

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ФАН  
ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ 14.07.2016 К. 01.02  
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ  
БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**БЕКЧАНОВ ДАВРОНБЕК ЖУМАЗАРОВИЧ**

**ПОЛИВИНИЛХЛОРИД АСОСИДА АЗОТ ВА ФОСФОР ТУТГАН  
ИОНИТЛАР ОЛИНИШИ ВА ФИЗИК – КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

**02.00.04 - Физик кимё**

**02.00.06 - Юқоримолекуляр бирикмалар  
(кимё фанлари)**

**ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2016 йил**

**Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата докторской диссертации**  
**Content of the abstract of doctoral dissertation**

Бекчанов Давронбек Жумазарович Поливинилхлорид асосида азот ва фосфор тутган ионитлар олиниши ва физик - кимёвий хоссалари.....	3
Бекчанов Давронбек Жумазарович Получение и физико-химические свойства и азот и фосфорсодержащих ионитов на основе поливинилхлорида.....	27
Bekchanov Davron Obtaining and physical-chemical properties of nitrogen -and phosphorus containing Ionites on the base of polyvinylchloride.....	51
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	71

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ФАН  
ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ 14.07.2016 К. 01.02  
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ  
БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**БЕКЧАНОВ ДАВРОНБЕК ЖУМАЗАРОВИЧ**

**ПОЛИВИНИЛХЛОРИД АСОСИДА АЗОТ ВА ФОСФОР ТУТГАН  
ИОНИТЛАР ОЛИНИШИ ВА ФИЗИК – КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

**02.00.04 - Физик кимё**

**02.00.06 - Юқоримолекуляр бирикмалар  
(кимё фанлари)**

**ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2016 йил**

Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида 28.04.2016/В2016.2.К85 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Докторлик диссертациясининг тўлиқ матни Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги Фан доктори илмий даражасини берувчи 14.07.2016. К.01.02 рақамли илмий кенгаш веб-саҳифасида ik-kimyo.nuu.uz манзилига жойлаштирилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) веб-саҳифада ik-kimyo.nuu.uz манзилига ҳамда «ZiyoNET» ахборот-таълим портали www.ziyo.net.uz манзилига жойлаштирилган.

**Илмий  
маслаҳатчи:**

**Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Расмий  
оппонентлар:**

**Шарипов Хасан Турапович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Раҳманбердиев Гаппар**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Рўзимуратов Олим Нарбекович**  
кимё фанлари доктори

**Етакчи ташкилот:**

Тошкент тўқимачилик ва енгил саноати  
институту

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги 14.07.2016. К.01.02 рақамли Илмий кенгаш асосидаги бир марталик Илмий кенгашнинг «\_\_\_\_\_»\_\_\_\_\_2016 йил соат\_\_\_\_\_ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (99871)227-12-24, факс: (99824) 246-53-21; 246-02-24. E-mail: chem0102@mail.ru).

Докторлик диссертацияси билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин ( \_\_\_\_\_ рақами билан рўйхатга олинган). Манзил:100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (99871) 246-67-71.

Диссертация автореферати 2016 йил «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ тарқатилди.

(2016 йил «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ даги \_\_\_\_\_ рақамли реестр баённомаси).

**А. С. Рафиков**  
Фан доктори илмий даражасини берувчи бир марталик илмий кенгаш раиси к.ф.д., профессор

**Д. А. Гафурова**  
Фан доктори илмий даражасини берувчи бир марталик илмий кенгаш котиби к.ф.д.

**Х. Т. Шарипов**  
Фан доктори илмий даражасини берувчи бир марталик илмий кенгаш ҳузуридаги илмий семинар раиси к.ф.д., профессор

## КИРИШ (Докторлик диссертацияси аннотацияси)

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Бугунги кунда жаҳонда иқтисодиёт тармоқлари, айниқса, кимё, енгил, қурилиш ва энергия саноатларининг жадал ривожланиши ҳисобига экологик муаммоларни келиб чиқиши, иқлим ўзгариши вужудга келиши сабабларини ҳал этишда, рақобатбардош маҳсулотларни ишлаб чиқаришда замонавий технологияларни қўллаш тобора долзарб масалага айланиб бормоқда. Бу, айниқса, табиий сувларни саноат миқёсида тузсизлантиришда, технологик эритмалардан қимматбаҳо ва рангли металлларни ажратиш олишда, оқова сувларини замонавий, жумладан, ионалмашиш технологияларни қўллаган ҳолда захарли компонентлардан тозалашда яққол намоён бўлмоқда. «Сўнгги йиллар давомида ионитлар қўлланадиган технологияларга бўлган эҳтиёж тобора ортиб бормоқда, ушбу технологиялар ёрдамида сувни тозалаш учун зарур бўлган жами воситаларнинг салмоғли улушини ионитлар ташкил этади»<sup>1</sup>.

Мустақиликнинг дастлабки кунларидан бошлаб мамлакатимизда саноат тармоқларини ривожланишига катта имкониятлар яратилиб, бунинг негизида юртимизда замонавий талабларга жавоб берадиган чиқиндисиз технологияли, импорт ўрнини босувчи, рақобатбардош ва экологик тоза маҳсулотлар ишлаб чиқарувчи технологияларни ўзида мужассам этган янги корхоналар ташкил топмоқда. Жумладан, маҳаллий хом ашёлардан полимерларни ишлаб чиқарувчи «Шўртан Газ Кимё» ва «Устюрт Газ Кимё» комплекслари ва «Навоийазот» АЖ негизида 2017 йилда ишга туширилиши кутилаётган Марказий Осиёда ягона бўлган йилига 100 минг тонна поливинилхлорид (ПВХ) ишлаб чиқариш кучига эга йирик корхоналарни мисол қилиб келтириш мумкин. Бу эса ўз навбатида кимё саноатини диверсификация қилишга имкон беради, яъни саноатда олинаётган бу полимерларни турли хил усуллар билан модификациялаб, комплекс хоссали материаллар олиш тармоқларини кенгайтиришга шароит яратади.

Жаҳон миқёсида саноат тармоқлари кенгайиб ва ривожланиб борган сари ионалмаштирувчи сорбентларга бўлган талаб тобора ортиб бораверади, айниқса, комплекс хоссага эга бўлган сорбентларни синтез қилиш юзасидан мақсадли тадқиқотларни амалга ошириш долзарб масалалардан бири бўлиб, бу борада, жумладан, қуйидагиларга алоҳида эътибор қаратилмоқда: маҳаллий хомашёлар асосида комплекс хоссага эга бўлган таркибида ҳам кислотали, ҳам асосли гуруҳларини тутувчи ионалмашинувчи материаллар олиш, қимматбаҳо, рангли ва ноёб метал ионларига нисбатан селективлигини аниқлаш, оқова сувларни тирик организмларга салбий таъсир қилувчи захарли ва оғир металл ионларидан тозалаш.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2008 йил 15 июлдаги ПҚ-916-сон «Инновацион лойиҳалар ва технологияларни ишлаб чиқаришга татбиқ этишни рағбатлантириш борасидаги қўшимча чора-тадбирлар» ҳамда

---

<sup>1</sup> Inamuddin Dr., Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology. Theory and Materials. Springer Dordrecht Heidelberg: New York London. - 2012, - Vol. I. - 560 p.

2009 йил 11 март ПҚ-1071-сон «Кимё саноати корхоналари қурилишини жадаллаштириш ва янги турдаги кимё маҳсулотлари ишлаб чиқаришни ўзлаштириш бўйича чора-тадбирлар дастури» тўғрисидаги ҳамда 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 боғлиқлиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. “Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар” устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи.**  
<sup>2</sup>Ионит ва поликомплексонлар олишга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, Université Européenne de Bretagne (Франция); Centre for Environmental Risk Assessment and Remediation, University of South Australia (Австралия); Queen’s University Kingston, Ontario (Канада); Texas Technical University (АҚШ); Department of Environmental Sciences University of Virginia (АҚШ); University of Bucharest (Руминия); Engineering & Technology Aligarh Muslim University (Ҳиндистон); Hunter College of the City University of New York (АҚШ); University of Wisconsin - Green Bay, Madison (АҚШ); Institut für Institut (Германия); University of Florida, Gainesville, Florida (АҚШ); Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-University of Technology, Sydney (Австралия); Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm (Швеция); Alborz University of Medical Sciences (Эрон), Ўзбекистон миллий университетидан олиб борилмоқда.

Ионалмашинувчи материалларнинг таркибида турли хоссага эга бўлган гуруҳларни тутувчи ионитлар олиниши ҳамда уларнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлашга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: таркибида ҳам кислота ҳам асос хоссали гуруҳларини тутувчи ионалмашинувчи материаллар олинган ва уларнинг баъзи бир ионларга нисбатан селективлиги аниқланган (University of Florida, АҚШ; University of Bucharest, Руминия; Department of Environmental Sciences University of Virginia, АҚШ; Engineering & Technology Aligarh Muslim University, Ҳиндистон;); мунчоқсимон комплекс ҳосил қилувчи сорбентларни қимматбаҳо, рангли ва ноёб метал ионларига нисбатан селективлиги аниқланган (Hunter College of the City University of New York; АҚШ; University of Bucharest, Руминия; Queen’s University Kingston, Канада); экологияда оқова сувларни тирик организмларга салбий таъсир қилувчи захарли ва оғир метал ионларидан тозалашда ишлатилган (University of Wisconsin - Green Bay, АҚШ; Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Швеция; University of Technology, Сидней).

---

<sup>2</sup> Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи [www.dissercat.com](http://www.dissercat.com), <http://www.fundamental-research.ru> Inamuddin Dr., Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology II Applications. Springer Dordrecht Heidelberg New York London. - 2012. - Vol. II. - 438 p, ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

Дунёда мунчоқсимон ионалмашинувчи ва комплекс ҳосил қилувчи сорбентларнинг олиниши ва физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш бўйича қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: сорбентларнинг ионларга нисбатан селективлигини ошириш; саноат ва экологик муаммоларни бартараф этишга ёрдам берувчи юқори сорбцион хусусиятли термик ҳамда кимёвий барқарор ионалмашинувчи материалларни олиш; метал ионлари анализи бўйича, экология ва гидрометаллургиядаги технологик муаммоларни ечиш.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Бугунги кунда поливинилхлоридни турли хил кимёвий реагентлар билан модификациялаб бир вақтнинг ўзида ҳам ионалмашинувчи ҳам комплекс ҳосил қилувчи хоссага эга бўлган ионалмашинувчи материаллар олишга катта эътибор қаратиб келинмоқда. Шу жумладан, бир қатор хориж олимлари S. Moulay, K. Hashimoto, S. Suga, Y. Wakayama, A. R. Roudman, R. P. Kusy, G. Martines, I. S. Ahamed, A. K. Ghoniem, A.A. Abdel Hakimлар поливинилхлоридни турли шароитларда модификациялаш ва олинган ионалмашинувчи материалларнинг физик-кимёвий ва сорбцион хоссалари устида кенг қамровли тадқиқотлар олиб борганлар. Юртимизнинг бир қатор йирик олимлари М. А. Аскарров, С. Ш. Рашидова, С. С. Негматов, У. Н. Мусаев, Т. М. Бабаев, А. Т. Джалилов ва уларнинг шогирдлари томонидан поливинилхлоридни ҳар хил шароитларда модификациялаш орқали янги хоссали материаллар олинган.

Лекин поливинилхлорид асосида таркибида азот ва фосфор тутувчи мунчоқсимон сорбентлар олиш жараёни ва олинган сорбентларнинг физик-кимёвий ва сорбцион хоссалари етарлича тадқиқ қилинмаган. Поливинилхлорид асосида бир вақтнинг ўзида метал ионлари билан ҳам ионалмашиниш ҳам комплекс ҳосил қилиб бириктириш хусусиятига эга бўлган янги турдаги сорбентларни олиш, олинган сорбентнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш, саноат учун импорт ўрнини босувчи рақобатбардош янги ионалмашинувчи қатронларни олишга шароит яратади.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ИОТ-7-4-2015 «Анионит олиш технологиясини ўзлаштириш» (2015-2016 йй.), А-7-23 «Маҳаллий сорбентлар ёрдамида мис ионларини оқава сувлардан ажратиш олиш технологияси» (2015-2017 йй.), 62/2012 «Поливинилхлорид асосида анионит олиш» (2012-2015 йй.) ва 45/2010 «ОТМК технологик эритмаси таркибидаги индий ионларини маҳаллий хом ашёлардан олинган ионалмашинувчи материаллар ёрдамида ажратиш технологиясини яратишини ишлаб чиқиш» (2010-2012 йй.) лойиҳалар доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** поливинилхлоридни модификациялаб таркибида азот ва фосфор гуруҳларини тутувчи анионит ва полиамфолитлар олиш ҳамда уларнинг физик-кимёвий ва сорбцион хоссаларини аниқлашдан иборат.

### **Тадқиқотнинг вазифалари:**

мунчоқсимон поливинилхлоридни полиэтиленполиамин билан модификациялаш жараёнига турли омиллар таъсирини тадқиқ қилиш орқали анионит олишнинг мақбул шароитларини аниқлаш;

синтез қилинган анионитни формалин иштирокида фосфит кислота билан модификациялаш жараёни кинетикасини тадқиқ қилиш ва азот ҳамда фосфор тутган полиамфолит олишнинг мақбул шароитини аниқлаш;

сунъий эритмалардан анионит иштирокида  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , галогенларни ва полиамфолит иштирокида  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{In(III)}$  ва ванадил (I) ионларини ютилиш кинетикаси ва термодинамик параметрларини ўзгаришини аниқлаш;

олинган анионитни технологик шароитда дарё сувларини тузсизлантиришда ишлатиш учун татдбиқ қилиш;

синтез қилинган ва саноатда ишлаб чиқариладиган анионитларни қўллаш орқали газларни тозалашда ишлатиладиган метилдиэтанолламинни термик барқарор тузлардан тозалаш;

гидрометаллургия заводларидаги мураккаб технологик эритмалардан  $\text{In(III)}$  ионларини ажратиб олиш;

синтез қилинган анионитни саноат миқёсида ишлаб чиқаришга тавсия этиш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида поливинилхлорид, полиэтиленполиамин, фосфит кислота, анионит, полиамфолит, рангли металлларнинг ионлари, молекуляр йод, катионсизлантирилган сув, технологик эритмалар олинган.

**Тадқиқотнинг предмети** кимёвий модификация, идентификация, физик-кимёвий хоссалар, сорбция, десорбция, жараёнлар кинетикаси ва термодинамикаси.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Тадқиқотлар жараёнида ИҚ-спектроскопик анализ, элемент анализ, дифференциал термик таҳлил, потенциометрия, спектрофотометрия, атом эммисион сорбцион методи каби замонавий физик-кимёвий экспериментал тадқиқот усуллари қўлланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилigi** қуйидагилардан иборат:

илк бор мунчоқсимон поливинилхлорид асосида анионалмашувчи сорбент олишнинг мақбул шароитлари аниқланган;

реакциянинг модификацияланаётган поливинилхлориднинг ғовакли структурасига боғлиқлиги ҳамда гетероген жараёнлар кинетикаси қонуниятларига бўйсунити ишботланган;

мунчоқсимон поливинилхлорид асосида олинган анионитни фосфит кислота билан модификациялаб, таркибида азот- ва фосфор гуруҳлари тутган комплекс хоссага эга бўлган ионалмашувчи материал олинган ва улар олинишининг мақбул шароити ишлаб чиқилган;

ионитларнинг юқори сорбцион хоссага, термик ва механик барқарорликка эга экани ҳамда олинган параметрлари бўйича саноатда қўлланадиган АН-31 анионитдан фарқ қилмаслиги аниқланган;

анионит ва поликомплексонлар хромат, мис, ванадий, никель, индий ионлари ва йодга нисбатан юқори сорбцион хоссага эга экани ҳамда таркибида мис (II), никел (II), рух (II) ва кобальт (II) ионларини мураккаб эритмасидан динамик шароитда металл ионлари ажратишиб, полиамфолитни мис (II) ионларига нисбатан селективлиги юқори экани аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

поливинилхлорид асосида олинган анионалмашувчи материалнинг хоссалари технологик шароитда текширилган ва рақобатчи чет-эл анионитининг хоссаларидан фарқ қилмайдиган анионит олишга эришилган;

олинган анионитни «Махам-Chirchiq» АЖ корхонасида технологик шароитдаги сувни тузсизлантиришда ишлатиш учун тажриба - саноат қурилмада синовлар ўтказилган ва юқори натижалар олинган;

«ОТМК» АЖ таркибига кирувчи рух цехининг мураккаб технологик эритмасидан индий ионларини азот ва фосфор тутган поликомплексон ёрдамида селектив сорбциялаш ва эритмасини кўп марта концентрлашга эришилган;

аммиак ишлаб чиқаришда қўлланадиган конверсион газларни тозалашда ишлатиладиган метилдиэтанолламинни термик бақарор тузлардан тозалаш қурилмаси яратилган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги.** Поливинилхлорид асосида синтез қилинган анионит ва полиамфолитларнинг ҳосил бўлиши ва хоссаларини тадқиқ қилиш орқали олинган натижалар ИҚ- ва элемент анализ, дифференциал термик таҳлил, потенциометрия, спектрофотометрия, атом эмиссион сорбцион методи каби замонавий усуллар ёрдамида натижалар олинганлиги уларнинг ҳақиқий эканлиги исботлайди. Ионитларга турли ионларнинг сорбция кинетикалари ва термодинамикаларидан олинган натижаларнинг замонавий кампьютер технологияси ёрдамида ва статистика усуллари билан математик таҳлил қилинганлиги уларнинг ишончли эканлигини кўрсатади.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти мунчоқсимон поливинилхлорид асосида анионит ва полиамфолит олишнинг кинетикасини тадқиқ қилиш орқали мақбул шароитлари топишдан ҳамда турли хил анион ва катионлар сорбцияси жараёнининг кинетик ва термодинамик параметрларни аниқлаш орқали сорбентларни ионларга нисбатан мойиллигини кўрсатишдан иборат.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти анионит олишнинг технологик регламентини ишлаб чиқишдан ва саноат сувларини тайёрлаш цехларида табиий сувларини тузсизлантиришда, саноат газларини тозалашда қўлланадиган метилдиэтанолламинни ифлослантирувчи моддалардан тозалашда ҳамда индий ионларини технологик эритмалардан ажратишда ишлатилишидан иборатдир.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Мунчоқсимон поливинилхлорид асосида ионитлар олиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

мунчоқсимон поливинилхлорид асосида таркибида азот - ва фосфор гуруҳларини тутган янги полиамфолит олиш учун Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтиро патенти олинган (16.05.2016 й. № IAP 05232). Илмий тадқиқотлар натижасида импорт ўрнини босувчи янги полимер сорбентлар синтез қилиш имкониятлари яратилади;

янги полимер сорбентлар газларни тозалашда қўлланадиган метилдиэтанолламин таркибидаги ифлослантирувчи термик барқарор тузларни миқдорини камайтириш учун «Фарғонаазот» АЖда амалиётга татбиқ этилди («Фарғонаазот» АЖнинг 2016 йил 26-июлдаги 37/3768-сон маълумотномаси). Бунда маҳаллий хомашё асосида олинган сорбентларга эга бўлган ускуна метилдиэтанолламин таркибидаги термик барқарор тузлар миқдорини 1,5% га камайтириш имконини беради.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Тадқиқотнинг асосий натижалари 10 дан ортиқ илмий-амалий анжуманлар, шу жумладан 5 та халқаро анжуманларда, хусусан: «11-th international Symposium on Polyelectrolytes» (Москва, 2016) «Under the sponsorship of IUPAC 8<sup>th</sup> International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» (Санкт Петербург, 2014); «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (Иониты-2014)» XIV конференцияси (Воронеж-2014); «Теория и практика хроматографии» Умумроссия конференцияси (Самара, 2015); Материалы региональной Центрально-азиатской конференции «По химической технологии» (Москва, 2012); «Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья» Халқаро илмий-техникавий конференция (Тошкент, 2011); «Актуальные проблемы науки о полимерах» Халқаро илмий-амалий конференция (Toshkent 2013); мавзусидаги халқаро илмий-амалий конференцияларда маъруза қилинган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши.** Диссертация мавзуси бўйича жами 22 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 10 та илмий мақола, жумладан, 3 та илмий мақола халқаро журналларда чоп этилган ва 1 та Ўзбекистон Республикасининг патенти олинган.

**Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши.** Диссертация таркиби кириш, беш боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 196 бетни ташкил этади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

**Кириш** қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш,

нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

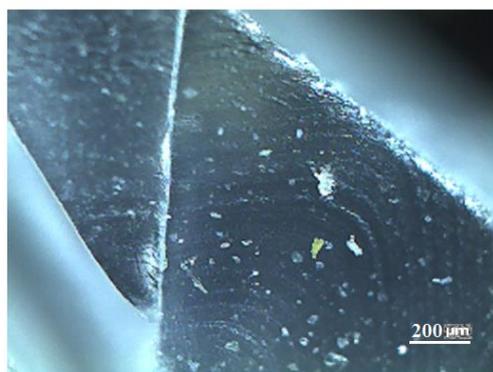
Диссертациянинг «**Анионит ва полиамфолитларнинг олиниши ва физик – кимёвий хоссаларининг ўзига хослиги (адабиётлар шархи)**» деб номланган биринчи бобида, функционал гуруҳ тутган полимерларни ҳар хил реагентлар билан кимёвий модификациялаш орқали таркибида азот- ва фосфор тутган анионитлар, катионитлар ва полиамфолитлар олиш жараёнларининг қонуниятлари ва олинган сорбентларнинг физик-кимёвий хоссаларини солиштириб таҳлил қилинган ҳамда ушбу ионитларнинг ўзига хос танлаб таъсир қилиш хусусиятлари келтирилган ишларни бир-бирига солиштириб шарҳланган.

Поливинилхлорид асосида олинган турли хил хоссали сорбентларни экологик муаммоларни бартараф қилишда олиб борилаётган хориж ва республикамиз олимларининг изланишлари ҳам шу бобдан ўрин эгаллаган.

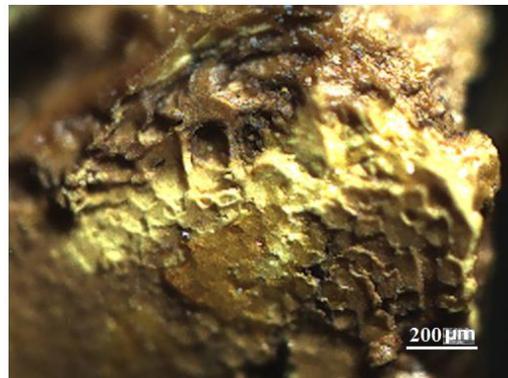
Диссертациянинг «**Анионитлар ҳамда азот ва фосфор тутган поли-комплексонларнинг олиниши физик-кимёвий хоссаларининг ўзига хослиги**» деб номланган иккинчи бобида, мунчоқсимон ПВХ ни полиэтиленполиамин билан кимёвий модификациялаш ва олинган анионитдан полиамфолит олиш жараёнларига турли хил омилларнинг таъсир қилиши ўрганилган.

Мунчоқсимон ПВХ ни олиш жараёнида унга пластификатор сифатида диалкилфталатлар қўшилади. Қўлланаётган ПВХ таркибида янги ғовакли қатлам ҳосил қилиш мақсадида, унинг таркибидаги пластификаторни этилацетат ва этил спирти турли хил ҳажмий нисбатли аралашмалари билан экстракция қилинди, экстракция 1 - 4 соатларда олиб борилди, бунинг натижасида ПВХ мунчоқларининг массаси 5-38% гача камайгани аниқланди. ПВХнинг экстракцияловчи аралашмадаги этилацетатнинг ҳажмий улуши ортиб бориши билан ПВХнинг массаси ва мунчоқлар ўлчамлари камайиб борган ва энг яхши натижа 8:2 ҳажмий нисбатларда бўлганлиги аниқланган

Олиб борилган жараён мунчоқсимон ПВХ доналарида ғоваклар қатлами пайдо бўлишига олиб келади (1-расм, 2-жадвал).



А



Б

*1-расм. Поливинилхлорид(А) ва анионитнинг(Б) оптик микроскопдаги кўриниши*

Экстракция қилинган поливинилхлоридни полиэтиленполиамин билан модификациялашда полиэтиленполиамин ва унинг 50, 60, 70, 80, 90% концентратиядаги сувли эритмаларидан фойдаланилди, модификациялаш давомийлиги 2, 4, 6 ва 8 соатларда ва модификациялаш ҳарорати 393, 403, 413, 423 ва 433К ларда олиб борилди. Бунинг натижасида ҳосил бўлган анионитнинг НСІ бўйича максимал статик алмашилиш сифими 5,78мг-экв/г га тенг бўлгани аниқланди.

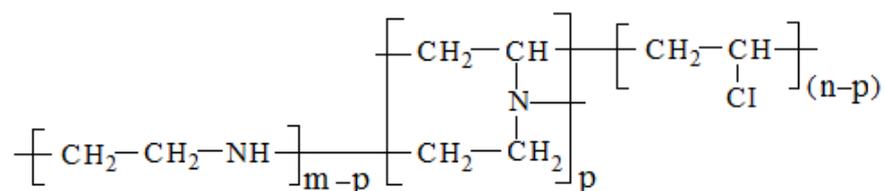
**1-жадвал**

*Поливинилхлорид мунчоқлари параметрларини экстракция жараёнида ўзгариши*

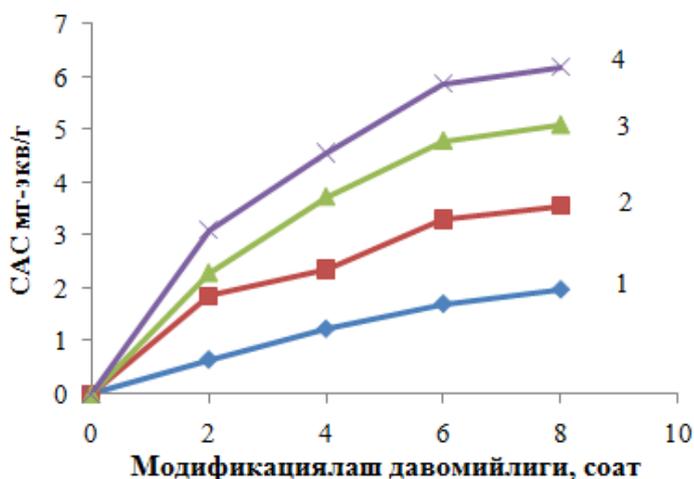
Полимер	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> : C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН аралашмаларнинг ҳажмий нисбатлари						
	Экстракциядан олдин	0:10	2:8	4:6	6:4	8:2	10:0
ПВХ нинг масса камайиши,(%)	0	5	8	14	28	35	38
ПВХ нинг мунчоқлари ўлчамининг камайиши(мм)	1-3	1-2,8	0,8-2,8	0,8-2,6	0,7-2,5	0,5-2,5	0,5-2,5

Олиб борилган оптик микроскопик тадқиқотлар шуни кўрсатадики, поливинилхлоридни амин билан модификациялагандан кейин ҳосил бўлган анионитда янги ғоваклар қатлами пайдо бўлган ва олинган маҳсулотнинг ташқи тузилиши дастлабки полимерга нисбатан нотекислашган. Шунинг билан биргаликда олинган анионитнинг умумий ғоваклар ўлчами ҳам 2 баробар ортган, бу эса олинган анионит юқори сорбцион хоссага эга эканлигидан далолат беради.

Аминланиш маҳсулотининг элемент анализи таҳлили олинган маҳсулот таркибида 7,1% азот борлигини кўрсатади. Олинган маҳсулотнинг потенциометрик титрлаш натижалари асосида топилган рК<sub>0</sub> қийматлари 10,7 ва 8,0 тенг бўлганли кузатилган бу эса ҳосил бўлган маҳсулот таркибида кучли ва кучсиз асос хоссасига эга бўлган гуруҳлар борлигидан далолат беради. Аминланишдан олинган маҳсулотнинг қиёсий ИҚ- спектр анализиди С-СІ боғларини характерловчи 609-744 см<sup>-1</sup> соҳалардаги валент тебраниш интенсивлиги камайган, ва >N-H гуруҳларига мос келувчи 1460-1570см<sup>-1</sup> соҳаларда янги валент ва деформацион тебранишлар ва С-N гуруҳлари валент тебранишларини характерловчи 1070-1290см<sup>-1</sup> янги ютилиш соҳалари пайдо бўлиши кузатилган. Олинган натижалар асосида ҳосил бўлган маҳсулотнинг тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Поливинилхлоридни аминлар билан модификациялаш бўйича S.Moulay, A.Roudman, R.Kusy, T.Kameda, M.Ono, G.Grause ва бошқа олимлар томонидан кенг қамровли илмий изланишлар олиб борилган ва турли хил аминланган анионалмашинувчи материаллар олинган. Аммо поливинилхлоридни полиаминлар билан модификациялаш қонуниятлари ва ҳосил бўлган анионитнинг физик-кимёвий хоссалари ўрганилмаган.



**2-расм.** Анионитнинг статик алмашиниш сизимини модификациялаш давомийлигига боғлиқлиги. (1, 2, 3, 4- реакция ҳарорати мос равишда 393, 403, 413, 423K).

Поливинилхлоридни модификациялаб олинган анионалмашинувчи материалнинг статик алмашиниш сизимини модификациялаш давомийлигига, полиэтиленполиамин концентрациясига ва реакцион муҳит ҳароратига боғлиқлиги ўрганилди, бунинг натижасида ушбу таъсир этувчи омиллар қиймати ортиши билан ҳосил бўлган анионитнинг статик алмашиниш сизими ортиб боради. Табиийки, ҳарорат ортиши билан реагентлар таркибида фаол молекулалар сони ортиб боради, модификациялаш давомийлиги ортиши билан эса полиаминнинг амина гуруҳлари поливинилхлориднинг хлор гуруҳлари билан таъсирлашиш эҳтимоллиги кўпаяди бунинг натижасида анионитнинг ҳосил бўлиш унуми ҳам ортади.

Модификация жараёнига ҳароратнинг таъсирини ўрганиш орқали реакциянинг фаоланиш энергиясини аниқлашда график усулидан фойдаланилди ва  $E = R \cdot \text{tg} \alpha$  формуласи орқали ҳисобланди ва унинг қиймати 108,03 кДж/моль га тенг эканлиги аниқланди.

ПВХни полиэтиленполиамин билан модификациялаш реакцияси гетероген жараён дур. Маълумки, бундай жараёнларда реакция тезлиги

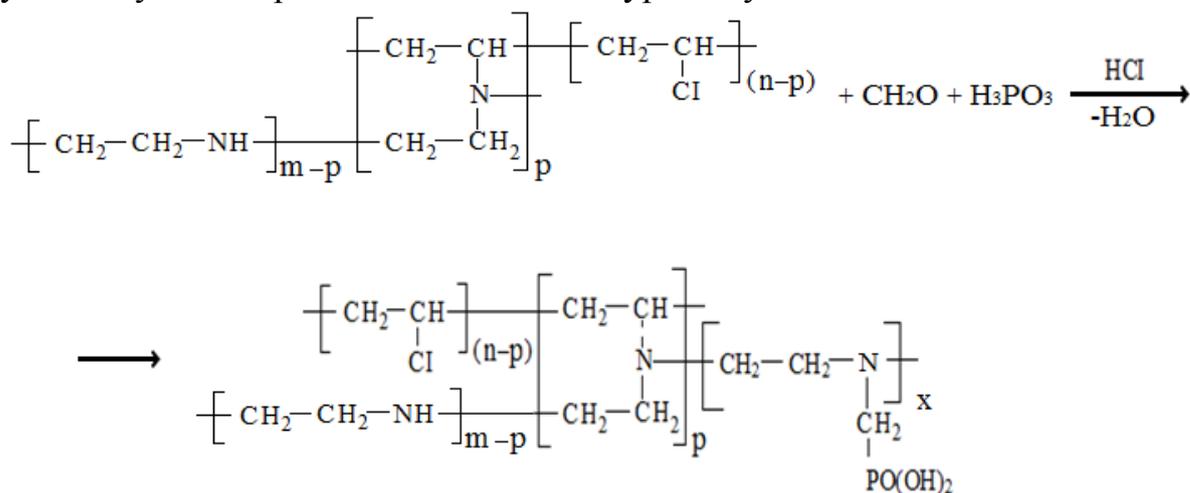
харакатчан фазада жойлашган модданинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Полимердаги хлорид гуруҳлар миқдорини полиэтиленполиамин концентрациясига логарифмик боғлиқлигини топиш орқали тадқиқ қилинаётган реакциянинг тезлигини полиамин концентрацияси бўйича тартиби аниқланди. Шунга кўра унинг қиймати 1,3 га тенглиги аниқланди. Демак ушбу реакция тезлигининг умумий тенгламаси қуйидаги кўринишга эга:

$$V=K \cdot C^{1,3}$$

Олинган натижалар тадқиқ қилинаётган реакциянинг кинетикаси гетероген жараёнлар қонуниятларига бўйсунуши ҳақида гувоҳлик беради.

Таркибида азот – ва фосфор тутган полиамфолит олиш мақсадида мунчоқсимон поливинилхлоридни полиамин билан модификациялаб олинган ППЭ-1 ва солиштириш мақсадида МДА-1 ва МДА-6 анионитларини “Чичибабин” реакцияси бўйича формальдегид иштирокида фосфит кислота билан модификациялаш реакциясининг кинетикаси ва олинган полиамфолитнинг физик-кимёвий хоссалари текширилган.

Анионитни фосфит кислота билан модификациялаб олинган полиамфолит ва дастлабки анионитларнинг қиёсий ИҚ- спектрал анализи шуни кўрсатадики, фосфорланишдан ҳосил бўлган маҳсулотда  $P(O)(OH)_2$  гуруҳларини тавсифловчи  $916$  ва  $1075\text{см}^{-1}$  ютилиш соҳаларда ва  $\equiv P=O$  гуруҳларига мос келувчи  $1172\text{см}^{-1}$  ютилиш соҳаларида валент тебранишларни ифодаловчи сезиларли интенсив янги ютилиш соҳалари пайдо бўлган,  $=N-H$  гуруҳларига хос бўлган  $2850$  ва  $2820\text{см}^{-1}$  ютилиш соҳаларида деформацион тебранишлар интенсивлиги камайган. Олинган маҳсулотни потенциометрик титрлаш, кислота ва асос бўйича САС қийматларини аниқлаш ва элемент анализ натижалари шуни кўрсатадики, ППЭ-1 анионитини фосфорлаш натижасида ҳосил бўлган сорбент таркибида бир вақтнинг ўзида икки хил хоссага эга гуруҳлар пайдо бўлади. Модификациялаш натижасида олинган маҳсулотнинг тузилишидан кўришиб турибдики, сорбент таркибида бир вақтнинг ўзида амина ва фосфит гуруҳлари мавжуд. Бу эса сорбент ҳам асос ҳам кислота хоссаларини ўзида мужассам қилгани учун полиамфолит характерига эга бўлганлигидан далолат беради. Унинг ҳам ионалмашиниш ҳам комплекс ҳосил қилиш гуруҳларга эга бўлиши қуйидаги реакция схемасидан кўриш мумкин:



Анионитни фосфорлаш реакциясига турли хил ташқи омилларнинг, яъни реакция давомийлиги, ҳарорат ва фосфит кислота концентрациясига боғлиқлик қонуниятлари тадқиқ қилинди. Бунда полиамфолит ҳосил бўлиш жараёнининг реакция тезликлари ва фосфит кислота бўйича тартиби ҳисоблаб топилди. ППЭ-1 анионитининг фосфорланиш реакциясида фосфит кислотанинг концентрацияси ортиши билан реакция тезлиги ортиб боради, фосфит кислотаси бўйича тартиби 1,4 ташкил қилди бу эса реакция оддий, биринчи тартибли, гетероген характерга эга эканлигидан далолат беради ва фосфорлаш реакция тезлиги  $V = K \cdot [H_3PO_3]^{1,4}$  тенгламаси орқали ифодаланadi.

Диссертациянинг «**Олинган мунчоқсимон ионитларнинг физик-кимёвий ва сорбцион хусусиятлари**» деб номланган учинчи бобида, поливинилхлорид асосида олинган анионит ва полиамфолитларнинг капилляр-ғовакли тузилиши катталиклари топилган, анионит ва полиамфолитларга турли хил анион ва катионларнинг сорбцияси тадқиқ қилинган.

Олинган полимер материалларининг қатламини солиштирма сиртларини ҳисоблаш учун сув буғларини сорбциялаш изотермаси ўрганилди. Полимерларнинг сорбция изотермаси S - шаклли кўринишда бўлганлиги учун ҳисоблашда БЭТ формуласидан фойдаланилди.

## 2-жадвал

*Полимер намуналарининг капилляр-ғовакли тузилиши катталикларининг ўзгариши*

Намуна	ПВХ	ППЭ-1	ППЭ-1-Р
$X_m, \text{ г/г}$	0,0019	0,0157	0,0189
$S_{\text{sol}}, \text{ м}^2/\text{г}$	6,86	55,13	66,45
$W_0, \text{ см}^3/\text{г}$	0,010	0,089	0,014
$r_k, \text{ \AA}$	29,15	32,28	42,13

Жадвалда ПВХ ва модификациялаб олинган ППЭ-1 ва ППЭ-1-Р сорбентларининг капилляр-ғовакли тузилиш катталиклари келтирилган. Бу жадвалдан кўришиб турибдики, ПВХ дан ППЭ-1 ва ППЭ-1-Р га ўтиш тартибида сорбциялаш ( $X_m, \text{ г/г}$ ), полимерлар қатламининг солиштирма сирти ( $S_{\text{сол}}, \text{ м}^2/\text{г}$ ), ғовакларнинг ўлчами ( $r, \text{ \AA}$ ) ва умумий ҳажмнинг катталиклари ортиб борган, ушбу ходиса модификацияланиш жараёнида ПВХ нинг устмолекуляр тузилишининг ўзгариши билан тушунтирилган.

Мунчоқсимон поливинилхлорид асосида олинган ППЭ-1 анионити ва ППЭ-1-Р полиамфолитининг турли хил реагентларга, шу жумладан, кучли оксидловчи, кучли кислота ва кучли асосларнинг маълум концентрацияли эритмаларига нисбатан барқарорлигини тавсифлаш учун тадқиқотлар олиб борилган.

Олинган анионит ва полиамфолитлар кимёвий реагентларга нисбатан юқори барқарорлик намоён қилган. ППЭ-1 анионити рақобатчи чет эл анионитига (АН-31) нисбатан механик ва кимёвий таъсирларда статик

алмашиниш сиғимларининг жуда кам миқдорда камайганлиги билан юқори механик ва кимёвий барқарорлик жиҳатидан устунлигини намоён қилади. Полиамфолитнинг турли кимёвий реагентларга нисбатан барқарорлиги юқори бўлиб, турли кимёвий таъсирлардан кейин полиамфолитнинг статик алмашиниш сиғими камайиши ўртача 5-20% дан ошмаган.

Полимерларнинг термик барқарорлигини тавсифлаш учун полимер материалларнинг термогравиметрик (ТГ) анализлари ўтказилди. Термогравиметрик ва Дифференциал калориметрик сканерлаш эгрлари шуни кўрсатадики, ПВХ ни модификациялаб олинган сорбентлар, шу жумладан, ППЭ-1 анионитининг термик барқарорлиги 483К гача кузатилган ва бу ҳолатда анионитнинг массаси намликни йўқотиш ҳисобига 20% гача камайган. ППЭ-1-Р полиамфолитининг термик барқарорлиги 503К гача намоён бўлиб, полиамфолитнинг массаси оз миқдорда камайган ва ДСК анализи эгрисида 465К да юқори ҳароратда экзотермик чокланиш реакцияларига хос жараён кузатилган ва бу жараён энергияси 49,87Ж/г га тенг эканлиги аниқланган. Олинган натижалар текширилаётган ионалмашинувчи материаллар юқори термик барқарорликга эга эканлигини англатади.

Айни ишда чет-эл АН-31 сорбенти ва биз тамондан олинган ППЭ-1 сорбентларининг айрим физик-кимёвий параметрлари солиштирилган. 3-жадвалдан кўриниб турибдики, олинган сорбентнинг баъзи параметрлари чет-эл АН-31 сорбентидан қолишмайди.

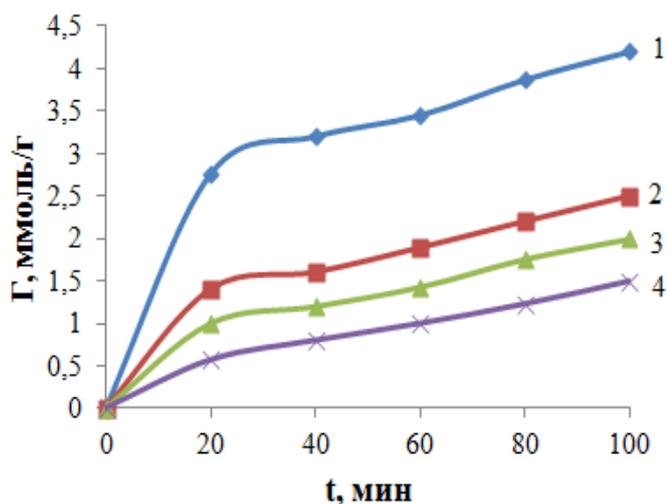
### 3-жадвал

#### *АН-31 ва ППЭ-1 маркали анионитларнинг Физик-кимёвий параметрлари*

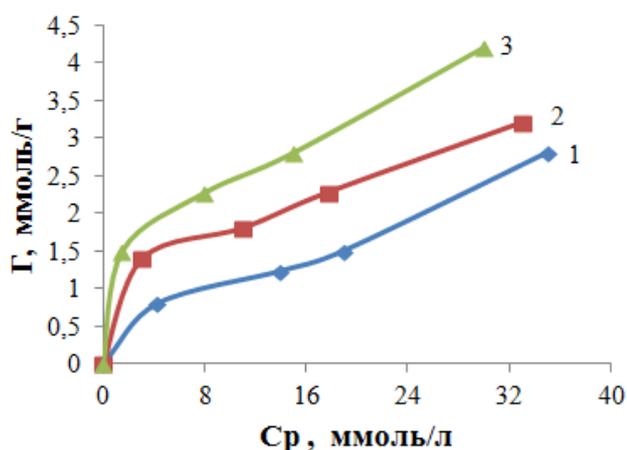
Кўрсаткич номлари	Марка ва нав учун меъёр	
	АН-31	ППЭ-1
Ташқи кўриниши	Сарғиш рангли заррача	Жигар рангли заррача
Донадор таркиб: а) заррача ўлчами, мм б) бир жинслилик коэффициенти	0,4 – 2,0 0,3	0,4 – 2,0 0,3
Намлиги %, <sup>3</sup>	47	50,3
Солиштира ҳажм -ОН ҳолатда см /г	3,3±0,2	3,04±0,2
Умумий статик алмашиниш сиғими (УСАС), мг·эқв/мл	2,60	2,50
Динамик алмашиниш сиғими (УДАС), мг·эқв/мл	1280	1350
Осмотик барқарорлик, %	85,0	90,0
Механик барқарорлиги	90-95	90-98
Ион шакли	Хлорид	Хлорид

Шунингдек айни анионитнинг ДАС 1350 мг-экв/мл га тенг, демак кенг миқёсда ишлатилувчи чет-эл АН-31(1280) анионитиникидан 1,1 баробар ката бўлган. УДАС=2,5 мг-экв/мл ва механик барқарорлик 90-98% ни ташкил этади.

Мунчоқсимон поливинилхлорид асосида синтез қилинган анионитга  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ионлари ва йодни калий йодид эритмасидан сорбциялаш жараёнининг кинетикаси ва термодинамикаси тадқиқ қилинган (3-4 расм).



*3-расм. ППЭ-1 анионитига йодни ютилиш кинетикаси. 1, 2, 3, 4- йодни бошланғич концентрацияси мос равишда 0,05; 0,025; 0,01; 0,0075 моль/л, ҳарорат-313К*



*4-расм. ППЭ-1 анионитига йодни турли ҳароратлардаги ютилиш изотермаси, 1, 2, 3 ҳарорат мос 293, 303, 313К.*

Йодни ППЭ-1 анионитига ютилиш жараёнига турли хил ташқи омилларнинг таъсири ўрганилди ва олинган натижалар орқали сорбция жараёнининг термодинамик катталиклари ҳисобланди (4-жадвал).

#### 4-жадвал

*ППЭ-1 анионитига йодни ютилиш жараёнидаги термодинамик катталикларининг ўзгариши*

T, K	$\Gamma_{\infty}$ , ммоль/г	K, л/ммоль	$-\Delta G$ , Ж/моль	$-\Delta H$ , Ж/моль	$-\Delta S$ , Ж/моль·К
293	3,4	65,96	10226	27143	35
303	3,95	107,76	11784		39
313	4,35	109,53	12225		57,52

Юқоридаги 4-жадвалда келтирилган маълумотлардан кўришиб турибдики, йодни ютилиш жараёнида системанинг эркин энергияси, энталпия ва энтропияси ўзгариши манфий қийматга эга бўлиб, жараён ўз-ўзича борган. Энталпия ва энтропия қийматлари ўзгаришларининг манфийлиги йодни сорбентга кучли боғланганлигидан далолат беради.

ППЭ-1 анионити иштирокида сунъий эритмадан  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ионларини сорбция қилиш қонуниятлари текширилган. Сорбция жараёнига ҳарорат, сорбция давомийлиги ва дихромат ионларининг концентрациясига боғлиқлиги ўрганилди. Олинган натижалар асосида дихромат ионларининг анионитга максимал ютилиш катталиги ва сорбция константалари ҳароратга боғлиқ ҳолатда ортиши аниқланди. Анионитнинг дихромат ионлари бўйича статик алмашиш сифими 3,48мг-экв/г га тенг эканлиги кўрсатилди. Аниқланган кинетик ва термодинамик параметрлар анионитни хромат ионлари ва молекуляр йодга нисбатан мойиллиги жуда ҳам юқори эканлигини ва анионитни кучли оксидловчилар таъсирига чидамли эканлигини кўрсатади.

Мунчоқсимон поливинилхлорид асосида олинган таркибида амина ва фосфит гуруҳларини тутувчи полиамфолитнинг рангли метал ионларига селективлигини аниқлаш мақсадида мис (II), никел (II) ва индий (III) ионларининг сунъий эритмадан метал ионларини полиамфолитга ютилиш қонуниятлари ўрганилди.

Адсорбцияланиш қонуниятларини аниқлашда адсорбция изотермасидан фойдаланилади. Адсорбция изотермаларини Фрейндлих, Ленгмюр ва Тёмкин усуллари ёрдамида интерпретация қилиниши мумкин. Биз олиб борган тадқиқотлар тахлили Фрейндлих ( $n$ ) ва Ленгмюр параметрлари ҳамда ажралиш фактори ( $R_L$ ) қийматларидан мавжуд система қулай сорбцион жараён қонуниятларига мос деб хулоса қилиш мумкин. Текширилаётган катрон учун  $K_{\phi}$  қиймати катта бўлгани металларни полиамфолитга мойиллиги юқори эканлигидан далолат беради. Изотерма учун Тёмкин ( $b_1$  и  $K_T$ )

параметрининг қиймати юқорилиги ва адсорбцион иссиғлик қийматлари мос равишда Cu(II), Ni(II) и In (III) учун  $b = 265$  кДж/моль,  $316,5$  кДж/моль и  $609,8$  кДж/моль, боғланиш энергиси максимуми хам юқорилиги мос равишда Cu(II), Ni(II) и In (III) учун  $K_T = 144$  л/г,  $76,8$  л/г и  $27$  л/г ионитларни ўрганилаётган металлларг мойин эканлигидан далолат беради.

5-жадвалдаги маълумотларга асосланган ҳолатда жараён ўз-ўзича кетганлигини айтиш мумкин. Жадвалдаги сорбция константаларининг ўзгаришига қараб металл ионларининг полиамфолитга ютилиши куйидаги тартибда ошиб боради дейиш мумкин: In (III) < Ni (II) < Cu (II) . Келтирилган маълумотлар шуни кўрсатадики, сорбцион муҳитнинг ҳарорати ортиши билан жараённинг эркин энергияси, энтальпия ва энтропия катталикларининг қийматлари ортиб борган.

### 5-жадвал

*ППЭ-1-Р полиамфолитига мис (II), никел (II) ва индий (III) ионларининг сорбция константалари ва асосий термодинамик катталикларининг ўзгариши*

Металл ионлари	T, К	$\Gamma_{\infty}$ , ммоль/г	Сорбция константаси, К·л/ммоль	$-\Delta G$ , Ж/моль	$-\Delta H$ , Ж/моль	$-\Delta S$ , Ж/моль·К
Cu <sup>2+</sup>	293	3,05	9,28	4385	12500	13,8
	303	3,32	14,0	4892		28,2
	313	3,85	21,7	6038		29,7
Ni <sup>2+</sup>	293	2,25	6,35	3590	11500	13,0
	303	2,48	8,43	4310		25,0
	313	2,74	10,84	4597		25,8
In <sup>3+</sup>	293	1,85	4,18	2170	11200	11,85
	303	2,12	6,54	2631		21,6
	313	2,36	8,45	3127		23,1

Олинган натижалар таркибида азот ва фосфор тутган сорбент билан мис (II), никел (II) ва индий (III) ионлари барқарор комплекс ҳосил қилиб бирикишини, шунинг билан биргаликда мис (II) ионлари бошқа металл ионларига нисбатан полиамфолитга юқори мойилликни намоён қилиб кучли комплекс ҳосил қилганлигини кўрсатади .

Сульфат кислота ишлаб чиқаришда катализатор сифатида ишлатилган V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ни чиқиндилардан ажратиб олиш мақсадида, кислотали сунъий эритмадан ванадил (VO<sub>2</sub><sup>+</sup>) ионларини мунчоқсимон полиамфолит иштирокида ажратиб олинди ва сорбция жараёнига таъсир қилувчи ташқи омилларнинг таъсири ўрганилди. Сорбция давомийлиги, ҳарорат ва ванадил ионларининг эритмадаги концентрацияси ортиши билан ванадил

ионларининг полиамфолитга ютилиши ортиб борган, бу эса ютилиш жараёни кимёвий сорбция билан бораётганлигидан далолат беради.

ППЭ-1-Р полиамфолитининг метал ионларига селективлигини аниқлаш учун, таркибида мис (II), никел (II), рух (II) ва кобальт (II) ионларини тутган мураккаб модел эритмадан фойдаланилди. Бу эритмадан металл ионларини сорбциясини актив ҳолатда динамик шароитда олиб борилди. Метал ионларининг концентрациясини сорбциядан олдин ва кейин атом эмиссион сорбцион анализ усулидан фойдаланилди. Анализ натижалари 6-жадвалда келтирилган.

#### 6-жадвал

*Полимерга сорбция қилинган металлларнинг аниқланган миқдори*

Наименование вещества	Металлар мг/кг			
	Cu	Ni	Cd	Zn
ППЭ-1-Р+Ме	6585	260	1250	1557

Юқорида келтирилган 6-жадвалдиги маълумотлардан кўриниб турибдики мис (II) ионларининг ППЭ-1-Р полиамфолитига ютилиши бошқа металл ионларига нисбатан 5 баробар кўп ютилган, бундан кўриниб турибдики ППЭ-1-Р полиамфолити бошқа металл ионларига нисбатан мис (II) ионларига юқори селективликни намоён қилган.

#### 7-жадвал

*Полиамфолитга Cu (II) ва Ni(II) ионларининг кўп марталик динамик сорбцияси*

№	F, мл/мин	V, мл (ўтказилган умумий ҳажм)	V <sub>ион</sub> , мл (колонкадаги ионит ҳажми)	ДАС ммол- экв/г	УДАС ммол- экв/г	α
<b>Cu<sup>++</sup></b>						
1	1	700	30	2,51	2,92	0,86
2	1	700	30	2,51	2,92	0,86
3	1	700	30	2,51	2,92	0,86
4	1	700	30	2,51	2,92	0,86
5	1	700	30	2,51	2,92	0,86
6	1	700	30	2,51	2,92	0,86
7	1	690	30	2,46	2,875	0,85
<b>Ni<sup>++</sup></b>						
1	1	540	30	2,0	2,25	0,89
2	1	540	30	2,0	2,25	0,89
3	1	540	30	2,0	2,25	0,89
4	1	540	30	2,0	2,25	0,89
5	1	540	30	2,0	2,25	0,89
6	1	540	30	2,0	2,25	0,89
7	1	540	30	2,0	2,25	0,89

Ионалмашинувчи материалларга саноатда ишлатиш учун қўйиладиган энг муҳим талаблардан бири бу ионитнинг кўп марталик ишлаш қоблятидир яъни бирнеча мартаба сорбция ва десорбция қилинганда ионит ўзининг сорбцион хоссаларини йўқотмаслигидир. Полиамфолитга Cu (II) ва Ni(II) ионларини 7 мартабадан сорбция ва десорбция ишлари олиб борилди.

Юқоридаги 6-жадвалдан кўриниб турибдики поливинилхлорид асосида олинган ППЭ-1-Р полиамфолити мис (II) ва никел(II) ионларини кўп мартаба сорбция ва десорбция ўтказилганда ўзининг сорбцион хоссаларини деярли ўзгартирмади. Бу эса ионит юқори кимёвий, физикавий ва механик барқарорликга эга эканидан далолат беради.

Полиамфолитга сорбция қилинган металл ионларини сульфат кислотанинг 0,5 Н ли сувли эритмаси билан десорбция қилинди.

## 8-жадвал

*ППЭ-1-Р полиамфолитидан мис ва никел ионларини 0,5 Н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нинг сувли эритмаси билан десорбцияси*

Метал	Сорбент массаси, гр	V, мл (ўтказилган умумий ҳажм)	Элюат ҳажми, мл	Металларнинг элюатдаги концентрация си, моль/л	Десорбцияла ниш даражаси, %
Cu	12	700	160	0,215	98,5
Ni	12	540	160	0,163	96,8

8-жадвалдан кўриниб турибдики металлларнинг десорбцияси Cu ва Ni мос равишда 98,5 % ва 96,8 % га тенг. Шундай экан ППЭ-1-Р полиамфолити ёрдамида мис ва никел металлларини эритмадаги концентрациясини бир неча мартаба ошириш мумкин. Демак технологик эритмалар тақиюидан рангли ва қимматбаҳо металлларни ППЭ-1-Р полиамфолит ёрдамида ажратиб олишга таклиф қилиш мумкин.

Диссертациянинг «Синтез қилинган анионит ва полиамфолитларнинг қўлланилиши мумкин бўлган соҳаларини аниқлаш» деб номланган тўртинчи бобида ППЭ-1 анионити ёрдамида кимё саноати учун тузсизланган сув тайёрлаш мақсадида, “МАХАМ-СНІРСНІҚ” АЖ даги сувни дастлабки тозалаш цехида катионсизлантирилган дарё сувларини анионлардан тозалаш бўйича технологик шароитда тажриба синов ишлари ўтказилди.

Технологик шароитда дарё сувини тузсизлантириш мақсадида 50л ҳажмли сорбент технологик циклга ишчи ҳолатда киритилди ва катионсизлантирилган сув таркибидаги анионларни тозалаш хусусияти текширилди ва қуйидаги натижалар олинди (9-жадвал).

9-жадвал

«Махат-Chirchiq» АЖ ининг дастлабки тозалаш цехида ППЭ-1 анионитининг технологик шароитдаги ўтказилган тажриба синов ишлари натижаси

№	Ўтказилиш санаси	Умумий ишқорийлик, ммоль/дм <sup>3</sup> (0,8 дан катта бўлмаган)	Хлоридлар концентрацияси, мг/дм <sup>3</sup> (1 дан катта бўлмаган)	рН (6,0 дан кичик бўлмаган)	Ишлаш вақти соат
1	29.04.2015	0,02	0,65	6,8	18
2	05.05.2015	0,02	0,60	6,2	14
3	13.05.2015	0,02	0,78	6,5	12
4	19.05.2015	0,04	0,77	6,8	18
5	01.06.2015	0,01	0,72	7,1	14
6	08.06.2015	0,02	0,70	6,2	17
7	15.06.2015	0,02	0,70	7,0	15
8	19.06.2015	0,02	0,88	6,4	17
9	25.06.2015	0,01	0,72	6,5	15
10	30.06.2015	0,02	0,68	6,8	17
11	Ўртача	0,02	0,72	6,6	15,7

Келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, поливинилхлорид асосида олинган анионит дарё сувларини тузсизлантиришда юқори самара билан ишлайди. ППЭ-1 анионитининг хоссаларига ўхшаш бўлган рақобатчи чет эл АН-31 анионити катионсизлантирилган сувни тозалашда кўпи билан 8-10 соат ишлай олади бу эса маҳаллий хом ашё асосида олинган ППЭ-1 анионити рақобатчи анионитга нисбатан икки баробар кўп вақт ишлай олиши билан устун туришини кўрсатади.

Олинган анионит ва саноатда қўлланадиган анионит иштирокида “Фарғонаазот” АЖ сида аммиак синтези жараёнида қўлланадиган конверсион газларни тозалашда ишлатиладиган метилдиэтанолламинни термик бақарор тузлардан тозалаш қурилмаси яратилди ва саноат синовларидан ўтказилди. Бунда анионитларнинг метилдиэтанолламинни термик бақарор тузлардан тозалаш иқтисодий самарадорлиги йилига 10 млн. сўмни ташкил этган.

Поливинилхлорид асосида олинган таркибида азот ва фосфор тутган полиамфолит иштирокида ОТМК нинг Рух заводини мураккаб технологик эритмаси таркибидан индий металлларини ажратиб олиш бўйича изланишлар олиб борилди. Технологик эритма тақибидан индий - 52,5мг/л, мишьяк - 1700мг/л, сурма - 46мг/л ва бошқа металллар мавжуд, бу эритма таркибидаги индийни полиамфолит ёрдамида статик шароитда ажратиб олинди.

**10-жадвал**

*Сорбентларнинг технологик эритма таркибидаги металлларни ажратиб олиш кўрсаткичлари. Дастлабки концентрация индий - 52,5 мг/л, мышьяк-1700 мг/л, сурьма-46 мг/л*

№	Сорбент тури	Қолдиқ концентрация, мг/л		
		In	As	Sb
1	АСС-3-4-Ф	27	718	36,1
2	МДА-6-Р	37	1070	29,8
3	МДА-1-Р	39	996,5	32,0

Юқоридаги жадвал маълумотларидан кўриниб турибдики, таркибида фосфор тутган толасимон АСС-3-4-Ф сорбенти технологик эритма таркибидан индий ионларини ўзига яхши сорбция қилган. Аммо АСС-3-4-Ф сорбенти толасимон бўлганлиги учун механик чидамлилиги паст ва технологик шароитларда ишлатишга қийинчилик туғдиради. Мунчоқсимон МДА-1-Р ва МДА-6-Р полиамфолитлари юқорида таърифланган ионитга нисбатан индий ионларини бироз камроқ ютса ҳам бу мунчоқсимон полиамфолитлар юқори механик чидамликка эгаллиги ва кўп марта ишлатиш мумкинлиги билан устун туради.

Диссертациянинг «**Полимерларнинг кимёвий ўзгаришларини олиб бориш услублари**» деб номланган бешинчи бобида қўлланилган реактивларнинг хоссалари, полимерларда кимёвий модификациялар олиб бориш усуллари ва тадқиқотлар услублари ёритилган.

## ХУЛОСАЛАР

«Поливинилхлорид асосида азот ва фосфор тутган ионитлар олиниши ва физик-кимёвий хоссалари» мавзусидаги докторлик диссертацияси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар тақдим этилди:

1. Анионит ва таркибида азот ҳамда фосфор тутган поликомплексон олиш мақсадида мунчоқсимон поливинилхлоридни полиэтиленполиамин билан модификациялаш ва формалин иштирокида фосфит кислотаси билан конденсатланиш жараёнларига турли омиллар таъсирлари тадқиқ қилинди, фаолланиш энергиясининг қиймати, реакция тезлигининг фақат қуйи молекуляр реагентлар концентрациясига боғлиқлиги ўрганиланиётган жараёнлар гетероген реакцияларга хос қонуниятлар бўйича бораётганлигини аниқлаш имконини беради.

2. ИҚ- спектроскопик, элемент, термик анализ ва аналитик усуллар орқали мунчоқсимон поливинилхлорид асосида олинган анионит ва поликомплексонни кимёвий тузилиши, термик ва кимёвий барқарор эканликлари исботланди. Анионитни ионалмашув хоссалари таркибида амин гуруҳлар, поликомплексонники эса амин гуруҳлар ва фосфит кислотаси қолдиқлари борлиги ҳисобига намоён бўлишини аниқлаш имконини беради.

3. Лаборатория ва саноат корхонаси шароитида олинган анионит ва полиамфолитларнинг давлат стандартида келтирилган муҳим физик-кимёвий хоссалари тадқиқ қилинди ва аниқланган тавсифлар бўйича саноатда қўлланадиган АН-31 анионитниқидан кам эмаслиги кўрсатилди.

4. Мунчоқсимон поливинилхлорид асосида синтез қилинган анионитга  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ва йодни калий йодид эритмасидан сорбциялаш жараёни кинетикаси ва термодинамикаси тадқиқ қилинди. Аниқланган кинетик ва термодинамик параметрлар анионитни хромат ионлари ва молекуляр йодга нисбатан мойиллиги юқори эканлигини ва анионитни кучли оксидловчилар таъсирига чидамли эканлиги кўрсатилди.

5. Мунчоқсимон поливинилхлорид асосида синтез қилинган поликомплексонга  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{In(III)}$  ва ванадил (I) ионларини ютилиш жараёнларининг кинетикаси ва термодинамикасини тадқиқ қилиш орқали сорбентни рангли металлларга бўлган селективлик қатори аниқланди ва у  $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{In(III)} >$  ванадил (I) кўринишга эгаллиги кўрсатилди.

6.  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{In(III)}$  ионларини синтез қилинган поликомплексонга динамик шароитда сорбциялаш ва ютилган ионларни десорбциялаш жараёнлари текширилди. Олинган натижалар поликомплексонни кимёвий барқарор эканлиги ва кўп маротаба қўллашга тавсия этилди. «ОТМК» АЖ таркибига кирувчи рух заводининг мураккаб технологик эритмасидан индий ионларини азот ва фосфор тутган поликомплексон ёрдамида селектив сорбциялаш ва эритмасини концентрлашга эришилди.

7. Поливинилхлорид асосида олинган мунчоқсимон анионит «Махат-Chirchiq» АЖ да сувни дастлабки тозалаш цехидаги тажриба- синов ускунасида йирик миқдорда синтез қилинди ва табиий сувларни юқори самара билан тусизлантирди. Бунда анионит рақобатчи анионитга нисбатан

10-15% гача кўп ишлаш давомийлигига эга бўлди. Вазирлар Маҳкамаси йиғилишининг 42- баённомасига биноан «Махам-Чирчиқ» АЖ ҳисобидан бир миллиард сўм маблағ ажратилди ва ППЭ-1 анионитини ишлаб чиқаришга тавсия этилди.

8. Анионитлар иштирокида «Фарғонаазот» АЖ да конвертор газларни тозалашда ишлатилувчи метилдиэтанолламинни ифлослантирувчи термик барқарор тузларнинг концентрациясини камайтиришда юқори самарадорликка эришилди («Фарғонаазот» АЖнинг 2016 йил 26 июлдаги 37/3768-сонли маълумотномаси). Бунда анионитлар ёрдамида метилдиэтанолламинни термик барқарор тузлардан тозалаш иқтисодий самарадорлиги йилига 10 млн сўмни ташкил этди.



**РАЗОВЫЙ УЧЕНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ  
СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК НА ОСНОВЕ УЧЕНОГО  
СОВЕТА 14.07.2016.К.01.02 ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ  
УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**БЕКЧАНОВ ДАВРОНБЕК ЖУМАЗАРОВИЧ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТ И  
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

**02.00.04 - Физическая химия  
02.00.06 - Высокмолекулярные соединения  
(химические науки)**

**АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ**

**Ташкент-2016 год**

**Тема докторской диссертации зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером 28.04.2016/В2016.2.К85**

Докторская диссертация выполнена в Национального университете Узбекистана.

Полный текст докторской диссертации размещен на веб-странице Ученого совета по присуждению учёной степени доктора наук 14.07.2016.К.01.02 при Национальном университете Узбекистана по адресу: [www.ik-kimyo.nuuz.uz](http://www.ik-kimyo.nuuz.uz).

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский) размещен на веб-странице по адресу: [www.ik-kimyo.nuuz.uz](http://www.ik-kimyo.nuuz.uz) и информационно-образовательном портале Ziyonet по адресу: [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz).

**Научный консультант:**

**Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Шарпов Хасан Турапович**  
доктор химических наук, профессор

**Рахманбердиев Гаппар**  
доктор химических наук, профессор

**Рузимуратов Олим Нарбекович**  
доктор химических наук, профессор

**Ведущая организация:**

Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности

Защита диссертации состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании разового Ученого совета на основе Ученого совета 14.07.2016.К.01.02 при Национальном университете Узбекистана им. Мирзо Улугбека.

(Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская 4. Тел.: (99871)227-12-24; факс: (99824) 246-53-21, 246-02-24; e-mail: [chem0102@mail.ru](mailto:chem0102@mail.ru))

Докторская диссертация зарегистрирована Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за №\_\_\_\_\_, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100174, г. Ташкент, ВУЗгородок, Фундаментальная библиотека НУУз. Тел.: (99871) 246-67-71)

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 года

(протокол рассылки №\_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 2016 г.).

**А. С. Рафиков**

Председатель разового Ученого совета по присуждению учёной степени доктора наук д.х.н., профессор

**Д. А. Гафурова**

Ученый секретарь разового Ученого совета по присуждению учёной степени доктора наук д.х.н., профессор

**Х. Т. Шарипов**

Председатель научного семинара при разовом Ученом совете по присуждению учёной степени доктора наук, д.х.н., профессор

## ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** На сегодняшний день во всём мире устранение причин возникновения экологических проблем, климатических изменений из-за интенсивного развития отраслей экономики особенно химической, лёгкой, энергетической промышленности и строительных материалов, необходимость производства различной конкурентоспособной продукции всё больше превращает использование современных технологий в актуальную задачу. Это особенно проявляется при обессоливании природных вод в промышленности, извлечении драгоценных и цветных металлов из технологических растворов, очистке сточных вод от токсичных компонентов с помощью современных ионообменных технологий. «За последние годы потребность к технологиям, использующим иониты, резко возрастает, значительную долю химических средств используемых в этих технологиях для очистки воды составляют иониты»<sup>1</sup>.

С первых дней независимости в нашей стране создаются необходимые условия для развития отраслей промышленности, создаются новые предприятия с технологиями отвечающим современным требованиям, производящие экологически чистую, конкурентоспособную, импортзамещающую продукцию. В частности в качестве примера можно привести производящие из местного сырья полимерные материалы газохимическими комплексами «Шуртан Газ Кимё» и «Устюрт Газ Кимё», входящих состав АО «Узкимёсаноат» АО «Навоиазот», планирующие произвести в 2017 году являющееся единственным в Центральной Азии производство 100 тысяч тонн поливинилхлорида. Это в свою очередь создаёт возможность диверсификации химической промышленности, то есть создает условия расширения производства материалов с комплексом особых свойств, путём модификации промышленных полимеров различными методами.

С расширением и развитием отраслей промышленности во всём мире возрастает потребность к сорбентам, особенно проведение исследований по направленному синтезу комплексобразующих сорбентов является одной из актуальных задач и в том числе особое внимание уделяется: получению ионообменных материалов с комплексом особых свойств на основе местного сырья содержащих в своём составе как основные так и кислотные группы, определение их селективности по отношению к ионам драгоценных, цветных и благородных металлов, очистка сточных вод от отрицательно влияющих на живой организм ионов токсичных и тяжёлых металлов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных постановлениями Президента Республики Узбекистан ПП - 916 от 15 июля 2008 года «О дополнительных мерах по стимулированию внедрения инновационных проектов и технологий в производство» и ПП - 1071 от 11 марта 2009 года «О программе мер по

---

<sup>1</sup> Inamuddin Dr., Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology. Theory and Materials. Springer Dordrecht Heidelberg: New York London. - 2012, - Vol. I. - 560 p.

ускорению строительства и освоению производства новых видов химической продукции», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Связь исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики.** Данное исследование выполнено в соответствии приоритетного направления развития науки и технологий республики: VII. «Химические технологии и нанотехнологии»

**Обзор международных научных исследований по теме диссертации.**  
<sup>2</sup>Научные исследования, направленные на получение новых ионитов и поликомплексонов, осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе, в Université Européenne de Bretagne (Франция); Alborz University of Medical Sciences (Эрон); Centre for Environmental Risk Assessment and Remediation, University of South Australia (Австралия); Queen's University Kingston, Ontario (Канада); Texas Technical University (США); Department of Environmental Sciences University of Virginia (США); University of Bucharest (Румыния); Engineering & Technology Aligarh Muslim University (Индия); Hunter College of the City University of New York (США); University of Wisconsin - Green Bay, Madison (США); Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut (Германия); University of Florida, Gainesville, Florida (США); University of Technology, Sydney (Австралия); Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology Stockholm (Швеция), Alborz University of Medical Sciences (Иран), Национальном университете Узбекистана.

В результате исследований, проведенных в мире по закономерностям получения и физико-химическим свойствам ионообменных материалов, содержащих в своём составе иониты с функциональными группами обладающими различными свойствами получены ряд научных результатов, в том числе: получены ионообменные материалы содержащие в своём составе как кислотные так и основные группы и определена их селективность по отношению к некоторым ионам (University of Florida, США; University of Bucharest, Румыния; Department of Environmental Sciences University of Virginia, США; Engineering & Technology Aligarh Muslim University, Индия;) определена селективность гранулированных комплексообразующих сорбентов по отношению к ионам драгоценных, цветных и редких металлов в гидрометаллургии (Hunter College of the City University of New York; США; University of Bucharest, Румыния; Queen's University Kingston, Канада); выявлена возможность применения в экологии для очистки сточных вод от ионов токсичных и тяжёлых металлов, отрицательно влияющих на живые организмы (University of Wisconsin - Green Bay, США; Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Швеция; University of Technology, Австралия).

---

<sup>2</sup> Обзор международных научных исследований по теме диссертации подготовлен из [www.dissercat.com](http://www.dissercat.com), <http://www.fundamental-research.ru> Inamuddin Dr., Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology II Applications. Springer Dordrecht Heidelberg: New York London. - 2012. - Vol. II. - 438 p, и других источников.

В мире по выявлению закономерностей получения и физико-химическим свойствам ионообменных материалов по ряду приоритетных направлений проводятся исследования, в том числе: по увеличению селективности сорбентов по отношению к ионам, получению химически и термически стойких ионообменных материалов с высокой сорбционной способностью и используемых в устранении экологических и промышленных проблем, решению технологических проблем в экологических проблемах возникающих при анализе ионов металлов.

#### **Степень изученности проблемы.**

В настоящее время большое внимание уделяется получению ионообменных материалов одновременно обладающих как ионообменными так и комплексообразующими свойствами путём модификации поливинилхлорида различными химическими реагентами. В том числе, ряд зарубежных учёных S. Moulay, Hashimoto, S. Suga, Y. Wakayama, A. R. Roudman, R. P. Kusy, G. Martines, I.S. Ahamed, A.K. Ghoniam, A.A. Abdel Hakim проводят широкие исследования по модификации поливинилхлорида в различных условиях, сорбционным и физико-химическим свойствам полученных ионообменных материалов. Рядом крупных учёных нашей страны М.А.Аскарковым, С.Ш.Рашидовой, С.С.Негматовым, У.Н.Мусаевым, Т.М.Бабаевым, А.Т.Джалиловым и их учениками модификацией поливинилхлорида в различных условиях получены материалы с новыми свойствами

Однако процессы получения азот и фосфорсодержащих гранулированных сорбентов на основе поливинилхлорида их сорбционные и физико-химические свойства достаточно не исследованы. Получение нового вида азот и фосфор содержащих сорбентов на основе поливинилхлорида, способных в одно и тоже время присоединять ионы металлов не только за счёт ионного обмена но и комплексообразованием, изучение физико-химических свойств полученных сорбентов создают условия получения для промышленности импортозамещающих и конкурентоспособных ионообменных смол.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ прикладных и инновационных проектов выполненных в Национальном университете Узбекистана ИОТ-7-4-2015 «Освоение технологии получения анионита» (2015-2016 гг.), А-7-23 «Технология извлечения ионов меди из сточных вод с помощью сорбентов на основе местного сырья» (2015-2017 гг.), 62/2012 «Разработка технологии получения и испытание анионита на основе поливинилхлорида» (2012-2015 гг.) и 45/2010 «Разработка технологии извлечения ионов индия с помощью ионообменных материалов на основе местного сырья из технологических растворов АГМК» (2010-2012 гг.)

**Целью исследования** является получение нового вида азот- и фосфор содержащими группами анионитов и полиамфолитов, модификацией поливинилхлорида, выявление их физико-химических и сорбционных свойств.

Для достижения цели сформулированы следующие **задачи исследования**:

определение оптимальных условий получения анионита, путём исследования влияния различных факторов на процесс модификации гранулированного поливинилхлорида полиэтиленполиамином;

определение оптимальных условий получения азот- и фосфор содержащего полиамфолита путём исследования кинетики процесса модификации синтезированного анионита фосфитовой кислотой в присутствии формалина;

определение изменения термодинамических и кинетических параметров процесса поглощения анионитом из искусственных растворов ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , галогенов и полиамфолитом ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{In(III)}$ , а также ванадила;

использование полученного анионита для обессоливания природных вод в технологических условиях;

очистка от термически стойких солей метилдиэтанолamina используемого в газоочистке с применением синтезированных и производимых в промышленности анионитов;

извлечение ионов  $\text{In(III)}$  из сложных технологических растворов гидрометаллургических предприятий;

рекомендация производства синтезированного анионита в промышленном масштабе.

**Объектом исследования** являются поливинилхлорид, полиэтиленполиамин, фосфитовая кислота, анионит, полиамфолит, соли цветных металлов, молекулярный йод, декатионизированная вода, технологические растворы.

**Предмет исследования** составляет химическая модификация, идентификация, физико-химические свойства, сорбция, десорбция, кинетика и термодинамика процессов.

**Методы исследования.** В процессе исследования использованы современные физико-химические экспериментальные методы, такие как ИК-спектроскопический анализ, элементный анализ, дифференциально термический анализ, потенциометрия, спектрофотометрия, атомно эмиссионный сорбционный метод.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

впервые выявлены оптимальные условия получения анионообменного сорбента на основе гранулированного поливинилхлорида;

доказано подчинение протекания реакции кинетическим закономерностям гетерогенных процессов и её зависимость от пористости структуры модифицируемого поливинилхлорида;

модификацией фосфитовой кислотой анионита на основе гранулированного поливинилхлорида получены имеющие комплекс особых свойств, имеющие в своём составе азот и фосфорсодержащие группы

ионообменные материалы и разработаны оптимальные условия их получения;

выявлена высокая сорбционная способность, термическая стабильность и механическая прочность анионита и по полученным параметрам он не отличается от промышленно используемого анионита АН-31;

анионит и поликомплексоны проявляют высокую сорбционную способность по отношению к бихромат ионам, ионам меди, ванадия, никеля, индия и молекулярного иода, извлечением иона металла из сложного раствора содержащего ионы меди (II), никеля (II), цинка (II) и кобальта (II), динамическим методом выявлена высокая селективность этого полиамфолита к ионами меди (II).

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

в технологических условиях исследованы свойства ионообменного материала на основе поливинилхлорида и получен анионит не уступающий по своим свойствам зарубежным конкурирующим анионитам;

получены необходимые результаты при проведении испытаний в технологических условиях по обессоливанию воды с помощью синтезированного анионита на опытно промышленной установке предприятия АО «Махам-Ширчиқ»;

достигнута возможность селективного извлечения индия и многократного концентрирования его раствора из сложного технологического раствора цинкового завода АО АГМК азот- и фосфорсодержащим поликомплексоном;

создана установка по очистке метилдиэтанолamina, используемого при очистке конверторного газа производства аммиака от термически стойких солей аммония и проведены её промышленные испытания.

**Достоверность полученных результатов.** Экспериментальные результаты по получению и исследованию физико-химических свойств анионита и полиамфолита на основе поливинилхлорида, получены с применением современных методов исследования, таких как ИК-, УФ-спектроскопия, рентгенография, дифференциальный термический анализ, потенциометрия, атомно-эмиссионная сорбционная спектроскопия и т.д. Выводы в работе сделаны на основе результатов, обработанных с использованием уравнений, используемых в современных теориях кинетики и термодинамики процессов, молекулярной адсорбции, ионного равновесия и методами математической статистики.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Научная значимость результатов исследования заключается в нахождении благоприятных условий создания анионита и полиамфолита на основе поливинилхлорида путём исследования кинетики процесса также определением сродства ионитов к различным анионам и катионам путём изучения кинетики и термодинамики процесса их сорбции.

Практическая значимость результатов заключается в разработке разового регламента получения анионита, использование его в для обессоливания природных вод в процессе водоподготовки, очистки

метилдиэтанолamina используемого в газоочистке от загрязняющих веществ, а так же извлечении ионов индия из сложных технологических растворов.

#### **Внедрение результатов исследования.**

На основе результатов исследования получения анионита на основе гранулированного поливинилхлорида:

получен патент «Способ получения ионитов содержащих в своём составе азот и фосфорсодержащие группы» (№ IAP 05232. Оpubл. 16.05.2016г.) Агентства интеллектуальной собственности Республики Узбекистан. На основании научных исследований создана возможность синтеза нового импорт заменяющего полимерного сорбента;

новые полимерные сорбенты внедрены в практику на АО «Ферганаазот» для уменьшения концентрации загрязняющих используемый в газоочистке метилдиэтанолamin от термически стойких солей (Справка АО «Ферганаазот» № 37/3768 от 26.07.2016г). При этом установка снабжённая сорбентами на основе местного сырья даёт возможность уменьшить концентрацию термически стойких солей на 1,5%.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты по диссертации представлялись наиболее, чем 10 конференциях из них на 5 международных конференциях в частности: «11-th international Symposium on Polyelectrolytes» (Москва, 2016); «Under the sponsorship of IUPAC 8<sup>th</sup> International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» (Санкт Петербург, 2014); «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (Иониты-2014)» XIV конференция (Воронеж-2014); «Теория и практика хроматографии» Всероссийская конференция (Самара, 2015); Материалы региональной Центрально-азиатской конференции «По химической технологии» (Москва, 2012); «Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья» Международная научно-практическая (Тошкент, 2011); «Актуальные проблемы науки о полимерах» Международная научно-практическая конференция (Ташкент 2013);.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликованы всего 22 научных работ. Из них, 10 научных статей, в том числе 6 в республиканских и 3 в зарубежных журналах рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, интеллектуальный приоритет исследований защищен 1 патентом Республики Узбекистан.

**Структура и объём диссертации.** Структура диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, приложений. Объём диссертации составляет 196 страницы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

В первой главе диссертации под названием **«Особенности получения и физико-химических свойств анионитов и полиамфолитов (обзор литературы)»** сравнительно проанализированы закономерности процесса получения азот и фосфор содержащих анионитов, катионитов и полиамфолитов путём химического модифицирования полимеров с функциональными группами различными реагентами и физико-химических свойств полученных анионитов. Приведён сравнительный обзор работ где приведены данные по синтезу ионообменных смол содержащих в своём составе азот и фосфор содержащие группы и особенности селективного действия этих ионитов.

В этой главе также занимают место исследования зарубежных и отечественных учёных по предотвращению экологических проблем с применением сорбентов с различными свойствами на основе поливинилхлорида.

Во второй главе диссертации под названием **«Физико - химические особенности получения анионитов, азот и фосфор содержащих комплексонов на основе гранулированного поливинилхлорида»** исследовано влияние различных факторов на химическую модификацию гранулированного ПВХ полиэтиленполиамином и процесса получения полиамфолита на основе синтезированного анионита.

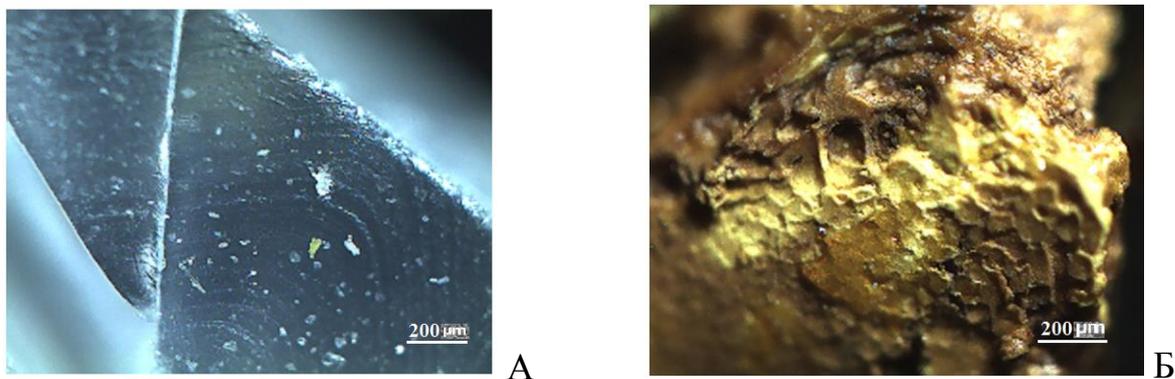
*Таблица 1*

*Изменение параметров гранул ПВХ в процессе экстракции*

Полимер	Объёмные отношения смеси $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$						
	До экстракции	0:10	2:8	4:6	6:4	8:2	10:0
Уменьшение массы ПВХ в %	0	5	8	14	28	35	38
Изменение размера гранул ПВХ в мм	1-3	1-2,8	0,8-2,8	0,8-2,6	0,7-2,5	0,5-2,5	0,5-2,5

В процессе получения гранулированного ПВХ к нему добавляются диалкилфталаты. Для получения в составе гранулированного ПВХ пористых структур осуществляется экстракция находящегося в его составе пластификатора смесью этилацетата и этилового спирта в различных

объёмных соотношениях. Продолжительность экстракции составляет 1,2,3, и 4 часа, в итоге масса гранул ПВХ уменьшается на 5-38% (Таблица 1). Установлено, что с увеличением объёмной доли этилацетата в экстрагирующей смеси наблюдается уменьшение размера и массы гранул ПВХ и наилучший результат достигается при объёмном соотношении 8:2. Процесс экстракции приводит к образованию пористых структур в гранулах ПВХ (рисунок 1, таблица 2).

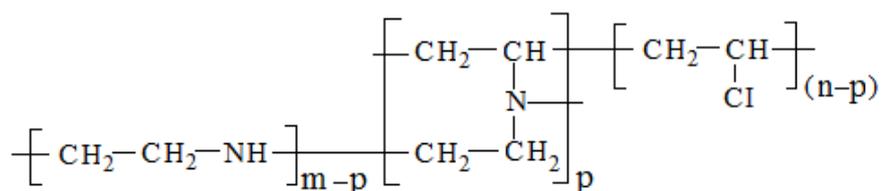


**Рис. 1.** Вид в оптическом микроскопе гранул поливинилхлорида(А) и анионита (Б)

При модификации гранул ПВХ очищенных от пластификатора использовались полиэтиленполиамин и его 50, 60, 70, 80, 90% водные растворы. Время модификации составляло 2, 4, 6 и 8 часов, а температура процесса составляла 393, 403, 413, 423 и 433К. В итоге максимальная статическая ёмкость полученного анионита по HCl составляла 5,78мг-экв/г.

Проведённые оптико-микроскопические исследования показывают, что после модификации гранул ПВХ в полученном анионите наблюдается образование новых пористых структур и поверхность продукта приобретает шероховатый вид. При этом в 2 раза увеличивается содержание пористых структур в анионите по сравнению с экстрагированными гранулами ПВХ, что естественно приводит к возрастанию его сорбционной способности.

Элементный анализ продукта аминирования показывает о наличии в его составе 7,1% азота. Значения  $pK_0$  кислотности функциональных групп анионита равные 10,7 и 8,0 свидетельствуют о наличии сильно- и слабоосновных групп в его составе. Сравнительный анализ ИК-спектров продукта аминирования и исходного полимера показывает уменьшение интенсивности валентных колебаний в области  $609-744\text{см}^{-1}$  соответствующих C-Cl связям и появление новых полос поглощения в области  $1460-1570\text{см}^{-1}$  характеризующих валентные и деформационные колебания >N-H группы и  $1070-1290\text{см}^{-1}$  характеризующих C-N связи. На основании полученных данных строение полученного продукта можно выразить следующей схемой:



По модификации ПВХ аминами S.Moulay, A.Roudman, R.Kusy, T.Kameda, M.Ono, G.Grause и другими учёными были проведены широкие исследования и получен ряд аминированных анионообменных материалов. Однако закономерности процесса модификации гранулированного ПВХ полиаминами и физико-химические свойства полученного анионита до настоящего времени не изучены.

Поэтому было исследовано влияние на СОЕ полученного модификацией гранулированного ПВХ анионообменного материала продолжительности и температуры процесса, концентрации полиэтиленполиамина и установлено, что возрастание величин этих параметров приводит к увеличению СОЕ полученных продуктов. Ясно, что увеличение температуры приводит к возрастанию числа активных молекул, а продолжительность процесса к большей вероятности их столкновения и возрастанию выхода продукта. Изучением влияния температуры на процесс модификации графическим способом используя уравнение  $E = R \cdot t \cdot \text{tg} \alpha$  была рассчитана энергия активации реакции модифицирования значение которой составляет 108,03 кДж/моль.

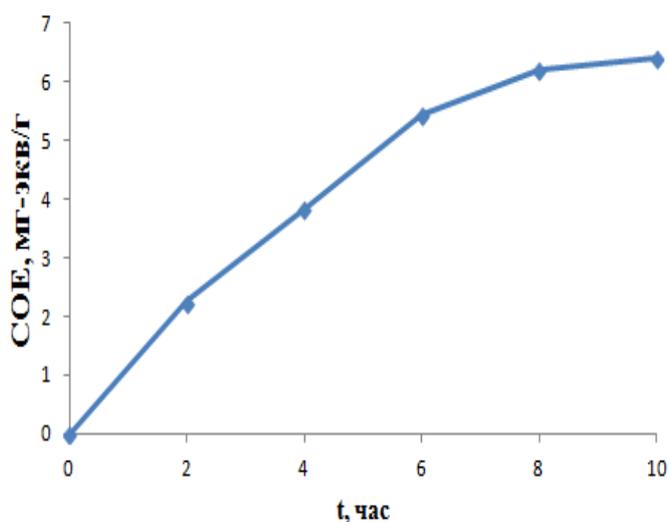


Рис. 2. Зависимость СОЕ анионита ППЭ-1 от продолжительности времени реакции ( $C_{\text{ПЭПА}}=80\%$ ;  $T_{\text{сорбции}}=100^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{дозревания}}=150^{\circ}\text{C}$ ).

Реакция модификации ПВХ полиэтиленполиамином является гетерогенным процессом. Как известно, в таких процессах, скорость реакции зависит только от концентрации вещества находящегося в жидкой фазе. Нами была построена логарифмическая зависимость степени превращения хлоридных групп полимера от концентрации полиэтиленполиамина и был рассчитан порядок скорости данной реакции от концентрации

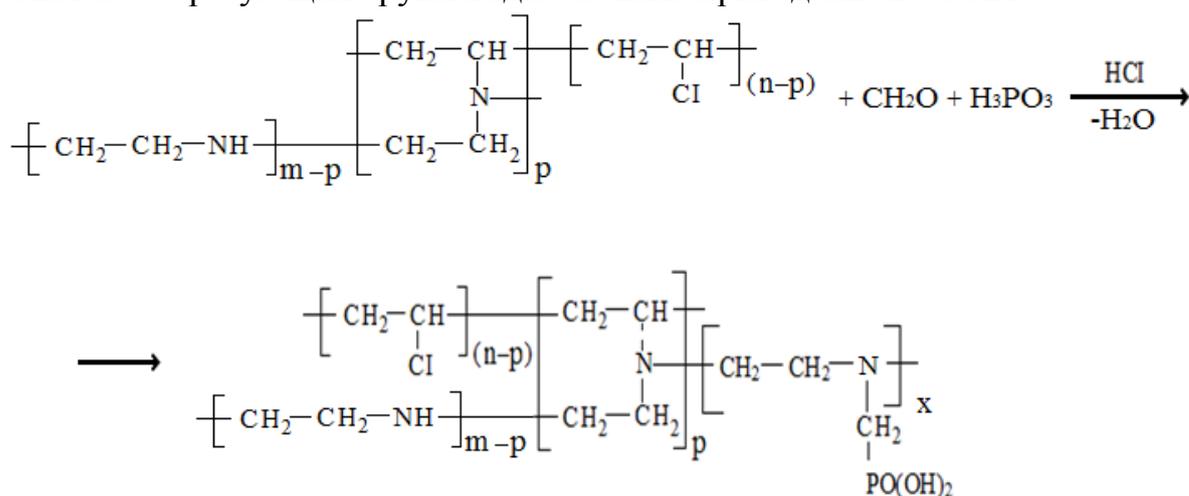
полиэтиленполиамина, значение, которого составляло 1,3. Таким образом, общее уравнение скорости данной реакции имеет следующий вид:

$$V=K \cdot C^{1,3}$$

Полученные данные свидетельствуют о подчинении кинетики данной реакции закономерностям гетерогенных процессов.

С целью получения азот- и фосфор содержащего полиамфолита полиамфолита изучена кинетика процесса модификации по реакции Чичибабина полученного на основе гранулированного поливинилхлорида анионита ППЭ-1 и в качестве сравнения анионитов МДА-1 и МДА-6 фосфитовой кислотой в присутствии формальдегида а также физико-химические свойства полученных полиамфолитов.

Сравнительный анализ ИК-спектров исходного анионита и полиамфолита полученного модификацией анионита фосфитовой кислотой в продукте фосфолирования появляются новые полосы поглощения в области 916 и 1075см<sup>-1</sup> соответствующие Р(О)(ОН)<sub>2</sub> группам и 1172см<sup>-1</sup> характеризующие валентные колебания ≡Р=О групп. При этом уменьшается интенсивность полос поглощения при 2850 ва 2820см<sup>-1</sup> соответствующих деформационным колебаниям =N-H групп. Потенциометрическое титрование полученного продукта, определение СОЕ как по кислотным так и по основным группам а также результаты элементного анализа показывают, что в итоге фосфорилирования анионита ППЭ-1 получен сорбент имеющий в своём составе два типа функциональных групп с различными свойствами. Из приведённого ниже строения продукта модификации видно, что в составе сорбента одновременно содержатся как аминные так и фосфитовые группы. Наличие в составе как кислотных так и основных групп свидетельствует о полиамфолитном характере полученного сорбента. Наличие в его составе как ионообменных так и комплексообразующих групп видно из нижеприведённой схемы:



Исследовано влияние различных факторов таких как продолжительность реакции, температура и концентрация фосфитовой кислоты на процесс фосфолирования анионита и выявлены закономерности протекания этой реакции. Расчитаны скорость реакции получения полиамфолита и порядок реакции по фосфорной кислоте. При фосфолировании анионита ППЭ-1 с

увеличением концентрации фосфитовой кислоты скорость реакции возрастает, порядок реакции по фосфитовой кислоте равен 1,4. Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс подчиняется закономерностям гетерогенных реакций первого порядка, а уравнение скорости реакции фосфолирования имеет следующий вид  $V = K \cdot [H_3PO_3]^{1,4}$ .

В третьей главе диссертации под названием «**Физико-химические и сорбционные характеристики полученных гранулированных ионитов**» определены параметры капиллярно-пористой структуры анионита и полиамфолита, полученных на основе поливинилхлорида, исследованы сорбционные способности этих ионитов по отношению к различным катионам и анионам.

Для определения удельной поверхности пор полученных полимерных материалов исследованы изотермы сорбции паров воды этими материалами. В связи с S – образным ходом кривых изотермы для расчётов параметров капиллярно-пористой структуры использовали уравнение БЭТ.

**Таблица 2.**

*Изменение параметров капиллярно-пористых структур образцов полимеров*

<b>Образец</b>	<b>ПВХ</b>	<b>ППЭ-1</b>	<b>ППЭ-1-Р</b>
$X_m$ , г/г	0,0019	0,0157	0,0189
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	6,86	55,13	66,45
$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	0,010	0,089	0,014
$r_k$ , Å	29,15	32,28	42,13

В таблице 2 приведены параметры капиллярно-пористых структур ПВХ и сорбентов ППЭ-1 и ППЭ-1-Р. Из таблицы видно, что при переходе от ПВХ к ППЭ-1 и ППЭ-1-Р величины сорбции ( $X_m$ , г/г), удельной поверхности слоёв полимера ( $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/г), размера пор ( $r$ , Å) и общий объём пор увеличиваются. Наблюдаемое явление объяснено изменением надмолекулярной структуры ПВХ в процессе модификации.

Полученный анионит и полиамфолит проявили высокую стабильность по отношению к химическим реагентам. Незначительное изменение статической обменной ёмкости анионита ППЭ-1 под механическим и химическим воздействиями свидетельствует о превосходстве его над конкурирующим зарубежным анионитом по механической и химической стабильности. Полиамфолит так же имеет высокую стойкость по отношению к химическим реагентам и после различных химических воздействий его статическая обменная ёмкость уменьшается в среднем 5-20%.

Для оценки термической стабильности полимеров проведён их термогравиметрический анализ (ТГ). Кривые термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показали, что сорбенты полученные модификацией ПВХ в частности анионит ППЭ-1 проявляют термическую стабильность до температуры 483К и в данном случае масса анионита за счёт потери влажности уменьшается на 20%. Термическая стабильность полиамфолита ППЭ-1-Р наблюдается до 503К и

при этом наблюдается незначительная потеря массы однако на кривой ДСК при температуре 465К наблюдается экзотермический пик величиной 49,87Дж/г характеризующий процесс сшивания в полимере. Полученные результаты показывают высокую термостабильность исследуемых ионообменных материалов.

В данной работе были сравнены некоторые физико - химические параметры зарубежного сорбента АН-31 и полученного нами ППЭ-1. Из таблицы 3 видно, что полученный сорбент по некоторыми параметрами превосходит зарубежный сорбент АН-31.

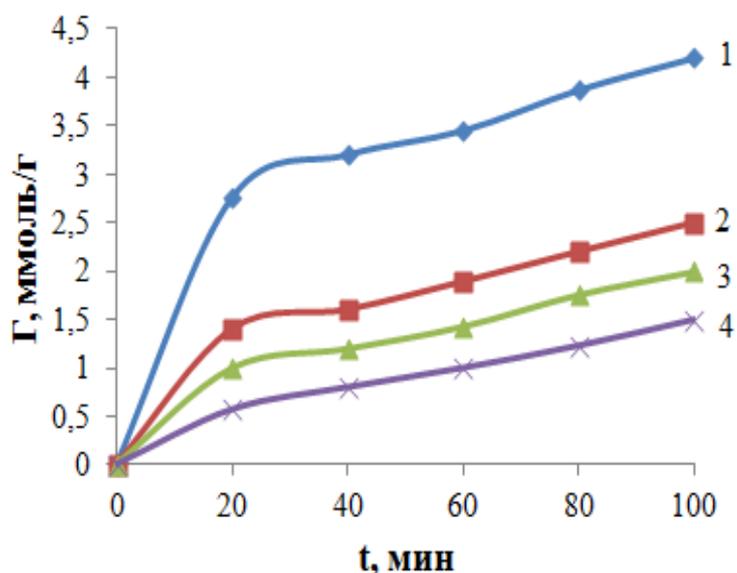
**Таблица 3**

*Физико-химические характеристики анионитов марки АН-31 и ППЭ-1*

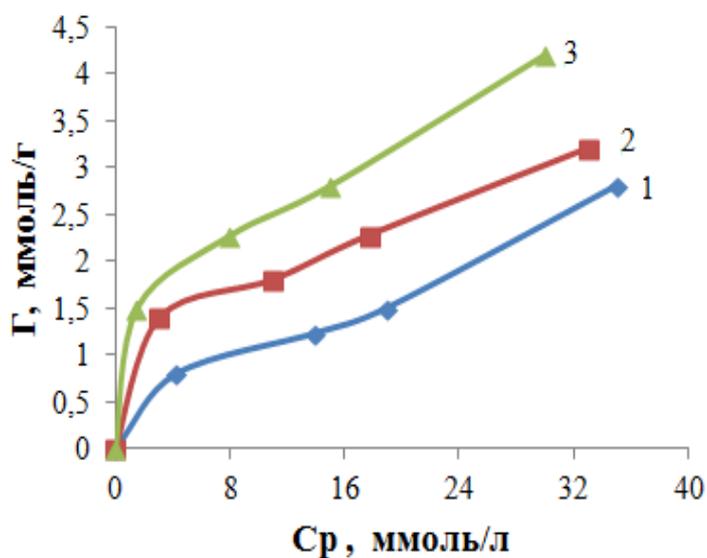
Наименование показателя	Норма для марки и сорта	
	АН-31	ППЭ-1
Внешний вид	Зерна желтого цвета	Зерна коричневого цвета
Гранулометрический состав:		
а) размер зерен, мм	0,4 – 2,0	0,4 – 2,0
б) коэффициент однородности	0,3	0,3
Содержание влаги %, не более	47	50,3
Удельный объем в –ОН форме см <sup>3</sup> /г	3,3±0,2	3,04±0,2
Полная статическая объемная емкость (ПСОЕ), мг·экв/мл, не менее	2,60	2,50
Динамическая обменная емкость (ДОЕ), мг·экв/мл, не менее	1280	1350
Осмотическая стабильность, % не менее	85,0	90,0
Механический прочность	90-95	90-98
Ионная форма	Хлоридная	Хлоридная

В частности ДОЕ данного анионита равно 1350 мг-экв/мл, что почти 1,1 раза больше чем для широко используемого зарубежного анионита АН-31 (1280). ПСОЕ=2,5 мг-экв/мл, максимальная прочность составляет 90-98%.

Исследована кинетика и термодинамика процесса сорбции ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и йода в растворённого в растворе иодистого калия анионитом на основе гранулированного поливинилхлорида.



**Рис. 3.** Кинетика поглощения йода анионитом ППЭ-1. 1, 2, 3, 4- концентрация йода соответственно 0,05; 0,025; 0,01; 0,0075 моль/л, температура-313К



**Рис. 4** Изотермы сорбции йода анионитом ППЭ-1 при различных температурах. 1, 2, 3 температура соответственно 293, 303, 313К

Изучено влияние различных внешних факторов на процесс поглощения йода анионитом ППЭ-1 (рис. 3, 4) и на основе полученных данных рассчитаны термодинамические параметры процесса сорбции (табл. 4).

Таблица 4

Изменение термодинамических параметров системы в процессе поглощения йода анионитом ППЭ-1

T, К	$\Gamma_{\infty}$ , ммоль/г	K, л/ммоль	$-\Delta G$ , Ж/моль	$-\Delta H$ , Ж/моль	$-\Delta S$ , Ж/моль·К
293	3,4	65,96	10226	27143	35
303	3,95	107,76	11784		39
313	4,35	109,53	12225		57,52

Из приведённых в таблице 4 данных видно, что процесс поглощения йода происходит самопроизвольно и сопровождается отрицательными изменениями свободной энергии, энтальпии и энтропии системы. Отрицательное значение изменения энтальпии и энтропии системы свидетельствует о сильном связывании йода сорбентом.

Исследованы закономерности сорбции ионов анионитом  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ППЭ-1. Изучена зависимость процесса сорбции от температуры и продолжительности процесса, концентрации дихромат ионов. На основе полученных результатов определена максимальная величина поглощения анионитом дихромат ионов и установлено увеличение константы адсорбции с возрастанием температуры. Показано, что статическая обменная ёмкость сорбента по отношению к дихромат ионам составляет 3,48 мг-экв/г. Выявленные кинетические и термодинамические параметры показывают высокое сродство к аниониту дихромат ионов и молекулярного йода и высокую устойчивость его к действию сильных окислителей.

С целью определения селективности полиамфолита на основе гранулированного поливинилхлорида с азот и фосфор содержащими группами к ионам цветных металлов изучены закономерности сорбция ионов меди (II), никеля (II) и индия (III) из искусственных растворов.

Для выявления закономерностей адсорбции обычно используют её изотерму. Изотермы адсорбции могут быть интерпретированы с помощью методов Фрейндлиха, Ленгмюра и Тёмкина. Анализ наших исследований показывает, что из значений параметров Фрейндлиха ( $n$ ) и Ленгмюра, фактора разделения ( $R_L$ ) можно заключить о подчинении закономерностям выгодного сорбционного процесса существующей системы. Рассматриваемая смола имеет высокое значение  $K_{\Phi}$  которое было связано с высоким сродством ионов металла на полиамфолит. Высокие значения параметров изотермы Темкина ( $b_1$  и  $K_T$ ) адсорбционного тепла  $b_1 = 265$  кДж/моль,  $316,5$  кДж/моль и  $609,8$  кДж/моль соответственно для Cu(II), Ni(II) и In (III) и высокий максимум энергии связи ( $K_T = 144$  л/г,  $76,8$  л/г и  $27$  л/г соответственно Cu(II), Ni(II) и In (III) показали хорошее сродство ионитов к изучаемым металлам.

На основе данных приведённых в таблице 5 можно отметить самопроизвольность изучаемых процессов. Приведённые выше константы сорбции позволяют установить следующий ряд металлов по их способности к поглощению полиамфолитом:  $\text{In(III)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$ . Полученные результаты так же свидетельствуют об увеличении отрицательного значения изменения энтальпии, энтропии и свободной энергии системы с возрастанием температуры.

**Таблица 5.**

*Изменение основных термодинамических параметров и констант сорбции ионов меди (II), никеля (II) и индия (III) полиамфолитом ППЭ-1-Р*

Ион металла	T, К	$\Gamma_{\infty}$ , ммоль/г	Константа сорбция, К·л/ммоль	$-\Delta G$ , Ж/моль	$-\Delta H$ , Ж/моль	$-\Delta S$ , Ж/моль·К
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	293	3,05	9,28	4385	12500	13,8
	303	3,32	14,0	4892		28,2
	313	3,85	21,7	6038		29,7
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	293	2,25	6,35	3590	11500	13,0
	303	2,48	8,43	4310		25,0
	313	2,74	10,84	4597		25,8
<b>In<sup>3+</sup></b>	293	1,85	4,18	2170	11200	11,85
	303	2,12	6,54	2631		21,6
	313	2,36	8,45	3127		23,1

Полученные результаты так же показывают об образовании стабильных комплексов между азот и фосфор содержащим сорбентом и ионами меди (II), никеля (II) и индия (III), и также показывает высокое сродство к полиамфолиту, способность образовывать прочный комплекс ионов меди (II) относительно других изучаемых ионов.

С целью отделения  $\text{V}_2\text{O}_5$  используемого в качестве катализатора при производстве серной кислоты от различных примесей, изучено влияние различных факторов на процесс сорбции ванадил ( $\text{VO}_2^+$ ) ионов и осуществлена его экстракция гранулированным полиамфолитом из искусственных растворов. С увеличением продолжительности сорбции, температуры и концентрации ванадил ионов возрастала сорбция ионов полиамфолитом, что свидетельствует о протекании процесса поглощения за счёт хемосорбции.

Для определения селективности полиамфолита ППЭ-1-Р по отношению к ионам металлов было использован сложный искусственный раствор содержащий ионы меди (II), никеля (II), цинка (II) и кобальта (II). Сорбцию ионов металлов в данном растворе проводили при динамических условиях в

активном положении. Для определения концентрации ионов металлов до и после сорбции полиамфолитом был использован атомно эмиссионный сорбционный метод анализа. Результаты анализа приведены в таблице 6.

**Таблица 6.**  
*Количественное определение металлов сорбированных полимером*

Наименование вещества	Металлы мг/кг			
	Cu	Ni	Cd	Zn
ППЭ-1-Р+Ме	6585	260	1250	1557

Как видно из данных приведённых в таблице 6 ионы меди (II) сорбировались к полиамфолиту ППЭ-1-Р в 5 раз больше чем другие ионы исследуемые ионы, что указывает на селективность полиамфолита ППЭ-1-Р к ионам меди (II) в большей степени, чем к остальным ионам в растворе.

**Таблица 7**  
*Многokратная динамическая сорбция ионов Cu (II) и Ni(II) на полиамфолит*

№	F, мл/мин	V, мл (протекающий общ. объем)	V <sub>ион</sub> , мл (объем ионита в колонке)	ДОО ммол-экв/г	ПДОО ммол-экв/г	α
<b>Cu<sup>++</sup></b>						
1	1	700	30	2,51	2,92	0,86
2	1	700	30	2,51	2,92	0,86
3	1	700	30	2,51	2,92	0,86
4	1	700	30	2,51	2,92	0,86
5	1	700	30	2,51	2,92	0,86
6	1	700	30	2,51	2,92	0,86
7	1	690	30	2,46	2,875	0,85
<b>Ni<sup>++</sup></b>						
1	1	540	30	2,0	2,25	0,89
2	1	540	30	2,0	2,25	0,89
3	1	540	30	2,0	2,25	0,89
4	1	540	30	2,0	2,25	0,89
5	1	540	30	2,0	2,25	0,89
6	1	540	30	2,0	2,25	0,89
7	1	540	30	2,0	2,25	0,89

Одним из важных требований к ионнообменным материалами в промышленности является многократность использования ионита, т.е. после скольких этапов сорбции и десорбции ионит сохраняет свою

сорбционную способность. Сорбция и десорбция ионов Cu (II) и Ni(II) проводились 7 раз, результаты этих исследований приведено на таблице 6. Как видно из таблицы 7 полиамфолит ППЭ-1-Р, полученный на основе поливинилхлорида при многократной сорбции и десорбции ионов меди (II) и Ni(II) не меняет свою сорбционную способность. Это свидетельствует о высокой химической, физической и механической прочности ионита. Сорбированные металлы на полиамфолит в динамических условиях десорбировались водным раствором 0,5 Н серной кислотой.

**Таблица 8.**

*Десорбция ионов меди и никеля из полиамфолита ППЭ-1-Р 0,5 Н водным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

Метал	Масса сорбента, гр	V, мл (протекающий общий объем)	Объем элюата, мл	Концентрация металла в элюате мол/л	Степень десорбирования, %
Cu	12	700	160	0,215	98,5
Ni	12	540	160	0,163	96,8

Как видно из таблицы 8 степень десорбции ионов Cu и Ni составляет соответственно 98,5 % и 96,8 %. При помощи полиамфолита ППЭ-1-Р можно увеличивать концентрацию ионов в растворе несколько раз. Следовательно, полиамфолит ППЭ-1-Р может быть рекомендован для использования при извлечении цветных и драгоценных металлов из технологических растворов.

В четвертой главе диссертации под названием «**Возможные области применения синтезированных анионитов и полиамфолитов**» с целью приготовления для химической промышленности обессоленной воды с помощью анионита ППЭ-1 были проведены опытно –испытательные работы в технологических условиях по очистке от анионов декатионизированной воды в цехе водоподготовки относящегося к АО «Махам-Ширчиқ».

С целью обессоливания речной воды в технологических условиях было осуществлено включение 50л сорбента в технологический цикл в рабочем состоянии и проверена его способность удаления анионов из декатионизированной воды. Полученные результаты приведены в таблице 5.

Из приведённых в таблице 9 данных видно, что анионит полученный на основе гранулированного поливинилхлорида проявляет высокую эффективность при обессоливании речных вод. Анионит АН-31 похожий по своим свойствам на анионит ППЭ-1 и являющийся его конкурентом имеет продолжительность работы 8-10 часов, это свидетельствует о превосходстве анионита на основе местного сырья в продолжительности цикла очистки почти 2 раза.

Таблица 9

*Результаты опытно-промышленных испытаний анионита ППЭ-1 в технологических условиях в АО «Махат-Chirchiq»*

№	Дата проведения	Общая щелочность, ммоль/дм <sup>3</sup> (не более 0,8)	Концентрация хлоридов, мг/дм <sup>3</sup> (не более 1)	pH (не менее 6,0)	Рабочее время
1	29.04.2015	0,02	0,65	6,8	18
2	05.05.2015	0,02	0,60	6,2	14
3	13.05.2015	0,02	0,78	6,5	12
4	19.05.2015	0,04	0,77	6,8	18
5	01.06.2015	0,01	0,72	7,1	14
6	08.06.2015	0,02	0,70	6,2	17
7	15.06.2015	0,02	0,70	7,0	15
8	19.06.2015	0,02	0,88	6,4	17
9	25.06.2015	0,01	0,72	6,5	15
10	30.06.2015	0,02	0,68	6,8	17
11	Ўртача	0,02	0,72	6,6	15,7

На предприятии АО «Ферганаазот» была создана установка на основе полученного и используемых в промышленности анионитов по очистке метилдиэтанолами используемого в газоочистке конверторного газа используемого в синтезе аммиака от термически стойких солей и проведены её промышленные испытания. При этом экономическая эффективность применения анионитов в очистке метилдиэтаноламина достигала 10 млн. сум в год.

Проведены исследования по выделению металла индия из сложных технологических растворов Цинкового завода АГМК. Было осуществлено выделение индия в статических условиях из технологического раствора содержащего индия - 52,5мг/л, мышьяка - 1700мг/л, сурьмы - 46мг/л, также в нём присутствовали и ионы других металлов.

Таблица 10

*Показатели извлечения металлов из технологических растворов сорбентами. Исходные концентрации индий -52,5 мг/л, мышьяк-1700 мг/л, сурьма-46 мг/л*

№	Тип сорбента	Остаточная концентрация, мг/л		
		In	As	Sb
1	АСС-3-4-Ф	27	718	36,1
2	МДА-6-Р	37	1070	29,8
3	МДА-1-Р	39	996,5	32,0

Из приведённых выше в таблице данных видно, что лучше всех из технологического раствора выделяет индий фосфор содержащий волокнистый сорбент АСС-3-4-Ф. Однако из-за того, что сорбент является волокнистым его механическая прочность мала и это вызывает определенные трудности при использовании в технологических условиях. Гранульные сорбенты МДА-1-Р МДА-6-Р поглощают ионы индия в меньшей степени чем волокнистый сорбент однако гранульный полиамфолит имеет высокую прочность и его преимуществом является многократность его использования.

В пятой главе диссертации под названием «**Методика проведения химических превращений полимеров**» приведены свойства использованных реактивов, методика химической модификации полимерных материалов и методика исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведённых исследований по докторской диссертации на тему «Получение и физико-химические свойства азот и фосфорсодержащих ионитов на основе поливинилхлорида» представлены следующие выводы:

1. С целью получения анионита и поликомплексона содержащего в своём составе азот и фосфор исследовано влияние различных факторов на модификацию поливинилхлорида полиэтиленполиамином и фосфитовой кислотой в присутствии формалина, значение энергии активации процесса модификации, зависимость скорости реакции только от концентрации низкомолекулярных компонентов позволяет выявить подчиненность изучаемых процессов закономерностям наблюдаемым в гетерогенных реакциях.

2. Методами ИК-спектроскопии, элементным и термическим анализом и аналитическими методами доказано строение полученных анионитов и поликомплексонов на основе гранулированного поливинилхлорида и их химическая и термическая стойкость. Выявлена возможность проявления ионообменных свойства анионита за счёт наличия в его составе аминогрупп, а поликомплексона за счёт наличия аминогрупп и остатков фосфитовой кислоты.

3. В лабораторных и в промышленных условиях для полученных анионитов и полиамфолитов исследованы установленные в государственном стандарте основные физико-химические свойства и показано, что по найденным характеристикам не уступает используемому в промышленности аниониту АН-31.

4. Исследована кинетика и термодинамика процесса сорбции ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и йода в водном растворе иодида калия анионитом синтезированным на основе гранулированного поливинилхлорида. Определённые кинетические и термодинамические параметры показали высокое сродство анионита к бихромат ионам и молекулярному йоду и устойчивость его к воздействию сильных окислителей.

5. Исследованием кинетики и термодинамики процесса извлечения ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{In(III)}$  и ванадия (I) поликомплексоном на основе гранулированного поливинилхлорида установлен порядок селективности сорбента по отношению к цветным металлам который имеет следующий вид:  $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{In(III)} > \text{ванадил (I)}$ .

6. Исследованы процессы динамической сорбции и десорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{In(III)}$  и синтезированным поликомплексоном. Полученные результаты указывают на химическую стойкость поликомплексона и возможность рекомендовать его для многократного использования. Достигнута возможность селективного извлечения ионов индия и концентрирования его растворов из сложных технологических растворов

цинкового завода АГМК с помощью азот и фосфор содержащего поликомплексона.

7. На опытно-промышленной установке АО «Махам-Чирчиқ» получена укрупнённая партия анионита на основе гранулированного поливинилхлорида с высокой эффективностью обессоливающая природные воды. При этом длительность работы анионита была на 10-15% выше по сравнению с конкурирующим анионитом. Согласно протокола заседания №42 от 28.04.2016 года Кабинета Министров Республики Узбекистан рекомендовано наладить производство анионита ППЭ-1 и и выделено 1 млрд. сум средств АО «Махам-Чирчиқ».

8. С применением анионита достигнута высокая эффективность при уменьшении концентрации загрязняющих термически стойких солей в метилдиэтаноламине используемом при очистке конверторного газа в АО «Ферганаазот» (Справка АО «Ферганаазот» № 37/3768 от 26 июля 2016 года). При этом использование анионитов для очистки метилдиэтаноламини от термически стойких солей привела к экономическому эффекту в размере 10 млн. сум в год.



**ONCE-ONLY SCIENTIFIC COUNCIL FOR AWARDING THE  
SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCES 14.07.2016.K.01.02.  
AT THE NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**BEKCHANOV DAVRONBEK JUMANAZAROVICH**

**OBTAINING AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF  
NITROGEN -AND PHOSPHORUS CONTAINING IONITES ON THE  
BASE OF POLYVINYLCHLORIDE**

**02.00.04 – Physical chemistry  
02.00.06 – High-molecular compounds  
(chemistry)**

**ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION**

**TASHKENT – 2016**

**The title of the doctoral dissertation has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration number of 28.04.2016/B2016.2.K85**

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

The full text of the doctoral dissertation is placed on web page of Scientific Council 14.07.2016. K.01.02 at National University Uzbekistan to the address [www.ik-kimyo.nuuz.uz](http://www.ik-kimyo.nuuz.uz).

The abstract of doctoral dissertation in three languages (Uzbek, Russian and English) is available online [ik-kimyo.nuu.uz](http://ik-kimyo.nuu.uz) and on the website of «ZIYONET» information and educational portal ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)).

**Scientific consultant:**

**Mukhamediev Mukhtarjan Ganievich**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**Official opponents:**

**Sharipov Khasan Turapovich**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**Rakhmonberdiyev Gappor**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**Ruzimurodov Olim Norbekovich**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**Leading organization:**

Tashkent Institute of Textile and Light Industry

The defense of the dissertation will take place on « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016 at \_\_\_\_\_ at the meeting of Scientific Council 14.07.2016. K.01.02 at the National University of Uzbekistan. (Address: 100172, Tashkent, 108, 4, University str. Ph.: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. E-mail:chem0102@mail.ru).

The doctoral dissertation has been registered at the Information Resource Centre of the National University of Uzbekistan under No 4 (Address: 100174, 4 University street, Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, tel.: (+99871) 236-46-55; fax: (99871) 246-02-24.

The abstract of the dissertation is distributed on « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016  
Protocol at the register No \_\_\_\_\_ dated « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016.

**A. S. Rafikov**  
Chairman of once-only Scientific Council for awarding  
the scientific degree of Doctor of Sciences; Doctor of  
Chemical Sciences, Professor

**D. A. Gafurova**  
Scientific Secretary of once-only Scientific Council for  
awarding the scientific degree of Doctor of Sciences,  
Doctor of Chemical Sciences

**Kh. T. Sharipov**  
Chairman of once-only Scientific Seminar under of  
once-only Scientific Council for awarding the scientific  
degree of Doctor of Sciences, Doctor of Chemical  
Sciences, Professor

## INTRODUCTION (abstract of doctoral dissertation)

**The urgency and relevance of the theme of dissertation.** Nowadays applying of state-of-the-art technologies is becoming a very urgent task to face ecology and climate challenges due to fast development of various branches of industry and energy production, and also to be able to meet competition in the market. It is especially noticeable in such activities as desalination of natural water for industrial usage, extraction of precious metals from process solutions, wastewater treatment by ion-exchange technologies. «For the past years the need for technology solutions based on ion-exchange has been increasing. A considerable part of materials used for water purification is ion-exchange resins»<sup>1</sup>.

Starting from the very beginning of our independence, in Uzbekistan all required conditions have been creating for industrial development and new nonwaste productions of competitive, ecological and import-substituting goods are creating. We can name some of them - «Shurtan Gas Chemical» and «Ustyurt Gas Chemical», producing polymers using local raw materials, and a new chemical plant which is creating at «Navoiyazot Ltd» and expecting to be completed in 2017 with annual production of 100000 tons of polyvinylchloride (PVC). It makes possible to diversify chemical industry by creation of production of various polymer materials having different and complex properties.

Developing and increasing of industrial production over the world creates new demands for sorbent materials, especially targeted researches on synthesizing sorbents having complex properties are one of high-priority tasks and the following aspects are of high interest: obtaining ion-exchange materials having complex properties and containing acidic as well as basic groups, determining the selectivity of synthesized sorbents for precious, rare and nonferrous metals, waste water treatment by removing toxic and heavy metal ions.

The study aims particularly at solving tasks defined in President's Decrees №916 dated 15 July 2008 «On additional measures to stimulate innovation projects and technology implementation into production» and №1071 dated 11 March 2009 «On measures to accelerate creation and adoption of production of new types of chemical products» and other relevant legal documents.

**Relevant research priority areas of science and developing technology of the republic.** The study has been carried out in compliance with the high-priority direction of science and technologies development VII. «Chemical technologies and nanotechnologies».

**A review of international research on the topic of dissertation.** <sup>2</sup>Research activities on synthesizing ionites and polycomplexons are carrying out in leading Research Centres and Universities over the world, such as Université Européenne de Bretagne, France; Centre for Environmental Risk Assessment and Remediation, University of South Australia; Queen's University Kingston, Ontario, Canada;

---

<sup>1</sup> Inamuddin Dr., Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology. Theory and Materials. Springer Dordrecht Heidelberg: New York London. - 2012, - Vol. I. - 560 p.

<sup>2</sup> Review of foreign scientific research on the subject of the thesis is prepared [www.dissercat.com](http://www.dissercat.com), <http://www.fundamental-research.ru> Inamuddin Dr., Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology II Applications. Springer Dordrecht Heidelberg: New York London. - 2012. - Vol. II. - 438 p, and other sources.

Texas Technical University, USA; Department of Environmental Sciences University of Virginia, USA; University of Bucharest, Rumania; Engineering & Technology Aligarh Muslim University, India; Hunter College of the City University of New York, USA; University of Wisconsin - Green Bay, Madison, USA; Institute for Institut, Germany; University of Florida, Gainesville, Florida, USA; Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-University of Technology, Sydney, Australia; Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden; Alborz University of Medical Sciences, Iran; Uzbekistan National University.

Some noticeable results obtained during research activities on studying the obtaining of ionites containing different functional groups and physical and chemical properties of such ionites are: ion-exchange resins containing basic as well as acidic groups have been synthesized and their selectivity for some ions has been determined (University of Florida, Gainesville, Florida; Engineering & Technology Aligarh Muslim University; University of Bucharest; Department of Environmental Sciences University of Virginia); the high selectivity of granular complexing sorbents for precious, rare and non-ferrous metals has been found (Hunter College of the City University of New York; University of Bucharest; Queen's University Kingston, Ontario); sorbents were applied in waste-water treatment to remove toxic and heavy metals (University of Wisconsin - Green Bay, Madison; Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm; University of Technology, Sydney).

Research works are conducting over the world on synthesizing granular ion-exchange and complexing resins and studying their physical and chemical properties in the following high-priority directions: increasing the selectivity of sorbents for specific ions, obtaining new ion-exchange materials having a high sorbing properties and thermal and chemical resistant for industrial and ecology use, for analytical purpose and for use ecology and hydrometallurgy.

**Degree of study of the problem.** Nowadays the activities on producing ion-exchange materials combining both ion-exchange and complexing properties by modifying polyvinylchloride with different reagents are of high interest. Abroad lots of researches on synthesizing such materials by modifying polyvinylchloride in different conditions and studying physical and chemical properties of obtained ion-exchange materials have been carried out by S. Moulay, K. Hashimoto, S. Suga, Y. Wakayama, A. R. Roudman, R. P. Kusy, G. Martines, I.S. Ahamed, A.K. Ghoniam, A.A. Abdel Hakim. In Uzbekistan materials with new properties have been synthesized by modifying polyvinylchloride in different conditions by our scientists M.A.Askarov, S.Sh.Rashidova, S.S.Negmatov, U.N.Musaev, T.M.Babaev, A.T.Djalilov.

However the process of synthesizing the granular sorbents containing nitrogen and phosphorus groups, using polyvinylchloride as a substrate and physical and chemical properties of obtained sorbents have not been properly studied. Synthesizing new sorbents having both ion-exchange and complexing properties, using polyvinylchloride as a substrate, and studying physical and chemical

properties of obtained sorbents will create a basis for production of new, competitive and import substituting ion-exchange resins using local raw materials.

**Connection of the theme of dissertation with the scientific- research works of higher educational institution, which is the dissertation conducted in:** The research work has been completed under Uzbekistan National University projects IOT-7-4-2015 «Development of anionite production technology» (2015-2016), A-7-23 «The technology of extracting copper ions from waste-waters by the use of local sorbents» (2015-2017), and contracts 62/2012 «Producing anionites on PVC substrate» (2012-2015), 45/2010 «Development of technology of indium ions extraction from OMMC technology solutions by the use of ion-exchange resins made of local raw materials» (2010-2012).

**Purpose of research work:** is synthesizing anionites and polyampholitic resins containing nitrogen and phosphorus groups by modifying polyvinylchloride and studying the physical and chemical properties of obtained products.

**The tasks of the research work:**

investigation the influencing factors on modifying granular polyvinylchloride with polyethylenepolyamine to find the optimal conditions of production process;

investigation kinetics of modifying the obtained anionite by phosphorous acid in presence of formalin and determination of optimal conditions of producing polyampholitic resins containing nitrogen and phosphorous;

determining changes thermodynamic and kinetic parameters absorption of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  and halogen ions by anion-exchanger, Cu(II), Ni(II), In(III) and vanadyl (I) ions by polyampholitic resin in synthetic solutions;

application the obtained anion-exchange resin to purify river waters;

purifying methyldiethanolamine used in gas purification from thermic stable salts using synthesized and commercial anion-exchange resins;

extraction of In(III) ions from complex technological solutions in hydrometallurgy plants;

developing recommendations for industrial production of synthesized anion-exchange resin.

**The object of the research work** polyvinylchloride, polyethylenepolyamine, phosphorous acid, anion-exchange and polyampholytic resins, non-ferrous metals ions, molecular iodine, decationized water, technologic solutions.

**The subject of the research work** chemical modification, identification, physical and chemical properties, sorption, desorption, process kinetics and thermodynamics.

**Methods of research work.** IR spectroscopy, element analysis, differential thermal analysis, potentiometry, spectrophotometric analysis, atomic emission spectrometry.

**Scientific novelty of the research work** consists of:

Optimal conditions for synthesis of anion-exchange resin using granular polyvinylchloride as a substrate have been determined for the first time;

it has been shown that reaction depends on porosity of modified polyvinylchloride structure and follows under heterogeneous reaction kinetics rules;

ion-exchange resin containing nitrogen and phosphorous groups and having polycomplexon properties has been synthesized by modifying granular polyvinylchloride based anionite with phosphorous acid; optimal conditions for this process have been developed;

it has been found that synthesized ionites have high sorption efficiency, thermic and mechanical resistance and are similar to those of commercial anionite AN-31 in terms of abovementioned characteristics;

high sorption factors of synthesized anionites and polycomplexons for chromate, copper, vanadium, nickel, indium ions and iodine have been found and metal ions have been extracted in dynamic conditions from complex solution containing copper (II), nickel (II), zinc (II), cobalt (II) and high selectivity of polyampholitic resin for Cu(II) ions has been found.

#### **Practical results of the work are:**

the properties of anion-exchange material synthesized using polyvinylchloride as a substrate have been studied in technological conditions and it has been found that it has the same properties as imported competitive anionite does.

the obtained anionite has been examined at «Maxam-Chirchiq Ltd.» company on water desalination using a pilot device and good results have been obtained;

selective sorption and effective concentrating of indium from complex technological solution of zinc production have been achieved at «OMMC» company;

a device for purification of methyldiethanolamine (used for purifying conversion gas in ammonia production) from impurities of thermic stable salts has been designed.

**The reliability of the results.** Modern experimental methods such as IR spectroscopy, element analysis, differential thermal analysis, potentiometry, spectrophotometry, atomic emission spectrometry have been used to study the process of synthesis of anionites and polyampholytes using polyvinylchloride as a substrate and their properties. Conclusions have been done based on results obtained by the use of mathematical statistics and equations of modern theories of kinetics and thermodynamics, molecular sorption and ionic equilibrium.

**Theoretical and practical significance of the study.** Scientific importance consists in determining the optimal conditions for synthesizing anionite and polyampholitic resins using granular polyvinylchloride as a substrate by studying the reaction kinetics as well as in determining sorbents' anion and cation affinity by studying sorption kinetics and thermodynamics.

Practical importance consists in developing process regulation for anionit synthesis and its use for desalination of natural waters for industrial use, purification of methyldiethanolamine (used for purification gases in industry) from contaminants and extraction of indium from technological solutions.

**Implementation of the research results.** On obtained results of synthesizing ionites based on granular polyvinylchloride:

an invention patent of Intellectual Property Agency of Uzbekistan (No IAP05232 dated 16 May 2016) for obtaining a new polyampholite containing nitrogen and phosphorus using granular polyvinylchloride as a substrate has been obtained. The conditions have been created for synthesizing new import-substituting polymeric sorbents;

new polymeric sorbents have been applied at «Fargonaazot» company to remove impurities of thermic stable salts from methyldiethanolamine used for gas purification and high efficiency of impurities removal has been obtained (Letter of «Fargonaazot» №37/3768 dated 26 June 2016). Efficiency increase by 1.5% compared to imported anionites has been achieved.

**Approbation of the research results.** Obtained results were presented in local and international conferences: «11-th international Symposium on Polyelectrolytes», Moscow, 2016; «Under the sponsorship of IUPAC 8<sup>th</sup> International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems», St. Petersburg, 2014; XIV Conference «Ionites-2014», Voronezh; «Chromatography: theory and practice», Samara, 2015; «Regional Conference on Chemical Engineering», Moscow, 2012; International Conference «New composite materials from local and secondary raw-materials», Tashkent, 2011; International Conference «Modern problems of polymer science», Tashkent, 2013.

**Publication of the research results.** 22 articles on Research results have been published, 10 of them in journals recommended by the Higher Attestation Commission of Uzbekistan, 3- in international journals and 1 Patent of Uzbekistan obtained.

**The structure and volume of the doctoral dissertation:** Dissertation presented on 196 pages and consists of Introduction, 5 Chapters, Conclusion, References, Attachments.

## THE MAIN CONTENTS OF THE DISSERTATION

**In the introduction,** part importance of and need for the completed research is justified, objectives and tasks, as well as objects and subjects of the research are defined, its compliance to the country's high-priority direction of science and technologies development is described, scientific novelty and applied results are expressed, scientific and practical importance of the obtained results are discovered, information on how to implement the outcome of the research, publications and the structure of the dissertation is given.

In the first Chapter of the dissertation titled «**Synthesis of anionites and polyampholites and their physical and chemical properties (literature review)**» a comparative analysis of literature data on the process regularity of synthesis of nitrogen and phosphorous containing anionites, cationites and polyampholites by chemical modification of polymers containing functional groups, physical and chemical properties of synthesized sorbents and their selectivity has been done.

As well in this Chapter researches conducted in Uzbekistan and abroad on applying sorbents in solving ecology problems are presented.

In the second Chapter called «**Physical and chemical peculiarities of synthesis of anionites and nitrogen and phosphorous containing polycomplexons**» the influence of different factors on chemical modification of granular PVC with polyethylenepolyamine and further synthesis of polyampholite are studied.

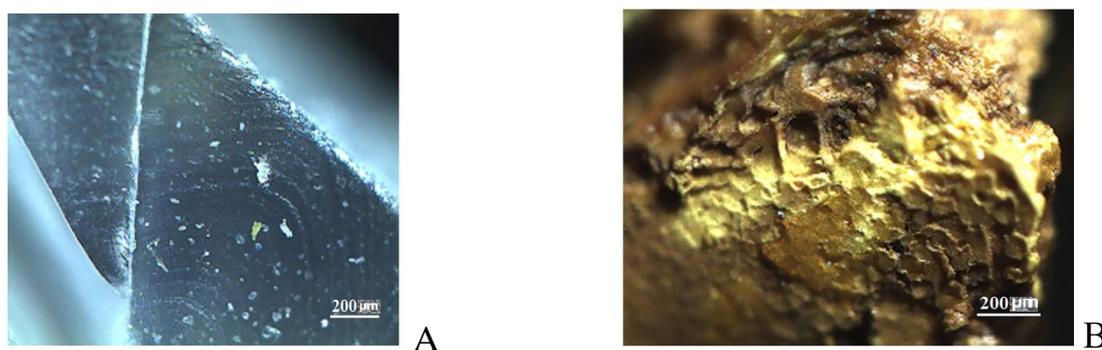
Dialkylphthalates are used as a plasticizing agent during production of granular PVC. To form porous layer in PVC granules a plasticizer is removed by extraction with a mixture of ethylacetate and ethanol prepared in different volume ratio for 1 to 4 hours. As a result of extraction the weight of PVC granules is decreased by 5% – 38% (Table 1). It has been found that by increasing ethylacetate ratio weight and size of PVC granules decreased and the best result was obtained for a mixture with a ratio of 8:2.

**Table 1**

*Change of parameters of PVC granules during extraction process*

Polymer	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> : C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH mixture volume ratio						
	Before extraction	0:10	2:8	4:6	6:4	8:2	10:0
PVC weight decrease (%)	0	5	8	14	28	35	38
Decrease of size of PVC granules (mm)	1-3	1-2,8	0,8-2,8	0,8-2,6	0,7-2,5	0,5-2,5	0,5-2,5

During the extraction process a porous layer is formed on PVC granules (Figure 1, Table 2)

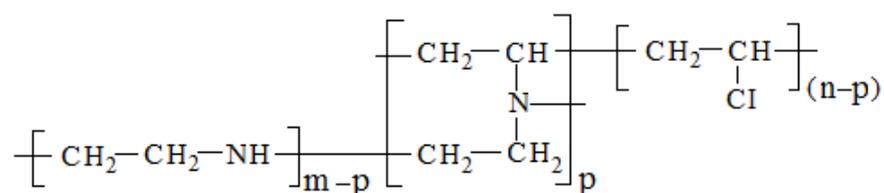


**Figure 1.** Images of polyvinylchloride (A) and anionite (B) unger optical microscope

After extraction polyvinylchloride is modified with aqueous solutions of polyethylenepolyamine of different concentration (50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100%) for 2, 4, 6, 8 hours at 393, 403, 413, 423 and 433K. The highest static capacity of formed anionite for HCl has been determined and found as 5.78mg-equivalent/g.

Optical imaging of modified anionite has shown that a porous layer is formed on granules and their surface is roughened. The porosity of the granules has increased by 2 times and consequently the sorption efficiency improved.

Analysis of element composition of amination product has shown that it contains 7.1% of nitrogen. Using potentiometry it has been found that  $pK_0$  is equal to 10.7 and 8.0, therefore the product contains two different functional groups, one strong basic and another weak basic. Using IR-spectroscopy it has been found that the intensity of valent vibration C-Cl bond at  $609-744\text{ cm}^{-1}$  has decreased, new valent and deformation vibrations in a region of  $1460-1570\text{ cm}^{-1}$  which is characteristic for  $>N-H$  groups as well as and  $1070-1290\text{ cm}^{-1}$  which is characteristic for C-N bounds, has appeared. Based on these results the molecular structure of the product can be expressed as follows:



Chemical modification of polyvinylchloride with amines was studied by S.Moulay, A.Roudman, R.Kusy, T.Kameda, M.Ono, G.Grause and other reseachers and various aminated anionite-exchange materials were synthesized. However regularities of modification process of polyvinylchloride with polyamines and physical and chemical properties of synthesized anionites have not been studied.

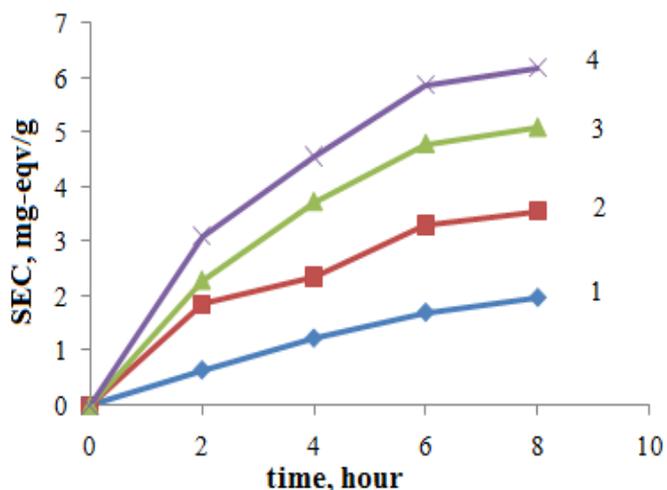


Figure 2. Dependence of anionite's static capacity on modification duration (1,2,3,4 – reaction temperature is 393, 403, 413, 423K respectively)

The factors influencing on static capacity of anion-exchange material obtained by modifying polyvinylchloride, such as polyethylenepolyamine concentration, reaction temperature and process duration have been studied. It has been found that increasing all these factors leads to increasing static capacity of the anionite. It is obvious that increasing of temperature will increase a number of

active molecules, and increasing reaction duration will increase probability of reacting of aminogroups of polyamine with chlorine groups of polyvinylchloride and which in turn increase the reaction yield.

Reaction activation energy has been found by studying temperature influence on modification process using graphical method. Activation energy has been calculated using  $E = R \cdot \lg \alpha$  formula and found as equal to 108.3 kJ/mole.

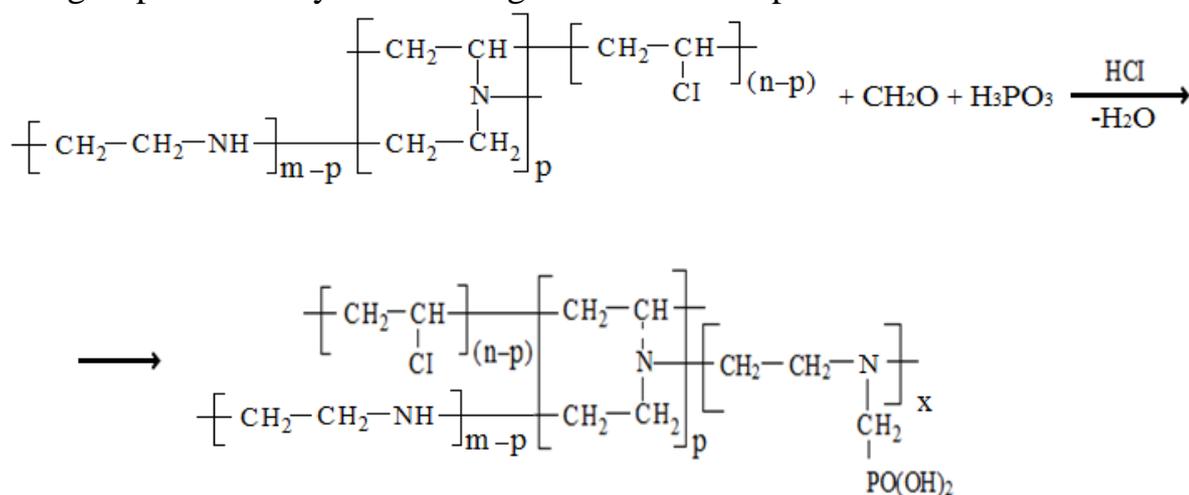
Modification reaction of PVC with polyethylenepolyamine is heterogeneous process and consequently the reaction rate depends on concentration of reagent in liquid phase. Logarithmic dependence of modified chloride on polyethylenepolyamines concentration has been designed and order of reaction speed has been calculated which was equal to 1.3. Therefore the general equation of reaction rate is:

$$V = K \cdot C^{1.3}$$

Obtained results confirm that the reaction kinetics follows laws of heterogeneous process.

In order to synthesize polyampholite containing nitrogen and phosphorous, kinetics of modification of granular polyvinylchloride with polyamine and physical and chemical properties of produced PPE-1 amphotite have been studied. For comparison kinetics of modification of MДA-1 and MДA-6 anionites with phosphorous acid in the presence of formaldehyde applying «Chichibabin» reaction and physical and chemical properties of synthesized products have been studied.

By comparing IR spectra of initial anionite and polyampholite synthesized by modifying the anionite with phosphorous acid, it has been found that in final product's spectrum new absorption peaks appeared at  $916 \text{ cm}^{-1}$  and  $1075 \text{ cm}^{-1}$  (characteristic for  $\text{P(O)(OH)}_2$ ) and  $1172 \text{ cm}^{-1}$  (characteristic for  $\equiv\text{P=O}$ ). The intensity of absorption peaks at  $2850 \text{ cm}^{-1}$  and  $2820 \text{ cm}^{-1}$  (characteristic for  $\equiv\text{N-H}$ ) decreased. Potentiometry, element analysis and determination of static capacity for basic and acidic gropes has shown that a sorbent obtained by phosphorylation of PPE-1 anionite has two different functional groups. Examining a structure given below we can see that the sorbent has amino and phosphorous groups. Therefore it is a polyampholytic resin which has basic as well as acidic properties. Its functional groups can act by ion-exchange as well as complexation:



The influence of such factors as temperature and concentration of phosphorous acid, reaction duration on phosphorylation process are studied and the reaction pattern has been found. The reaction rate of polyampholyte producing process and the order by phosphite acid have been calculated. The reaction rate increases by increasing phosphorous acid concentration, the reaction order by phosphorous acid equal to 1,4. Therefore the reaction follows rules of heterogeneous reactions of first order and is described by  $V = K \cdot [H_3PO_3]^{1,43}$  equation.

The third chapter of the dissertation titled «**Physical-chemical and sorption properties of synthesized granular ionites**» parameters of capillary-porous structure of PVC based anionite and polyampholyte have been determined, the sorption characteristics for various cations and anions have been studied.

The absorption isotherm of water steam was studied in order to calculate specific surface area of produced polymer materials. Because the absorption isotherm of polymers was S-shaped, the BET formula has been used for calculation.

**Table 2**

*Change parameters of capillary-porous structures of polymer samples*

<b>Sample</b>	<b>PVC</b>	<b>PPE-1</b>	<b>PPE-1-P</b>
$X_m, \text{g/g}$	0.0019	0.0157	0.0189
$S_{\text{sol}}, \text{m}^2/\text{g}$	6.86	55.13	66.45
$W_0, \text{cm}^3/\text{g}$	0.010	0.089	0.014
$r_k, \text{Å}$	29.15	32.28	42.13

In Table 2 parameters of capillary-porous structure of PVC and PPE-1 and PPE-1-P sorbent are given. It is clear from the table that by transferring from PVC to PPE-1 and PPE-1-P the sorption ( $X_m, \text{g/g}$ ), specific surface of polymers ( $S_{\text{sol}}, \text{m}^2/\text{g}$ ), size of pores ( $r_k, \text{Å}$ ) and the total volume of pores increase, this process has been explained by a change of PVC supramolecular structure during modification process.

The resistance of PPE-1 anionite and PPE-1-P polyampholyte, synthesized from granular polyvinylchloride, to various reagents as well as the solutions of powerful oxidizer, strong acids and strong bases has been studied.

Synthesized anionites and polyampholytes demonstrated a high resistance to chemical reagents. PPE-1 anionite has superiority over a foreign (AH-31) anionite with its high mechanical and chemical stability and very small decrease of its static capacity after mechanical and chemical effects. Polyampholyte is highly stable to various chemical reagents and after several chemical influences the average decrement of its static capacity has not been greater than 5-20%.

In order to evaluate thermal stability, thermogravimetric (TG) analysis of polymer materials has been carried out. Curves of thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (DSC) shows that sorbents produced by modifying PVC, in particular PPE-1 anionite, were thermal stable up to 483K and in that case the mass of anionite has been decreased by 20% because of the loss of

moisture. PPE-1-P polyampholyte was stable up to 503K with slightly decreasing of mass, however on DSK curve there have been an exothermal peak of 49.87J/g at 465K which characterizes cross-linking process. Obtained results define that analysed ion-exchanging materials has a high thermal stability.

In this study were compared, some physical - chemical parameters of foreign sorbent AN-31 and the resulting contact PPE-1. Table 3 shows that the resulting sorbent in some respects superior to foreign sorbent AN-31.

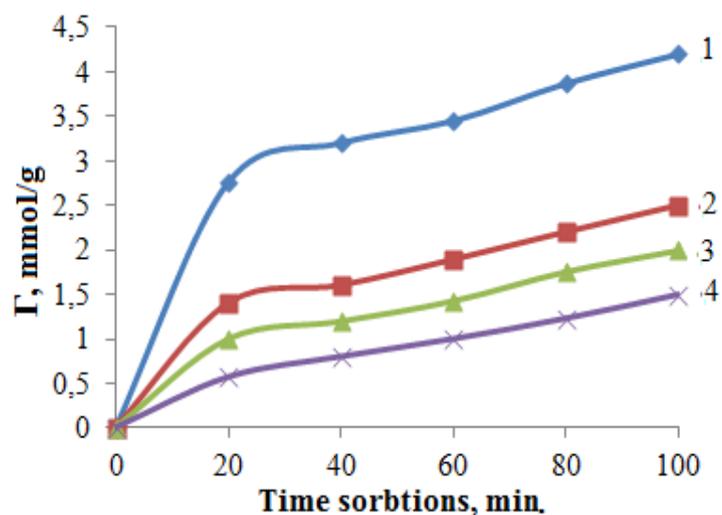
**Table 3.**

*Physical and chemical characteristics of the brand of ion exchangers AN-31 and PPE-1*

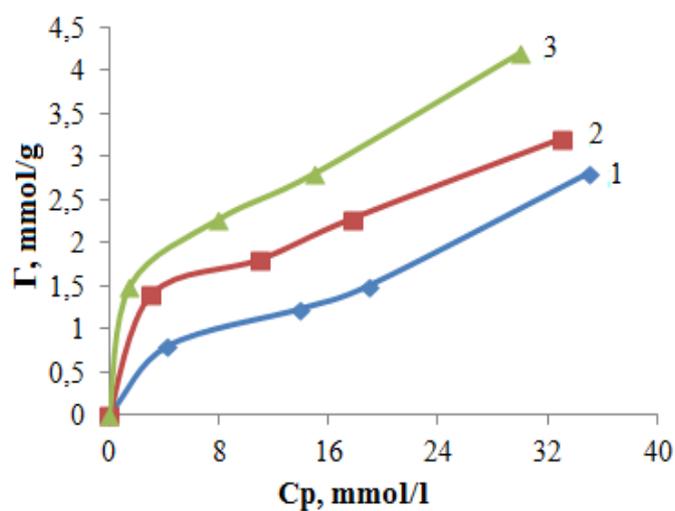
Parameter	Description Standard for marks and grades	
	AN-31	PPE-1
Appearance	Corn yellow	Corn brown
Grading: a) grain size, mm b) the uniformity coefficient	0,4 – 2,0 0,3	0,4 – 2,0 0,3
Moisture content% max	47	50,3
Specific volume in the form of -OH g / cm <sup>3</sup>	3,3±0,2	3,04±0,2
Full static volumetric capacitance (FSEC) mg-eq/ml, at least	2,60	2,50
Dynamic exchange capacity (DEC) mg-eq/ml, at least	1280	1350
Osmotic stability,%, not less	85,0	90,0
Mechanical strength	90-95	90-98
Ionic form	chloride	chloride

In particular, the DOE of the anion exchanger is equal to 1350 mg-eq/ml, which is almost 1.1 times more than the widely used foreign anion exchanger AN-31 (1280). PSOE = 2.5 mg-eq/ml, the maximum strength is 90-98%. В частности

The kinetics and thermodynamics of sorption of Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ions and iodine from potassium iodide solution by anionite synthesized from granular polyvinylchloride have been studied.



**Figure 3.** Kinetics of iodine absorption by PPE-1 anionite. 1, 2, 3, 4 – the initial concentration of iodine 0.05; 0.025; 0.01; 0.0075 Mole/l respectively, temperature -313K



**Figure 4.** Isotherms of iodine absorption by PPE-1 anionite at different temperature, 1, 2, 3 - 293, 303, 313K respectively

**Table 4**

Change of thermodynamic parameters during absorption of iodine by PPE-1 anionite

T, K	$\Gamma_{\infty}$ , mmole/g	K L/mmole	$-\Delta G$ , J/mole	$-\Delta H$ , J/mole	$-\Delta S$ , J/mole·K
293	3.4	65.96	10226	27143	35
303	3.95	107.76	11784		39
313	4.35	109.53	12225		57.52

Various influencing factors on absorption of iodine by PPE-1 anionite have been studied and using obtained results thermodynamic parameters of absorption process calculated.

As it can be seen from Table 4, system's free energy, enthalpy and entropy negatively changed during iodine absorption, therefore the process was spontaneous and a strong bond formed between iodine and sorbent.

Regularities of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ions absorption by PPE-1 anionite from synthetic solutions have been examined. The influence of temperature, sorption duration and concentration of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ions on absorption process has been studied and the maximal value of absorption has been determined. It has been found that absorption factor increases by temperature increasing. Anionite's static capacity for dichromate ions has been found as equal to 3,48 mg-eq/g. Defined kinetic and thermodynamic parameters identify a strong affinity of the anionite to dichromate ions and molecular iodine and its high stability to powerful oxidizing agents.

To identify patterns of adsorption isotherm usually use it. The adsorption isotherms can be interpreted with the aid of methods Freundlich, Langmuir and Temkin. Analysis of our research shows that the values of the Freundlich parameters (n) and Langmuir, separation factor ( $R_L$ ) can be concluded about the subordination of laws favorable sorption process of the existing system. Considered resin has a high value of  $K_F$  which was associated with high affinity to metal ions polyampholyte. High Temkin isotherm parameters ( $b_1$  and  $K_T$ ) of the adsorption heat  $b_1 = 265\text{kJ/mol}$ ,  $316,5\text{kJ/mol}$  and  $609,8\text{ kJ/mol}$ , respectively, for Cu (II), Ni (II) and In (III) and the high binding energy peak ( $K_T = 144\text{l/g}$ ,  $76,8\text{l/g}$  and  $27\text{l/g}$ , respectively Cu (II), Ni (II) and In (III) ion-exchange resins showed good affinity for studied metals.

**Table 5**

*The absorption factors of copper(II), nickel (II) and indium (III) ions by PPE-1-P polyampholyte and change of thermodynamic parameters*

Metal ions	T, K	$\Gamma_\infty$ , mmole/g	Absorption factor, K·L/mmole	$-\Delta G$ , J/mole	$-\Delta H$ , J/mole	$-\Delta S$ , J/mole K
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	293	3.05	9.28	4385	12500	13.8
	303	3.32	14.0	4892		28.2
	313	3.85	21.7	6038		29.7
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	293	2.25	6.35	3590	11500	13.0
	303	2.48	8.43	4310		25.0
	313	2.74	10.84	4597		25.8
<b>In<sup>3+</sup></b>	293	1.85	4.18	2170	11200	11.85
	303	2.12	6.54	2631		21.6
	313	2.36	8.45	3127		23.1

In order to determine selectivity of polyampholyte synthesized using polyvinylchloride as a substrate and containing nitrogen and phosphorous groups for non-ferrous metals, the regularities of absorption of Cu(II), Ni(II). In(III) ions by polyampholyte from synthetic solutions have been studied.

On the basis of data given in Table 5 we can say that the process was spontaneous and absorption of metal ions by polyampholyte increases by the following order: In(III) < Ni(II) < Cu(II). The free energy, enthalpy and entropy also increase by temperature increasing.

The obtained results also indicate that the sorbent containing nitrogen and phosphorous forms stable complexes with copper (II), nickel (II), indium (II), and copper (II) ions demonstrate higher affinity to sorbent and form stronger complex.

The efficiency of using granular polyampholyte for purification of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reagent, used as a catalyst in sulphuric acid production, has been examined. The influence of sorption duration, temperature and vanadyl (VO<sub>2</sub><sup>+</sup>) ions concentration on sorption process has been studied and it has been found that increasing all these factors lead to increasing sorption of vanadyl ions, therefore in this case a chemical absorption takes place.

To determine the selectivity polyampholyte PPE-1- P with respect to metal ions that contain the sophisticated artificial solution used was copper ions (II), nickel (II), zinc (II) and cobalt (II). Sorption of metal ions in the solution was carried out under dynamic conditions in the active position. For determination of the concentration of metal ions before and after the sorption on polyampholytes atomic emission analysis method was used. The analysis results given in Table 6.

**Table 6**

*Quantitative determination of metals adsorbed on polymer*

Name of the substance	Metals mg/kg			
	Cu	Ni	Cd	Zn
PPE-1-P+Me	6585	260	1250	1557

As can be seen from the data given in Table 6, the copper ions (II) sorbed to polyampholytes PPE-1-P in the factor of 5 greater than other ions investigated ions, indicating the selectivity polyampholyte PPE-1-P to the ions of copper (II) to a greater extent than to other ions in solution.

One of the important requirements for the ion exchange material in industry a reusable the resin, i.e., after how many steps sorption and desorption ion exchanger retains its sorption capacity. Sorption and desorption of ions Cu (II) and Ni (II) were carried out 7 times, the results of these studies are shown on Table 6. As can be seen from Table 6 polyampholyte PPE-1-P obtained based on polyvinyl chloride by repeated sorption and desorption of ions of copper (II) and Ni (II) does not change its sorptive capacity. This indicates a high chemical, physical and mechanical strength of the resin. Metals adsorbed on to polyampholyte dynamic conditions desorbed aqueous solution sulfuric acid 0.5N.

**Table 7***Multiple dynamic sorption of Cu (II) and Ni(II) ions on polyampholyte*

№	F, ml / min	V, in ml (flowing total. Volume)	V <sub>Ion</sub> , ml (volume of ion exchanger in the column)	DOE mmol-equiv/g	PDOE mmol-equiv/g	$\alpha$
<b>Cu<sup>++</sup></b>						
1	1	700	30	2,51	2,92	0,86
2	1	700	30	2,51	2,92	0,86
3	1	700	30	2,51	2,92	0,86
4	1	700	30	2,51	2,92	0,86
5	1	700	30	2,51	2,92	0,86
6	1	700	30	2,51	2,92	0,86
7	1	690	30	2,46	2,875	0,85
<b>Ni<sup>++</sup></b>						
1	1	540	30	2,0	2,25	0,89
2	1	540	30	2,0	2,25	0,89
3	1	540	30	2,0	2,25	0,89
4	1	540	30	2,0	2,25	0,89
5	1	540	30	2,0	2,25	0,89
6	1	540	30	2,0	2,25	0,89
7	1	540	30	2,0	2,25	0,89

As seen from Table 8, the degree of desorption of Cu and Ni ions are respectively 98.5% and 96.8%. With some help polyampholyte PPE-1-P can increase the concentration of ions in the solution several times. Consequently, polyampholyte PPE-1-P can be recommended for use in the extraction of non-ferrous and precious metals from technological solutions.

**Table 8**

*Desorption of copper and nickel ions from polyampholyte PPE-1 –P aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5N*

Metal	Mass of sorbent	V, ml (total volume)	Volume eluent, ml	Metal concentration in the eluate, mol/l	Desorption degree, %
Cu	12	700	160	0,215	98,5
Ni	12	540	160	0,163	96,8

The fourth chapter of the dissertation titled «**The possible applications of synthesized anionites and polyampholytes**», in order to obtain desalinated water for chemical industry using PPE-1 anionite, in technological conditions tests have been carried out on removing anions from decationized river water in «MAXAM-CHIRCHIQ» chemical company.

Fifty liters of anionite was introduced into technology chain to examine the capacity of removing anions from decationized water and the following results have been obtained (Table 9).

**Table 9**

*Results of testing PPE-1 anionite in technological conditions in «MAXAM-CHIRCHIQ» company*

№	Date of test	Total basicity, mmole/dm <sup>3</sup> (not exceeding 0.8)	Chlorides concentration, mg/dm <sup>3</sup> (not exceeding 1)	pH (not less than 6.0)	Duration, hours
1	29.04.2015	0.02	0.65	6.8	18
2	05.05.2015	0.02	0.60	6.2	14
3	13.05.2015	0.02	0.78	6.5	12
4	19.05.2015	0.04	0.77	6.8	18
5	01.06.2015	0.01	0.72	7.1	14
6	08.06.2015	0.02	0.70	6.2	17
7	15.06.2015	0.02	0.70	7.0	15
8	19.06.2015	0.02	0.88	6.4	17
9	25.06.2015	0.01	0.72	6.5	15
10	30.06.2015	0.02	0.68	6.8	17
11	Average	0.02	0.72	6.6	15.7

From obtained results it is evident that examined anionite can be applied for effective desalination of river water for industrial use. The anionite is superior to imported analog AN-31 and exceeds it by twice for saturation time.

A special device has been designed to purifying methyldiethanolamin from impurities of thermic stable salts, and industrial test has been done in «Fargonaazot» company. The annual cost efficiency of using this device was estimated as 10000000 sum.

Polyampholyte resin synthesized using polyvinylchloride as a substrate and containing nitrogen and phosphorous, has been tested in «OMMC» JSC Zn producing plant to extract indium from complex process solution in static conditions, containing 52.5 mg/l indium, 1700 mg/l arsenic, 46 mg/l antimony and some other metals.

**Table 10**

*Performance indicators of various sorbents in extracting metals from process solution. Initial concentration of metals: In-52.5 mg/L, As- 1700 mg/L, Sb-46 mg/L*

№	Sorbent	Residual concentration, mg/L		
		In	As	Sb
1	ASS-3-4-F	27	718	36,1
2	МДА-6-Р	37	1070	29,8
3	МДА-1-Р	39	996,5	32,0

As it is shown in Table 6, though fiber type ASS-3-4-F sorbent is more effective in extracting In, but МДА-6-Р and МДА-1-Р granular sorbents are more resistant to mechanical impacts and can be used for longer time.

In 5<sup>th</sup> Chapter named «**Techniques of chemical modification of polymers**» materials and chemicals used, their properties, methods and techniques of chemical modification of polymers are described.

## CONCLUSIONS

The following conclusions on doctoral dissertation «Obtaining and physical-chemical properties of nitrogen- and phosphorus containing ionites on the base of polyvinylchloride» are represented:

1. The impact of several factors on a modification process of granular polyvinylchloride with polyethylene polyamine as well as on condensation process with phosphorous acid in the presence of formalin has been studied in order to produce anionite and nitrogen- and phosphorous containing polycomplexon. The value of activation energy and dependence of reaction rate only on concentration of low-molecular reagents show that the studied processes run in accordance with the rules of heterogenic reactions.

2. Chemical structure of anionit and polycomplexons produced on the base of granular polyvinylchloride, their chemical and thermal resistance have been proved by IR-spectroscopy, element analysis, thermic analysis and analytical methods. It has been determined that appearance of ion-exchange features of anionite is due to amine groups and of plycomplexon is due to amine groups and residues of phosphorous groups.

3. The main physical and chemical properties of obtained anionites and polyampholytes, defined in official standards, have been examined in laboratory and industrial conditions and it has been represented that synthesized anionite is not worse than AN-31 commercial anionite which is used in industry.

4. Kinetics and thermodynamics of a sorption process of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ions and iodine from potassium iodide solution by anion-exchange resin synthesized from granular polyvinylchloride has been studied. Defined kinetic and thermodynamic parameters show high affinity of anion resin to dichromate ions and molecular iodine and its resistance to the influence of strong oxidizers.

5. The following order of selectivity for non-ferreous metals:  $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{In(III)} > \text{vanadyl(I)}$  has been defined by studying kinetics and thermodynamics of absorption of  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{In(III)}$  and vanadyl(I) by polycomplexon.

6. Sorption and desorption of  $\text{Cu(II)}$  and  $\text{In(III)}$  by synthesized polycomplexon in dynamic condition have been examined. Obtained results demonstrate chemical stability of polycomplexon and its repeatedly usage has been recommended. Containing nitrogen and phosphorus polycomplexon has been successfully used to extract and concentrate indium selectively from complex technological solution of Zn producing plant of «OMMC» JSC company.

7. Granular anion resin on the base of polyvinylchloride has been synthesized in large amount using a pilot device at «MAXAM-CHIRCHIQ» company and used for effective desalination of natural waters. The anion resin was able to work 10-15% longer than competitive anion resin. It is recommended by Notification Letter №42 of Cabinet of Ministers to invest one billion sums by «MAXAM-CHIRCHIQ» company JSC on production of PPE-1 anion resin.

8. A high efficiency is achieved in using anion resins to remove impurities of thermic stable salts from methyldiethanolamine that is used for cleaning

converter gases in «Fargonaazot» company (Reference Letter of «Fargonaazot» №37/3768, dated 26 July 2016). The annual cost efficiency has been estimated as 10 million sums.

# ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

## Список опубликованных работ

### List of published works

#### I бўлим (I часть; I part)

1. Бекчанов Д. Ж., Мухамедиев М. Г., Ахмедова Н. Н. Исследование сорбции ионов индия и никеля азот- и фосфорсодержащими полиамфолитами // Композиционные материалы. - Ташкент, -2015. - № 6. - С.56-60. (02.00.00, №4);
2. Бекчанов Д. Ж., Мухамедиев М. Г. Извлечения ионов ванадия из серноокислых растворов новым высокодисперсным ионитом с амино и фосфорными группами // Доклады Академии науки Республики Узбекистан. -2015. -№ 2. - С. 51-54. (02.00.00, №8);
3. Бекчанов Д. Ж., Мухамедиев М. Г. Сорбция ионов никеля (II) сорбентом с азот- и фосфорникислыми группами на основе поливинилхлорида // Вестник НУУз. -2015. -№ 2. -С. 23-29. (02.00.00, №12);
4. Бекчанов Д.Ж., Каримов М.М, Рустамов М.К., Мухамедиев М.Г Сорбция ионов ванадия (V) фосфорсодержащим ионитом на основе поливинилхлорида // Узбекский химический журнал. - 2014 г. -№ 5. -С. 23-27. (02.00.00, №6);
5. Бекчанов Д.Ж., Каримов М.М, Рустамов М.К., Мухамедиев М.Г Сорбция ионов индия (III) фосфорсодержащим ионитом на основе поливинилхлорида // Узбекский химический журнал. - 2014. - № 2. - С. 32-39. (02.00.00, №6);
6. Rustamov M. K., Gafurova D. A., Karimov M.M., Rustamova N. M., Bekchanov D. J., Mukhamediev M. G. Application of Ion-Exchange Materials with High Specific Surface Area for Solving Environmental Problems // Russian Journal of General Chemistry 2014. Vol. 84. №13. P. 2545-2551. (№40. Research Gate. IF=0,42)
7. Бекчанов Д. Ж., Мухамедиев М. Г. Сорбция ионов меди (II) сорбентом с азот- и фосфорникислыми группами на основе поливинилхлорида // Вестник НУУз. -2016. - № 3/2. - С. 115-118. (02.00.00, №12);
8. Бекчанов Д. Ж., Сагдиев Н.Ж., Мухамедиев М. Г. Синтез и физико-химические свойства новых анионообменных сорбентов на основе поливинилхлорида. // Universum: химия и биология. Электрон. научн. журн. – 2016, №10 (28), С. 1-8. (02.00.00, №2);
9. Bekchanov D. J., Sagdiev N.J., Mukhamediev M. G. Study sorption of heavy metals nitrogen- and- phosphorus containing polyampholytes // American Journal of Polymer Science. 2016. - № 6.(2). - P. 46-49. (02.00.00, №4);
10. Бекчанов Д. Ж., Мухамедиев М.Г., Каримов М.М., Рустамов М.К. Способ получения ионитов с амино- и фосфитовыми группами // №IAP05232. (Узбекистан). Оpubл. 16.05.2016.

## II бўлим (II часть; II part)

1. D. J.Bekchanov, M.G. Mukhamediev Study of sorption of heavy metals with nitrogen and Phosphorus containing polyampholytes // 11-th international Symposium on Polyelectrolytes Moscow, Russia June 27 – 30, 2016. pp. 174
2. D. J.Bekchanov, M.G. Mukhamediev. New anion exchange sorbent for industrial water treatment» 8<sup>th</sup> International Symposium // Molecular Order and Mobility in Polymer Systems” St. Petersburg, June 2-6, 2014. P. 118
3. Бекчанов Д. Ж., Мухамедиев М. Г. Концентрирование ионов металлов азот- и фосфорсодержащим полиамфолитом на основе поливинилхлорида. // Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии» г. Самара, 2015 г. 24-30 мая. С.135.
4. Бекчанов Д. Ж., Мухамедиев М. Г. Извлечения ионов ванадия из сернокислых растворов новым высокодисперсным ионитом с амино-и фосфитными группами. // XIV конференция «Физико- химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2014)». Воронеж. - 2014. -С.110
5. Бекчанов Д. Ж., Мухамедиев М. Г. Новые аниониты и поликомплексоны с высокой удельной поверхностью // XIV конференция «Физико- химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2014)». -Воронеж. -2014. - С. 40
6. Бекчанов Д. Ж., Каримов М.М., Рустамов М.К., Мухамедиев М.Г. Технология извлечения редких металлов и галогенов из промышленных растворов сорбентами на основе местного сырья. // Материалы региональной Центрально-азиатской конференции по химической технологии. Москва, 2012 г. - С. 64.
7. Бекчанов Д. Ж., Каримов М.М., Рустамов М.К., Мухамедиев М.Г. Использование полиакрилонитрильного волокна «нитрон» для получения ионообменных материалов // Межд. научно-техническая конференция «Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья «Ташкент. -2011., -С. 320.
8. Бекчанов Д. Ж., Каримов М.М., Рустамов М.К., Мухамедиев М.Г. Разработка технологии очистки сбросных вод ОАО Навоиазот от ионов меди. // Матер. Респб. Конф. «Перспективы развития техники и технологии и достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан». Навои. - 2011. - С. 251.
9. Бекчанов Д. Ж., Каримов М.М., Рустамов М.К., Мухамедиев М.Г. Разработка технологии очистки сбросных вод ОАО «Навоиазот» от ионов меди. // Материалы Республиканской научно-технической конференции. - Навои. 2012. -С. 549-550.
10. Бекчанов Д. Ж., Каримов М.М., Рустамов М.К., Мухамедиев М.Г. Физико-химические свойства азот и фосфорсодержащих ионитов связанных с матрицей через винильную группу // «Ишлаб чиқариш корхоналарининг долзарб муаммоларини ечишда инновацион технологияларнинг аҳамияти». Илмий амалий анжуман. - Қарши, -2013. 62-бет.

11. Бекчанов Д. Ж., Каримов М.М., Рустамов М.К., Мухамедиев М.Г. Сорбция ионов индия (III) селективным сорбентом на основе местного сырья. // Межд. научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки о полимерах». Ташкент. 2013. - С. 61-62.

12. Бекчанов Д. Ж., Каримов М.М., Рустамов М.К., Мухамедиев М.Г. Исследование сорбционных свойств новых ионитов по индию. // Материалы Республиканской научно-технической конференции. Навои. - 2012. - С. 219-220.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журналида тахрирдан ўтказилди  
(12.10.2016 йил).