 солями TiO_2 // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2022. 11(104). <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14526> (02.00.00 №1).

2. Кучкарова Н., Турабджанов С. Титан (IV) оксиди билан модификацияланган КУ-2-8 катионитининг сорбцион хоссаларини тадқиқ қилиш // Kompozitsion materiallar ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnal, 2022. - №3.- Б.232-235. (02.00.00 №4).

3. Кучкарова Н.Х., Турабжанов С.М., Яковенко А.Д., Рахимова Л.С. Модификация катионита КУ-2-8 растворами титана (IV) //Кимё ва кимёвий технологияси, 2022. - №3. - Б.32-36. doi: 10.34920/cse202235 (02.00.00 №3).

4. Kuchkarova N., Turabdjanov S., Qodirov O. Modifikatsiyalangan KU-2-8 kationitining kislota-asos va sorbsion xossalarini tadqiq etish // O‘zMU xabarlari, 2023. – 3/1.-В.382-385 (02.00.00 №12).

II бўлим (II часть; II part)

5. Kuchkarova N.X. Энергосберегающий метод//Scientific progress vol.2 Issue 2. 2021.С.

6. Кучкарова Н.Х. Модификацияланган КУ-2-8 катионитининг ИҚ-спектроскопик тадқиқи // Республиканская научно-техническая конференция: -Ташкент, 2022. –Б. 184-185.

7. Кучкарова Н.Х., Турабджанов С.М., ЯковенкоА.Д. Исследование морфологии модифицированного ионообменного полимера КУ-2-8 // Узбекско-Казахский Симпозиум Современные проблемы науки о полимерах, Ташкент, 2022 –Б. 78-79.

8. Кучкарова Н.Х., Турабджанов С.М. Модификацияланган ку-2-8 катионитининг потенциометрик титрлаш эгрилари тахлили //Халқаро миқийсдаги илмий ва илмий-техник анжуман:-Тошкент, 2023 –Б.32-33.

9. Kuchkarova N.X. Sog‘lom avlod va ekologik ta’lim-tarbiya muammolari// Ekologiya va bugungi kun ta’limidagi ekologik muammolar: Respublika ilmiy amaliy anjumani materiallari to‘plami. –Toshkent, 2017.-В 38-41

10. Kuchkarova N.X., Kuralova M. Iqlim o‘zgarishi va atmosferaning ifloslanishini insoniyatga ta’siri// Fan va ishlab chiqarish rivojlanishida iqtidorli yoshlarning o‘rni: Oliy ta’lim muassasasi miqyosidagi ilmiy –amaliy anjumani. - Olmaliq 2017. –В. 113-115

11. Kuchkarova N.X., Xamidullaev O. Suv havzalarining ifloslanishi va uni tozalash imkoniyatlari//Fan va ishlab chikarish rivojlanishida iqtidorli yoshlarning

oʻrni: Oliy taʼlim muassasasi miqyosidagi ilmiy –amaliy anjumani. -Olmaliq 2017. –B. 109-110

12. Kuchkarova N.X., Ikromova.M.E., Jumaev.M.N. Suvning xayotdagi va jamiyatdagi ahamiyati // Xalkaro ilmiy amaliy anjumani. –Jizzax, 2018. –B. 298-300.

13. Kuchkarova N.X., Mirjamolova M. Sanoat oqova suvlarini tozalash va ularni qayta ishlash usullari // Iqtidorli yoshlar yurt kelajagi -Toshkent davlat texnika universiteti Olmaliq filiali, 2018. –B. 107-109.

14. Kuchkarova N.X., Joniqulova D. Urbanizatsiya natijasida ekologik oʻzgarishlar // Iqtidorli yoshlar yurt kelajagi. -Toshkent davlat texnika universiteti Olmaliq filiali, 2018.-B.181-183.

15. Kuchkarova N.X., Tursunboeva F. Bezotxodnaya texnologiya // Iqtidorli yoshlar yurt kelajagi -Toshkent davlat texnika universiteti Olmaliq filiali, 2018. - B.188-190.

16. Yazdanov, J., Kuchkarova, N., Shokhakimova, A., Otakuzieva, V., Turabzhanov, S., Rakhimova, L. S., & Karshiev, B. (2022). Synthesis of amphoteric ion exchanger with macroporosity structure. *Ann. For. Res*, 65(1), 6972-6979. ISSN: 18448135, 20652445.

17. Adilov T.T, Fidaev J.T, Khunarov A.M, Kuchkarova N.X. Use Of Natural-Territorial Resources In Solving Environmental Problems //The American Journal of Engineering and Technology, 2020.

18. Adilov T.T, Fidaev J.T, Khunarov A.M, Kuchkarova N.X. Air pollution and its consequences for human health // *Academic research in educational sciences* 2.2 (2021): 213-216.

19. Adilov, T. T., Sarikulov, M. K., Riskulov, H. A., & Kh, N. (2021). Kuchkarova To Study the Problem of Drinking Water Shortage and Public Health // *IJIAET International Journal of Innovative Analyses and Emerging Technology* | e-ISSN: 2792-4025. <http://openaccessjournals.eu> | Volume: 1 Issue: 5 in October-2021 ISSN 2792-4025. 192-196.

Автореферат “Кимё ва кимёвий технология” журнали таҳририятида тахрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлари ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи: 3. Адади 100. Буюртма № 49/21.

Гувоҳнома № 10-3719
«Тошкент кимё технология институти» босмаҳонасида чоп этилган.
Босмаҳона манзили: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй

