

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ТЕХНИКА ФАКУЛЬТЕТИ

КИМЁ КАФЕДРАСИ

**«Хромни кислотали эритмалардан
АМ-2Б ионити ёрдамида ажратиш»**

мавзусидаги

БИТИРУВ МАЛАКАВИЙ ИШИ

Бажарди: 5140500-кимё таълим
йўналиши битирувчиси Жумаева
Зарина Хаиталиевна

Илмий раҳбар:
проф. Тўраев Х.Х.

Битирув малакавий иши кафедрадан дастлабки ҳимоядан ўтди.
_____ сонли баённома « ____ » _____ 2016 йил.

Термиз-2016

МУНДАРИЖА

Кириш	3
I. Адабиётлар таҳлили	8
I.1. Хромнинг табиатда тарқалиши, бирикмалари ва хоссалари.....	8
I.2. Металларни гидрометаллургик ажратишда қўлланиладиган баъзи реагентлар.....	12
1.2.1. Сорбентлар.....	16
1.2.2. Экстрагентлар.....	16
I.3. Олтингугурт ва фосфор сақловчи ионитлар.....	33
II. Танланган объект ва тадқиқот усули	37
II.1. Керакли жиҳозлар, реактивлар ва анализ усуллари.....	37
II.2. Моделли эритмалар тайёрлаш ва АМ-2Б анионити ёрдамида Хром сорбциясини ўрганиш.....	37 38
III. Натижалар таҳлили	41
III.1. Хромни сорбцион ажратишга моддалар табиати, эритма муҳити ва тули металл ионларининг таъсири.....	41
III.2. Хромни сорбцион ажратишнинг технологик схемаси.....	46
Хулоса	48
Адабиётлар	49

Кириш

Республикамизда олиб борилаётган ислохотларнинг амалга ошишида юқори малакали мутахассисларнинг роли бениҳоят каттадир. Президентимиз И.А.Каримов таъкидлаганларидек: «Эртанги кун янгича фикрлай оладиган, замонавий билимга эга бўлган юксак малакали мутахассисларни талаб этади». Шу сабабли халқимизнинг бой интеллектуал мероси ва умумбашарий кадриятлари, замонавий маданият, иқтисодиёт, фан, техника ва технологиялар асосида етук мутахассислар тайёрлаш тизими ишлаб чиқилди ва жадал суръатлар билан ҳаётга тадбиқ этилмоқда.

Республикамизда рангли, ноёб ва нодир металлларнинг бир нечта конлари мавжуд. Ҳозирги кунда бу конларда қайта ишланадиган рудалар сульфидли ва полиметалл рудалар ҳисобланади.

Мавзунинг долзарблиги. Халқ хўжалигининг турли соҳалари, жумладан, радиотехника, электротехника, электроника, металлургияда аъло сифатли пўлат ишлаб чиқаришда, юқори температурада су-юқланадиган иссиқликка ва ўтга чидамли буюмлар олишда, ракета техникасида, электр вакуум асбобларида катод тайёрлашда, коррозияга чидамли кимёвий асбоблар олишда, бўёқчиликда, медицинада, органик моддаларни синтез қилишда ва бошқа соҳаларда хром ва унинг бирикмаларига доимо катта эҳтиёж мавжуд бўлиб, бу эса фан ва техника олдига энг долзарб муаммоларни ҳал этиш масаласини кўяди.

Ишнинг мақсади. Бозор иқтисодиётига ўтиш натижасида хром асосидаги материаллардан фойдаланиш муддати узоқлиги сабабли саноатнинг техноген чиқиндилари кўринишидаги хром таркибли хом-ашёларни турли ноанъанавий методлар ёрдамида қайта ишлашни ошириш эҳтиёжи юзага келди. Жаҳонда хромга бўлган эҳтиёжнинг ортиш суръати йилига 6-8% ни ташкил этади. Шунга кўра ишнинг мақсади мураккаб аралашмалар таркибидан хромни сорбцион ажратиш ва унга турли омиллар таъсирини ўрганиш.

Ишнинг вазифаси. Битирув малакавий ишини бажаришда қўйилган мақсадга эришиш учун қуйидаги масалаларни ҳал этиш керак эди:

- мавзу бўйича маълумотлар тўплаш ва уларни умумлаштириш;
- хромнинг хом-ашё манбаларини ўрганиш;
- металлларни гидрометаллургик ажратишда қўлланиладиган сорбентлар ва экстрагентларни ўрганиш;
- модели эритмалар тайёрлаш ва АМ-2Б анионити ёрдамида хром сорбциясини ўрганиш;
- АМ-2Б анионити хромни десорбциялаш ва сорбентни қайта тиклаш имкониятларини ўрганиш;
- хромни сорбцион ажратишга моддалар табиати, эритма муҳити ва тули металл ионларининг таъсирини ўрганиш ва сорбция учун оптимал шароитни аниқлаш;
- хромни АМ-2Б анионити ёрдамида мураккаб аралашмалар таркибидан ажратиш бўйича хулоса ва таклифлар ишлаб чиқиш.

Ишнинг илмий ва амалий аҳамияти. Ҳозирда кўпгина олимлар, инженерлар ва конструкторларнинг эътибори хром ҳамда у асосдаги материалларни ўрганишга қаратилган. Бу металл конструкцион пўлатлар учун ўзининг фавқулудда муҳим хоссалари билан алоҳида ўрин тутади. Жаҳон миқёсида ишлаб чиқариладиган хромнинг 80% и қора металлургияда, жумладан, зангламайдиган (таркибида 4% гача хром бўлган) пўлатлар, кесувчи пўлатлар, суперқотишмалар, чўян ишлаб чиқаришда ва асбобсозликда (таркибида 9,5 % гача хром бор) ишлатилади. Жаҳон бозорида хром ядро энергетикасида янги реакторларда хром таркибли пўлатлардан чидамли қувурлар тайёрланиши билан юқори қийматга эга. Янги авлод атом электр станцияларида 180-230 тоннагача хром ишлатилади. Фойдаланилган ядро ёқилғисини кўмиш учун 11 мингта контейнер тайёрлашда 15 минг т. хром талаб этилади. Шунингдек, хромдан нефтни тозалашда катализатор сифатида кенг фойдаланилмоқда, жумладан, 95% га яқин нефтни қайта ишлаш корхоналарида хром

таркибли катализаторлардан фойдаланилади. Хром бирикмаларини, унинг олиниш усулларини ўрганиш кимё фани, кимё, металлургия саноатлари учун муҳим илмий ва амалий аҳамиятга эга.

Тадқиқот предмети. Фан, техника ва саноатнинг янги тармоқлари ривож, шунингдек, янги авлод материалларининг яратилишини камёб ва кийин суюқланувчан металллар, хусусан, хром металлисиз тасаввур қилиб бўлмайди.

Тадқиқот объекти. Республикамиз металлургия саноати корхоналарида хром ва вольфрам металлларини ишлаб чиқариш яхши йўлга қўйилган. Мамлакатимизда ва хорижий давлатларда хром ҳамда хром бирикмаларига бўлган эҳтиёжни ҳисобга олиб, хром ва хром бирикмаларини ишлаб чиқариш мамлакатимиз халқ хўжалигига жуда катта иқтисодий фойда келтиради. Натижада, Олмалиқ тоғ-металлургия комбинатида хром металлинини қайта ишлаш ҳажми кескин ошади, Республикамиздаги бу металлга ва ундан олинadиган маҳсулотларга бўлган талаб тўлиқ қондирилади, экспорт имкониятлари кенгайди.

Тадқиқот усуллари. Хромни АМ-В2 анионити ёрдамида сорбциялашда модели эритмалар тайёрланиб, анионитнинг статик ва динамик алмашилиш ҳажми потенциометрик усулда аниқланди.

Мавзунинг ўрганилиш даражаси. Республикамизда хром таркибли минералларни ўрганиш Шарипов Х.Т., Ежков А.Б., Воробьева Н.Н. ишларида келтирилган.

Ишнинг апробацияси. Мавзуга оид илмий-тадқиқот ишлари натижалари университет ва Республика илмий-амалий конференциялари илмий мақолалари тўпламларида ўз аксини топган.

Битирув малакавий ишнинг тузилиши. Битирув малакавий иши кириш, адабиётлар таҳлили, тажрибавий қисм, олинган натижалар таҳлили, хулоса ва адабиётлар рўйхатидан иборат. Иш 50 бет, 5 та расм, 9 та жадвал асосида ёритилган. Библиографик кўрсаткичи 47 та адабиётни ўз ичига олади.

I. Адабиётлар таҳлили

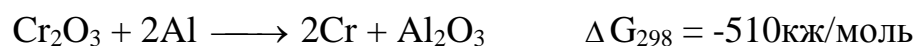
I.1. Хромнинг табиатда тарқалиши, бирикмалари ва хоссалари

VIB гуруҳча элементларига Cr (хром), Mo (молибден) ва W(вольфрам) киради. Улар типик d-элементлар қаторига кириб валент электронлари Cr ($3d^54s^1$); Mo ($4d^55s^1$) ва W ($5d^46s^2$) курунишга эга. Бу металллар кимёвий жихатдан анча пассив ва юкори температурада суюқланувчан бўлгани учун "утга чидамли" металллар (Mo ва W) дейилади. Бирикмаларининг хоссаси жихатдан бир-бирига ухшаш ва купчилик холларда кенг кулланилгани учун факат хром ва унинг бирикмалари хоссаларига тухталамиз:

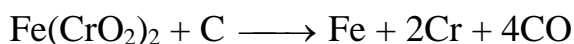
Элемент	Cr(z=24)	Mo(42)	W(74)
Хоссалари	4)		
Ташки электрон тузилиши	$3d^54s^1$	$4d^55s^1$	$5d^56s^1$
Зичлиги, г/см ²	7.2	10.2	19.3
Суюқ. темп. °C	1890	2620	3380
Кайнаш тем. °C	3390	4800	5900
Электр ўтказувчанлик	7.1	20.2	19.3
Ер пустлогид тарқалиши (ат %)	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Характерли ок дар.	0; (+2); +3; +6	0; +2; +4; +6	0; +2; +4; +6;

Табиатда учраши: Бу металллар асосан оксидли бирикмалар $Fe(CrO_2)_2$ - хромлитемиртош; MoS_2 (молибденит); $CaWO_4$ (шеелит); (Fe, Mn) WO_4 (вольфрамит) минераллари холида тарқалган.

Олиниши: хром асосан алюминотермия усули билан олинади:



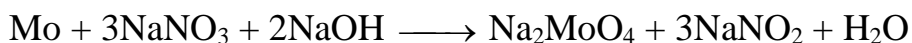
Mo va W уларнинг юкори оксидлари MoO_3 va WO_3 ни водород билан кайтариб олинади. Купчилик холларда хромнинг темир билан котишмаси феррохром (60% гача Cr) олинади, у электр печида углерод билан кайтарилиб хром олинади:



Худди шуниндек ферромолибден ва ферровольфрам котишмалари олиниб, улар юкори сифатли котишма (пулат) ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Оддий бирикмалари: Cr-Mo-W қаторида бу металлларнинг қаттиқлиги ва утга чидамлилиги ортади. Бунинг сабаби металллар кристалл панжарисида Me-Me ковалент богининг баркарорлигини d-электронлар хисобига кучайишидир. Шу қаторда бу элементларнинг кимёвий активлиги камайиб боради. Бу уларнинг коррозияга чидамлилигига олиб келади.

Хром HCl va H_2SO_4 эритмаларида эриса, Mo va W факат $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ларнинг кайнок эритмада эрийди. Mo va W ишқорлар билан кйшиб киздирилса анион комплекслар ҳосил қилиб эрийди:



Концентрланган HNO_3 va H_2SO_4 хромни пассивлаштириб куяди. Сабаби унинг сиртида оксид парда Cr_2O_3 нинг ҳосил бўлиб колишидир.

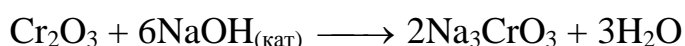
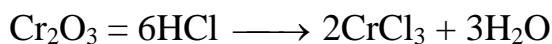
Жуда майдаланган Cr, Mo, W кислород таъсирида оксидланади ва Cr(III), Mo(VI), W(VI) оксидларини ҳосил килади.

Ноль оксидланиш даражасида хром карбонилларни $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ни ҳосил килади. Бу бирикмада координацион богланиш ва унинг П-датив тури мавжуд.

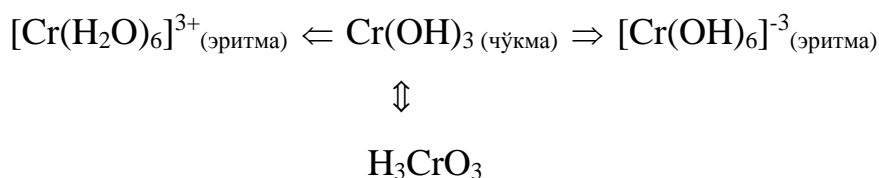
Мураккаб бирикмалари: Cr(II), Cr(III) va Cr(VI) бирикмалари холида бўлиб оксидлари, оксибирикмалари, кислота, гидроксидлари, тузлари ва комплекс бирикмалари курунишида мавжуддир.

Оксидлари: CrO; Cr_2O_3 va CrO_3 . Бу оксидлардан CrO асосли, Cr_2O -амфотер, CrO_3 кислотали хоссаларни намоён килади.

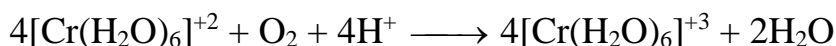
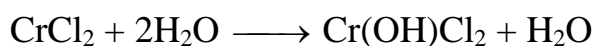
Гидроксидлари: Cr(OH)₂ (асосли), Cr(OH)₃ (амфотер) ва H₂CrO₄ (хромат кислота). Куриниб турибдики бирикмаларда хромнинг оксидланиш даражаси ортиб бориши билан асосли хосса кучсизланиб кислотали хосса ортиб боради: Cr(OH)₂ + H₂SO₄ = CrSO₄ + H₂O (факат кислота билан таъсирлашди) Cr₂O₃ ва Cr(OH)₃ амфотер моддалардир Cr₂O₃ кислоталарда ва ишқорларда эрийди:



Cr(OH)₃ нинг амфотер хоссага эканлигини куйидаги схемадан куриш мумкин:



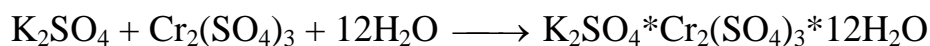
Cr(II) нинг бирикмалари кайтарувчилардир. Унинг оксидланиш потенциали (E⁰ = -0,41 в) сувли ва кислотали эритмаларда тез оксидланиш имконини беради:



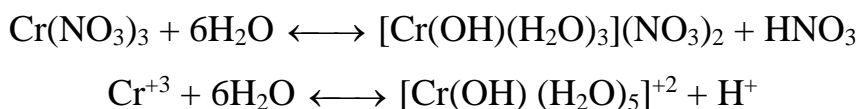
Cr(III) нинг бирикмалари уз таркибига кура турли рангга эга бўлади. Бу унинг комплекс бирикмалари ва қаттиқ холда ажратиб олинадиган кристаллогидратларига ҳам тегишлидир. Аквокомплекс иони [Cr(H₂O)₆]⁺³ куқимтир-бинафша рангли, CrCl₃*6H₂O (бинафша).

Хром(III) кент тарқалган бирикмалари қаторига сульфатли кушалок тузлари хромли "аччиктош" лар киради.

Уларга K₂SO₄*Cr₂(SO₄)₃*12H₂O; (калий хромли аччиктош) (NH₄)₂SO₄*Cr₂(SO₄)₃*6H₂O (хром аммонийли аччик тош) мисол бўлади. Улар куйидаги реакция буйича эритмада ҳосил бўлади ва ажратиб олинади:

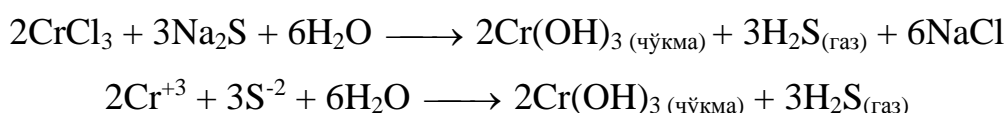


Бу тузлар хромнинг бошқа нитратлари, хлоридлари ва ацетатлари сингари сувда яхши эрувчанлиги билан узига хосдир. Улар сувли эритмаларда эриш жараёнида гидролизланадилар. Аксарият холларда бу эритмалар кислотали муҳитга эга бўлади ($\text{pH} < 7$):

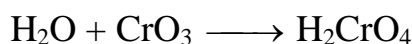


Ҳосил бўладиган гидроксопентааквахром (III) комплекс ион бўлиб, унинг тузилиши купинча димер ёки полимер холида бўлади, OH ва кислота колдиги анионлари Cr^{+3} ионлари уртасида "куприк" воситасини бажаради. Cr(III) бирикмаларининг чарм саноатида "ошловчи модда" сифатида ишлатилиши шундай комплекс бирикмалар ҳосил булишига асосланган. Уларда купинча сув молекулалари урнини тери таркибига кирувчи "коллаген" нинг аминокислота колдиги эгаллайди ва ҳосил бўлган хромли комплекс бирикма тери туқималарини бир-бирига "тикувчи" восита ролини бажариб, унинг мустаҳкамлигини кескин оширади, терини чармга айланишини таъминлайди.

Хром(III) нинг карбонат ва сульфид тузлари қаттиқ холда мавжуд эмас. Чунки уларни олишда бу тузлар эритмада ҳосил бўлади ва тезда гидролизланиб $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (чўкма) ва CO_2 ёки H_2S газларни ҳосил қилади:

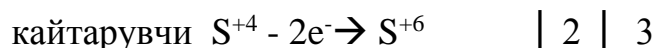
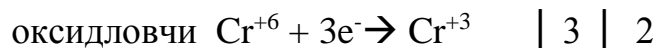


Хромнинг +6 оксидланиш даражасидаги бирикмалари. CrO_3 кизил рангли, сувда кам эрийдиган, сульфат кислотада яхши эрийдиган кристалл модда. Сульфат кислотадаги эритмаси "хромпик" деб айтеллади. Эритмада H_2CrO_4 (хромат) ёки $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (бихромат) кислоталар холида бўлади. Шу сабабли CrO_3 хромат ангидриди деб ҳам айтилади:



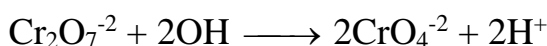
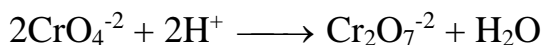
Уртача кучли кислота, ионланади: $\text{H}_2\text{CrO}_4 \longleftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCrO}_4$

Хромат ва бихромат ионлари Na^+ , K^+ , NH_4^+ ионлари билан сувда яхши эрувчан тузлар ҳосил килади. Бу тузларнинг эритмалари кучли оксидловчилик хоссасига эга:

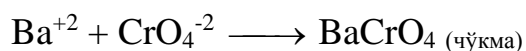


Умуман кислотали эритмаларда Cr(VI) ионининг оксидловчилик хоссаси $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$ ($E^0 = +2,33$ в) реакция билан изохланади.

Сувли эритмаларда хроматлар бихроматларга (ва аксинча) айланиб туради. Бу эритманинг мухити (pH) га боғлиқ. Агар хроматларнинг (сарик рангли) эритмасига кислота (pH < 7) эритмалари кушилса кизгиш сарик рангли эритмага ($\text{C}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$) айланади. Агар бихромат эритмасига H_2O (куп) ёки ишқор эритмаси кушилса, оч сарик рангга киради бунда CrO_4^{-2} хроматлар ҳосил бўлади:



Хромат иони Ba (II) иони билан сарик рангли чўкма ҳосил килади. Бу реакция хромат ва Ba (II) ионларига сифат реакция сифатида кулланилади:



Агар хроматлар эритмаларда H^+ ионлари (кислота) миқдорий оширилса бихроматлардан ташқари, трихромат ($\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$); тетрахромат ($\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$) лар ҳосил бўлади. Бу бирикмаларнинг ухшашлик томони шундаки, уларда CrO_4 гуруҳ тетраэдрик тузилишга эга.

Хром ва унинг бирикмалари куйидаги сохаларда ишлатилади. Хром саклаган котишмалар коррозия чидамли махсус пулатлар холида ишлатилади. Сирти хромланган деталлар механик ишқаланишга чидамли бўлиб, узок вақт ишлайди. Cr (III) тузлари чарм ва муйна саноатида

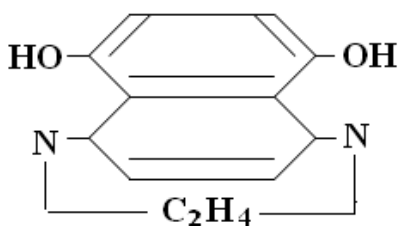
ошловчи модда, Cr(VI) бирикмалари оксидловчи моддалар сифатида кулланилади.

1.3. Металларни гидрометаллургик ажратишда қўлланиладиган баъзи реагентлар

1.3.1. Сорбентлар

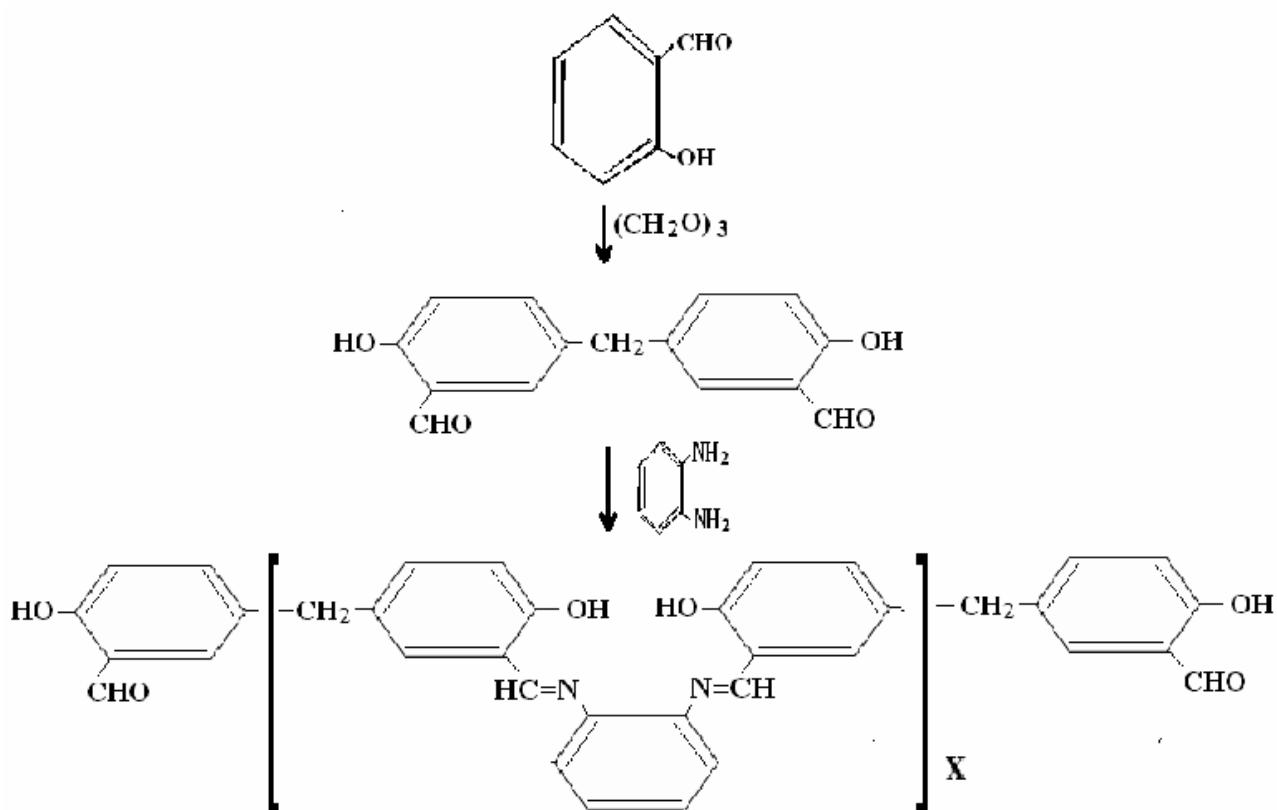
Полиазометинлар. Полимерлардан фойдаланиш бўйича кўпгина текширишларда полимер лиганд сифатида азометинлар ишлатилган. Дубский ва унинг жамоаси биринчи бўлиб шундай полимер олдилар, лекин унинг табиатини аниқлай олмадилар. *Be* ва *Mg* ни микрокимёвий аниқлаш учун кетиминлар ўрганилди. Улар 1:1 нисбатдаги нафтазарин ва этилендиаминдан қуйидаги формула билан ифодаланадиган ҳосила олдилар.

Биргина бундай тузилиш фазовий жиҳатдан мумкин эмас. Бу полимернинг полимерланиш даражаси кўпроқ бешга яқин деган хулосани Дринкад ва Чакраварти илгари сурди. Дастлаб тадқиқотчилар бу маҳсулотнинг *Be* билан ҳосиласини олдилар. Кейинчалик унинг мис билан худди лиганд каби юқоридагидек полимерланиш даражасидаги хосилалари олинди.

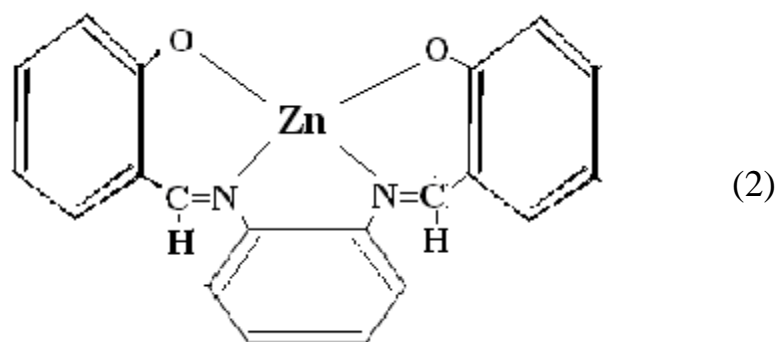


Марвел жамоаси билан поли – (Шифф асоси) каторини ўрганди. Улар таркибида металл бўлган смола олди, лекин унинг хоссаларини етарлича кўрсатиб бера олмадилар. Улар Шифф асоси мономерини билан формальдегиддан конденсациялаб полимер лиганд олдилар. Шифф асосининг полимерларини олиш усулида жараён босқичма-босқич

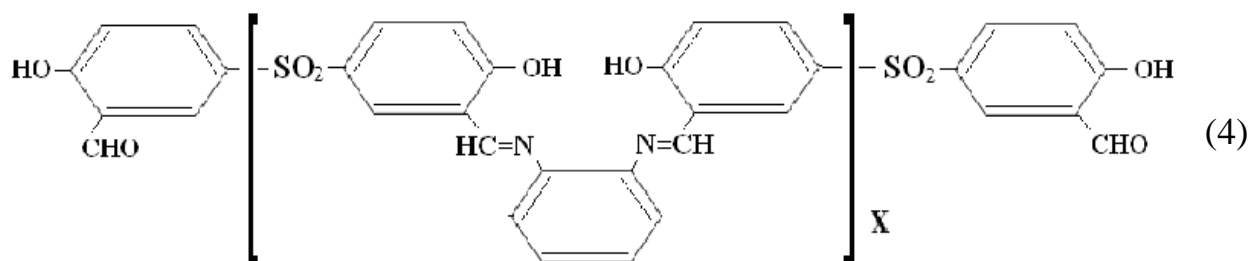
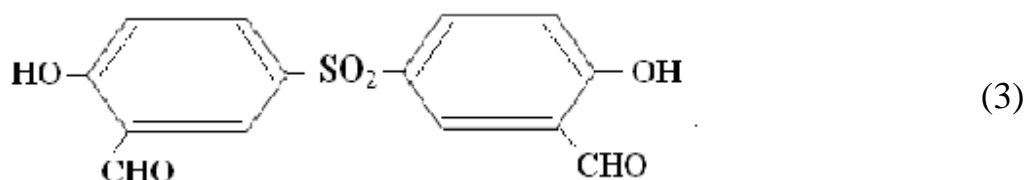
боришини кўрсатди. Бунда бошланишида диальдегид олинади, сўнгра эса уни диамин билан ишланади. Бу қуйидагича амалга ошади [12]:



Махсулотнинг молекуляр оғирлигини аниқлашга бўлган уринишлар амалга ошмади. Бу полимер металл ацетатлари билан тетрагидрофуранда реакцияга киришади, шундан сўнг металл иони полимерга киради. Анализ натижалари мис, кобальт, рух, никель, темир ва кадмий металлари учун полимерланиш даражаси 45 эканлигини кўрсатди. Полимернинг термик барқарорлиги юқоридаги келтирилган металллар қатори бўйлаб ортиб боради, лекин полимерлар қуйидаги мономер (2) га нисбатан камроқ барқарор.



250°C да бу барча полимерлар хавода 3 соат қиздирилганда 11-26 % оғирлигини йўқотади, 28 соатда эса деярли тўлалигича парчаланadi. Полимернинг термик барқарорлигини ошириш мақсадида (3) – бирикмадан фойдаланиб молекуляр оғирлиги 10000 га яқин бўлган қуйидаги полимер (4) олинди (ковушоклик хусусияти юқори).



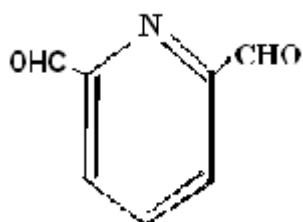
Бу полимернинг кобальт, темир, никель, мис ва кадмий билан ҳосилалари олинган бўлиб, метиленли ҳосилаларга нисбатан юқори термик турғунликка эга. Айтиш керакки, бундай турғунлик SO_2 гуруҳининг электронларни силжитиш хусусиятидан келиб чиқиб, фенолнинг кислоталигини оширади. Шифф асоси полимерининг молекуляр оғирлигини оширишга бўлган навбатдаги уринишлар полимер хоссаларини сезиларли ўзгартиришга етарли натижа бермади. Шифф асоси полимерини синтез қилишда о-фенилдиамин гидразин билан алмаштирилди. Бунда унинг полимерланиш даражаси пасайди. Шу сабабли унинг металл ҳосилалари тўғрисида маълумотлар аниқ эмас.

Худди шундай полимер ҳақида Терентеев ва унинг ҳамкасблари ҳам маълум қилди.

Гудвин ва Бейлар (3) ёки унга мос келувчи диальдегид билан метилен гуруҳи ва тетраэтилентетрааминдан полимер Шифф асосини олдилар. Фақат полимер Шифф асоси металл бирикмалари билан қийин таъсирлашди. Айтиш мумкинки, металнинг тетраэтилентетраамин комплексининг диальдегид билан тўғридан-тўғри реакцияси синтезнинг энг яхши усули экани исботланди. Кейинчалик мис (II), кобальт (II), никель (II), темир (III), алюминий (III) ва хром (III) ионлари ўрганилди. Таркибида SO_2 гуруҳ бўлган Шифф асоси ва икки валентли металл бирикмаси билан олинган сувда эримайдиган маҳсулотнинг термогравиметрик анализи учун барқарорлиги юқори эканини кўрсатди.

Бейлар ўқувчиларидан бири бис- β -дикетон ва этилендиаминдан тайёрланган Шифф асосининг қўлланилишини ўрганди. Бунда у мис (II) нинг 1,1,2,2-тетраацетилэтанэтилендиамин билан ҳосиласи мис ва бис- β -дикетон асосидаги полимердан термик барқарорлиги юқори эканлигини аниқлади.

Лайонс ва Мартин уч дентатли хелатларни ўрганиб фақат нейтрал лиганд сифатида таъсирлашадиган полимер Шифф асосини олдилар. Шу аниқландики, (5) билан этилендиамин, гексаметилендиамин ва бензидин қаттиқ полимер ҳосил қилди.

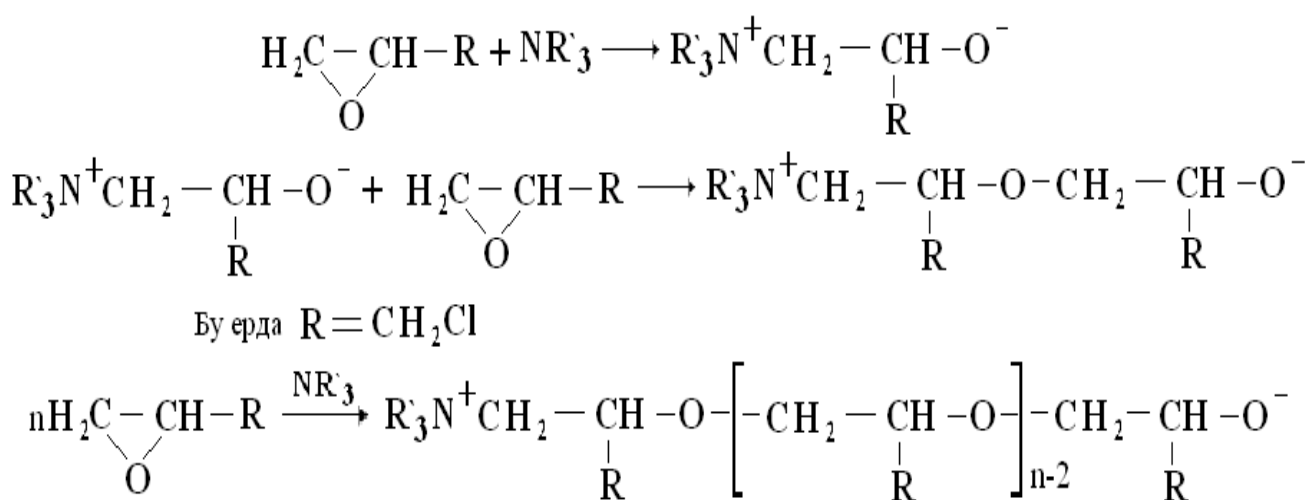


(5)

Охирги иккита бирикма темир (II) сульфат билан осон бирикади. Бунда бир темир атомига иккита полимер бирлиги тўғри келади. Шунинг учун бу ерда темир атомининг координацион сони 6 га тенг бўлиши

мумкин. Таркибида темир бўлган полимерлар ноодатий магнит хусусиятига эга бўлиб, улар ферромагнитли хисобланади. Шунга кўра бу ҳолатдан темир атомларининг учиб чиқишини тахмин қилиш мумкин. Темир бирикмалари сувда эрмайди ва 300° С дан паст ҳароратда суюқланмайди. Муаллифлар фикрига кўра этилендиамин ва гексаметилендиамин асосидаги полимерлар б денаттли хелат ҳосил қилиши мумкин.

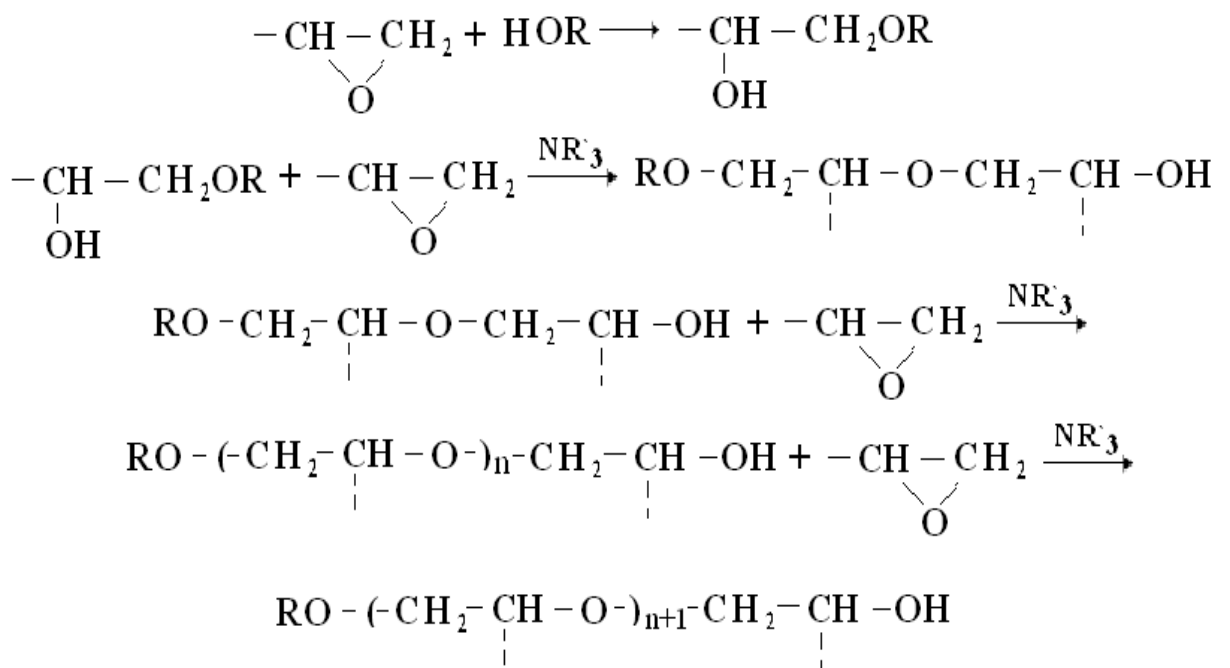
Эпоксид смолалар. Эпигалогенгидринларнинг турли азотли бирикмалар билан катта миқдордаги бирикмалари синтез қилинган. Шу жумладан, юқори молекуляр бирикмалар ва занжирли комплекслар мисол бўлади. Эпигалогенгидринларнинг аминобирикмалар биланбир қанча бирикмалари ўрганилган. Эпигалогаенгидриннинг аминобирикмалар билан таъсирлашиш махсулотлари асосида полифункционал полиэлектролитлар олиш мақсадга мувофиқ. Маълумки эпоксидли бирикманинг учламчи аминлар билан таъсирлашиши ионли механизм бўйича боради. Бунда янги эпоксид бирикмасининг янги молекуласи билан алкоксианион ўртасидаги реакция натижасида полимер занжири ўсади. [12] Муаллиф фикрига кўра бошланғич алкоксианион кўринишида учламчи амин ва эпоксид гуруҳнинг таъсирлашиши натижасида ҳосил бўлган цвиттер-ион билан боғланади. Реакция давомида эса янги эпоксигуруҳлар билан унинг полимери олинади.



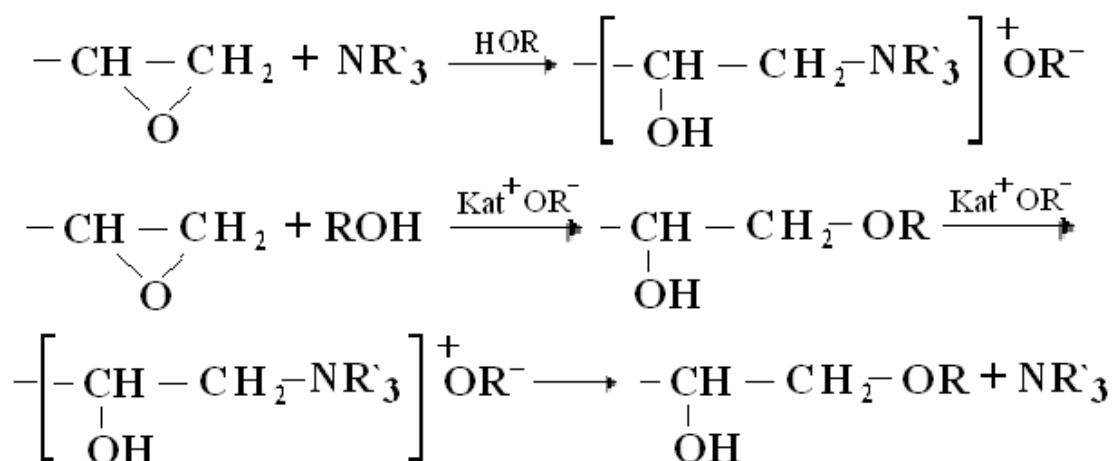
Кўпгина ҳолларда эпоксид бирикмаларнинг полимерланиши ионли механизм бўйича амалга ошади. Глицидил эфирлар полимерланишида, хусусан фенилглицид эфирида биринчи бўлиб Фуракава ва Саегус катализатор сифатида ўювчи натрий ёки калийдан фойдаланиш мумкинлигини кўрсатди.

Эпоксид смолани каталитик қайтаришда эпоксид гуруҳ полимерланишда учламчи аминлар, уларнинг спиртдаги эритмаси, феноллар, кислота ангидридларидан фойдаланилади. Глицидил эфирлари полимерланишда қатнашадиган триэтиламин ва турли сокатализаторлар яхши ўрганилган. [20] Муаллифлар фикрича полимерланиш реакцияси фақат учламчи аминлар бўлган фаол сокатализаторлар қўшилганда амалга ошади. Кўриниб турибдики, учламчи аминларнинг глицидил эфирлари билан полимерланишида сокатализатор бўлиб, протондонорли агентлар қатнашганда тажрибада амалга ошмайди.

Учламчи аминлар таркибида гидроксил гуруҳ бўлган қўшимчалар билан фаол комплекс ҳосил қилиши мумкин, лекин бунинг ишонарли исботи йўқ. Ишда бу жараён босқичма-босқич полимерланиш каби тавсифланади. Ҳар босқичда эпоксид ва гидроксил гуруҳнинг таъсирлашиши кўрсатилади. Бу ҳолда фақат протондонорли бирикмалар қатнашганда реакция амалга ошади.

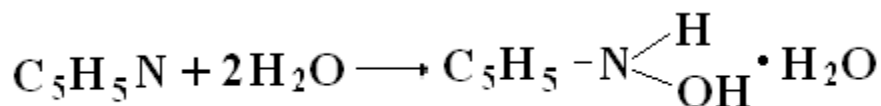


Учламчи аминлар бу реакцияни каталитик тезлаштиради. М.Ф. Сорокин ва унинг ҳамкасблари глицидли спиртларнинг эфирлар билан таъсирини ўрганиб шундай қонуниятни кузатдилар: алкоголятлар ва учламчи аминлар қатнашганда эпоксид гуруҳнинг сарфланиши тезлик константаси системага спирт қўиши билан сезиларли ортади. Кўриниб турибдики учламчи аминнинг эпоксид бирикманинг полимерланиш реакциясига каталитик таъсирида муаллифлар жараён механизмини қуйидагича таклиф қилди. Катализатор учламчи амин эмас, балки балки унинг эпоксид бирикма ва гидроксил билан реакцияси маҳсулоти – тўртламчи аммоний алкоголятдир:

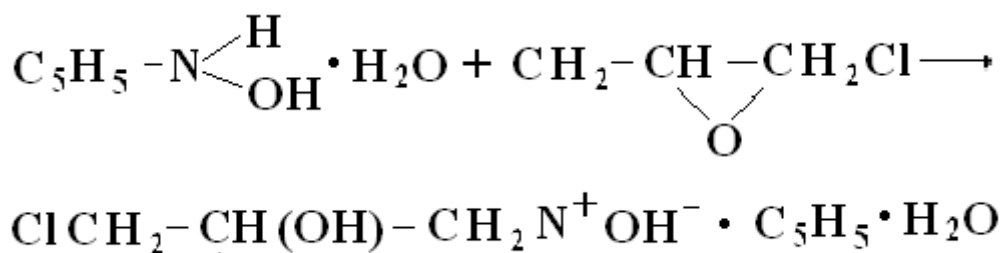


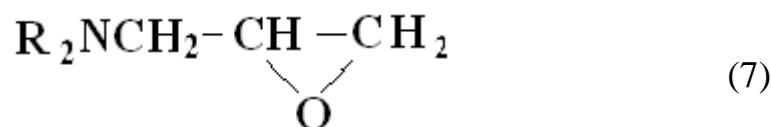
Эпоксид бирикманинг полимерланишида учламчи амин қатнашганда унча катта тезликка эга бўлмайди. Лекин аминобирикмадаги гидроксил гуруҳ реакцияни сезиларлича тезлаштиради.

Шостак Ф.Т. касбдошлари билан учламчи аминларни, асосийси пиридинни эпихлоридин билан сувли ва сувсиз муҳитди таъсирлашишини ўрганди. Пиридиннинг эпихлоридин билан реакциясида (1:1 моляр нисбатда, 297-298 К хароратда) сувсиз муҳитда пиридин асосининг хлоргидрати хосил бўлади. Реакцион масса ўрта асосли аммоний *ЭД-10П* орқали ўтказилганда эркин асос ажратилди. Сув қўшилганда реакция тезлиги ортади. Муаллиф бераётган маълумотларга кўра пиридиннинг эпихлоргидрин билан реакциясида сув қатнашганда, сув пиридин билан солват кўринишдаги бирикма хосил қилади [33].

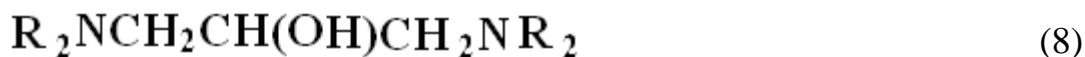


Сўнгра эпихлоридин билан реакция амалга ошади:

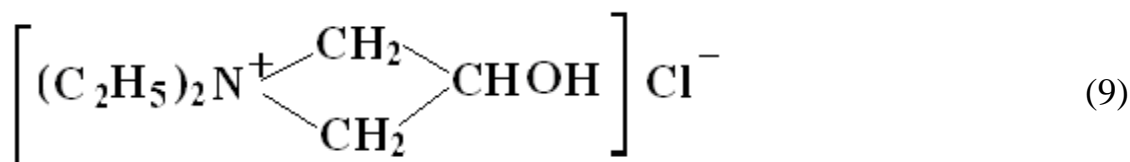




Иккинчи ҳолатда амин билан реакция нафақат оксид халқага боради, балки эпихлоргидриндаги хлор атомига ҳам боради ва бунда бис-(диалкиламино)-пропанол – 2 олинади:



Ҳаво ва ёруғлик таъсирида 3 – диэтиламино – 1 – хлорпропанол – 2 шишасимон массага айланади. Абсолют эфирда 20⁰ С да 24 соат давомида халқали тўртламчи аммоний асосининг кристалл тузини ҳосил қилади.



И.Ф.Самборокий ва ҳамкасблари эпихлоргидрин ва полиэтиленполиаминдан сувли муҳитда аралашмага 2-меркаптобензтиазол мономерини қўшиб конденсатлаб ионит олдилар. Бу ионит комплекс ҳосил қилиш хоссасига эга. Синтез қилинган ионитдан гидрометаллургияда, чиқинди сувларни тозалаш учун ва бошқа ион алмашиниш технологияларида фойдаланиш мумкин. Келтирилган ионитлар мишьяк, кумуш, симоб учун селектив бўлиб, эпихлоргидрин ва аминлар (аммиак, полиэтиленполиамин, бирламчи ва иккиламчи аминлар) аралашмасининг поликонденсацияси маҳсулотининг таъсирлашишидан олиниб, фосфат ва хлорид кислота аралашмасида фосфомерланади[25].

Мишьяк ва сурьма учун эпихлоргидрин ёки унинг аммиак ва полиэтиленполиамин билан конденсация натижасида катта ҳажмдаги ионитлар олинади ва конденсацион аралашмага калий ёки аммоний роданид қўшилади. Ионитнинг мис, колбальт, симоб, олтин билан комплекс ҳосил қилиш қобилиятини ошириш учун эпихлогидрин

олигомериға полиэтилендиамин билан аммиакни ва таркибида олтингугурт бўлган бирикмага таъсирлаштирилади. Бундай ионит таркибида 13.1 % азот ва 3.2 % олтингугурт бўлади, унум – 80%.

Тиокарбогидразид ёки гидразодитиокарбамиднинг эпихлогидрин ва полиэтиленполиаминлар билан ионитлари ҳам олинган. Эпихлоргидринни азотли бирикмалар билан конденсатлаб амфотер ионитлар олинган. Олинган олигомерни қайтариб монохлорсирка кислота билан карбоксиметилланиши натижасида олинган амфотер ионитнинг миснинг селективлигини ошириш учун азотли бирикма сифатида малеин кислота гидрозидидан фойдаланилади. Амфотер ионит хажми Cu^{2+} учун 28,7 мг/л, Co^{2+} учун 7,5 мг/л, Ni^{2+} учун 15,3 мг/л ва Fe^{2+} учун 7,8 мг/л га тенг.

Ергожин Е.Е. ҳамкасблари билан эпихлогидринни стирол билан сополимерлаб, сополимерни этилендиамин билан конденсатлади. Сўнгра полиэтиленполиамин фенилендиаминдан органик эритувчилар ва температура иштирокида гелни қайтариб полифункционал аммоний синтез қилдилар. Унинг турғун алмашилиш хажми 10 мг · экв/л гача. Анионитнинг тузилиши ИК-спектроскопия ва элемент анализ усуллари билан тасдиқланди. Эпихлоргидриннинг стирол билан сополимерининг монохлордиметил эфирида $SnCl_4$ қатнашгандаги хлорметиллаш реакцияси ўрганилди. Бунда хлорметилланган сополимер асосида янги функционал анионитлар синтез қилинди ва текширилди. Анионалмашувчининг синтез қилиш оптимал шароити топилди. Полиэпихлоргидрин асосида ионит олиш усули таклиф қилинди, турли аминлар (этилендиамин, полиэтиленполиамин, поликсихипиленполиамин, полиэтиленамин, гексаметилендиамин) билан модификацияланди. Аминлаш харорати 313 К дан 403 К га ортганда анионитнинг алмашилиш хажми 0,2 дан 9,5 · экв/л га ошганлигини кўрсатди. Катализатор сифатида сульфат кислота, ўювчи натрий, H^+ - формадаги алюмосиликатлар синаб кўрилди. Олинган миқдори полиэпихлоргидрин массасининг 1,0 фоизига тенг. Энг яхши муҳит кутбли эритувчилар экани аниқланди. Полиэпихлоргидрин : амин

мос ҳолда (1,0 : 0,2 дан 1 : 6 гача) нисбатда таъсирлашиши ўрганилди. Полиэпихлоргидрин асосида анионит синтез қилишда оптимал шароит - аминлаш ҳарорати 353 К, давомийлиги 6 с, мос ҳолда 1 : 2 – 1 : 3 нисбатда, катализатор – H^+ - формадаги алюмосиликат [30].

Эпихлогидринни аммиакнинг сувли эритмаси ва учламчи аминда конденсатлаб сувда эрийдиган олигомер олинди. Таркибида тўртламчи аммоний гуруҳ бор. Реагентлар нисбати – 0,5 моль аралашма (аммиак-триметиламин) ва 1 моль эпихлоргидрин. Синтез қилинган анионит одатдаги ион алмашинувчи материаллар хоссасидан ташқари, глюкоза пиролизи маҳсулотларини тутиб қолиш хусусияти юқори.

Эпихлоргидриннинг полимерланиш этилендиаминнинг турли концентрациясида текширилди. Бунда 15,2 моль % этилендиамин – олигомер синтезининг яхши унуми учун оптимал концентрация ҳисобланади. Анионитни термик қайта ишлагандан сўнг фазовий тузилиши олинди.

Эпихлоргидриннинг турли аминлар поликонденсацияси хлор ионларининг ажралиш миқдорини аниқлаш йўли билан ўрганилди. Бунда реакция температурага, эпихлоргидрин ва аминобирикмалар концентрациясига, эпихлоргидринни қўшиш тезлигига ва реагентлар тартибига боғлиқ. Ҳарорат ортганда, катта узун занжирли поликонденсат олинди. Хлоргидрат ва эркин асосдан ҳосил бўлган охириги маҳсулот мазкур реакциянинг шароитига боғлиқ бўлади. 363 К гача қиздирилганда уч ўлчамли молекуляр панжарали кўринишдаги анионалмашувчи олинади. Олинган гел – сорбентнинг 0,1н ли $NaOH$ эритмасидаги CAH 9 мг • экв/г га тенг.

1-жадвал.

Ишлаб чиқариладиган эпоксидли ионитларнинг номланиши ва таркиби

<i>T/p</i>	<i>Кимёвий номи</i>	<i>Ишлаб чиқаришда ги номи</i>	<i>Таркиби</i>	<i>Эпоксид смола таркиби (%)</i>	<i>Қовушоқлик $См^3 * 10^{-3}$ (T^0C)</i>
1 2 3 4 5 6 7	Дифенилпропаннинг олигодиглицидил эфири	ЭД-24	Эпихлоргидрин + дифенолпропан (бисфенол А)	25,3	6-10
		ЭД-22		22,1-22,3	7-12 (20)
		ЭД-20		19,9-22,0	12-25 (20)
		ЭД-16		16,0-18,0	3-20(50)
		ЭД-14		13,9-15,9	20-40(50)
		ЭД-10		10,0-13,0	-
		ЭД-8		8,0-10,0	-
8 9	Резорциннинг олигодиглицидил эфири	РЭС-3	Эпихлоргидрин + резорцин	30	1-0,5 (25)
		УП-657			
10	Олигодиглицидиланилин	ЭА	Эпихлоргидрин + анилин	31	0,3-0,5 (25)
11	Фтал кислотанинг олигодиглицидил эфири	ДФФ-22	Эпихлоргидрин + фтал кислота	-	-
12	Олигодиглицидилнафталин	УП-633	Эпихлоргидрин + нафталин	-	-
13	Метилтетрогидрофтал кислотанинг олигодиглицидил эфири	УП-640	Эпихлоргидрин + метилтетрагидрофтал кислота	23,5-24,0	1-1,5 (25)
14	Олиготригилицидил пара-аминофенол	УП-610	Эпихлоргидрин + пара - аминофенол	33,0-40,0	1,0-2,0 (40)
151 6 17	Триглицидилизоциа нурат	ЭЦ	Эпихлоргидрин + цианурат кислота	30-38	Юмшаш ҳарорати 95-115° С
		ЭЦ-Н			
		ЭЦ-К			
18	Тетраглицидилметил ендианилин	ЭХД	Эпихлоргидрин + пара-диаминодифенилметан	26-30	12-13 (50)
19	Фенолформальдегид глицидил эфири	ЭН-6	Эпихлоргидрин + новолак смола	17-23	Юмшаш ҳарорати 40-50° С

Таркибида иккиламчи **ОН**-гуруҳ бўлган полимер эпихлоргидриннинг (эпихлоргидрин ва полиамин) конденсацияланиш маҳсулотини оксидлаб таркибида учламчи аминогуруҳ бўлган барқарор кам асосли ионит олинди. Олинган ионитда:

а) (0,7-1,5)- чегарасидаги микдорда эпигалогенгидрин полиамин билан таъсирлашади,

б) маҳсулот чумоли кислота билан таъсирлашиб бирламчи ва иккиламчи аминогуруҳ учламчига ўтиши кузатилди.

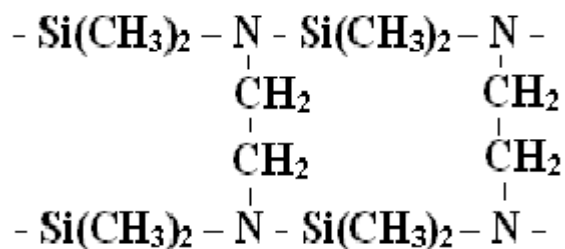
Ионитнинг анионалмашиниш хажми 9,8 мг • экв/г, катионалмашиниш – 0,09 мг • экв/г га тенг. Мазкур сорбент олтин, симоб, платина, кальций, мис, кумуш, аммоний, кобальт, хром ва бошқа турли металл ионларини селектив ажратиш учун қўлланади.

Шундай қилиб эпихлоргидриннинг азотли бирикмалар билан таъсирланиши ва синтез жараёни мураккаблиги ва кўп босқичлилиги билан ажралиб туради. Шунинг учун эпихлоргидриннинг азотли бирикмалар билан реакциясини ҳар томонлама ўрганиш самарали ва арзон олигомерларни синтез қилиш учун назарий ва амалий аҳамиятга эга бўлиб, муҳим хоссали комплекслар олишда қўл келади.

Бошқа полимерлар. Хелатларни ўрганиш давомида кўпгина металлларнинг полимерлар билан ва учувчан хелатлар асосида хелат гуруҳли бирикмалари олинган. Бу маҳсулотлар полимер бўлиб, координацион марказга эга. Бериллийнинг бис-метилсацилати полиаминацетат реакцияга киришган 120⁰С гача қиздириб кўрилса, қаттиқ плёнка ҳосил бўлади. Бошқа шунга ўхшаш полимерлар ҳам худди салицилат, кетоксим, диоксим, Шифф асоси ва β-дикетонлар каби мис, алюминий, темир каби металллар билан хелатлар ҳосил қилади. Уларни плёнка кўринишида олиш мумкин.

Кремнийли ва азотли полимерларни ўрганиш полимер лигандлар олиш учун аҳамиятлидир. Диметилдихлорсиланинг этилендиамин билан реакциясидан $(-Si(CH_3)_2NC_2H_4NH-)_x$ кўринишидаги сувда эримайдиган

полимер олинди. Бу фракциянинг молекуляр массаси 1940, ксилолда эрийди. Бу фракциянинг ксилолдаги эритмаси мис (II) хлорид билан атмосфера азотида қайтар совуткич билан қайтарилди. Бунда этилендиамин $[Cu(NH_2C_2H_4NH_2)_2]^{2+}$ ионини ҳосил қилади ва полимер куйидаги нарвон типдаги кўринишга келади.

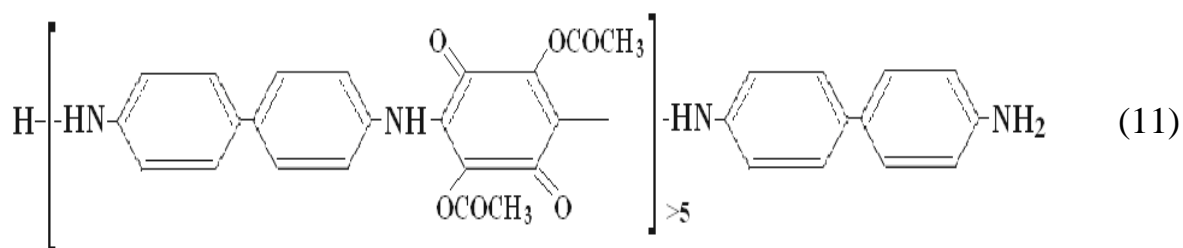


У мис

(II) хлорид билан координацияланиши мумкин. Реакция сўнгида сувда эримайдиган ксилол гели ҳосил бўлади. Ксилол йўқотилгандан сўнг кукун ажралади, у 240^0 С да суюқланади. Шундан кейин қаттиқ смоласимон маҳсулот ҳосил бўлгунча совутиб қотирилади. Олинган полимер силиламин бериллий билан ҳам таъсирлашади, лекин бу бошқача амалга ошади. Бунда битта бериллий учта азот билан координацияланган маҳсулот ҳосил бўлади. Эритмадан ксилол буғлатилгандан кейин қаттиқ, мўрт, ялтироқ смоласимон модда қолади. Анализатор шуни кўрсатдики, модданинг унча катта бўлмаган қисми бериллий хлорид билан нарвон кўринишидаги полимер ҳосил қилади. Турли полимерларнинг солиштирма гидролизланиш тезлиги шуни кўрсатдики, хона ҳароратида бериллий билан координацияланган кремний-азот боғи гидролизи деярли тўла амалга ошади. Бундан ташқари шу нарса ҳам аниқки, $Si - N - Si$ звеноси $N - Si - C$ га нисбатан қийинроқ гидролизланади. Навбатдаги кузатишларда маълум бўлдики, азот икки атом кремний билан бирикканда азотнинг эркин электрон булутларининг катта қисми $d\pi$, $p\pi$ типда боғланади. Бундай ҳолатда кимёвий фаолликнинг камайишини узатишда электрон булутларнинг ҳаракатчанлиги пасаяди. Нарвон типдаги полимер мис (II) комплексини галоген гидролиз шароитида ўрганиш мумкин эмас. Бошқа полимерлар сингари, сифат текшируви шуни кўрсатдики, бу комплекс

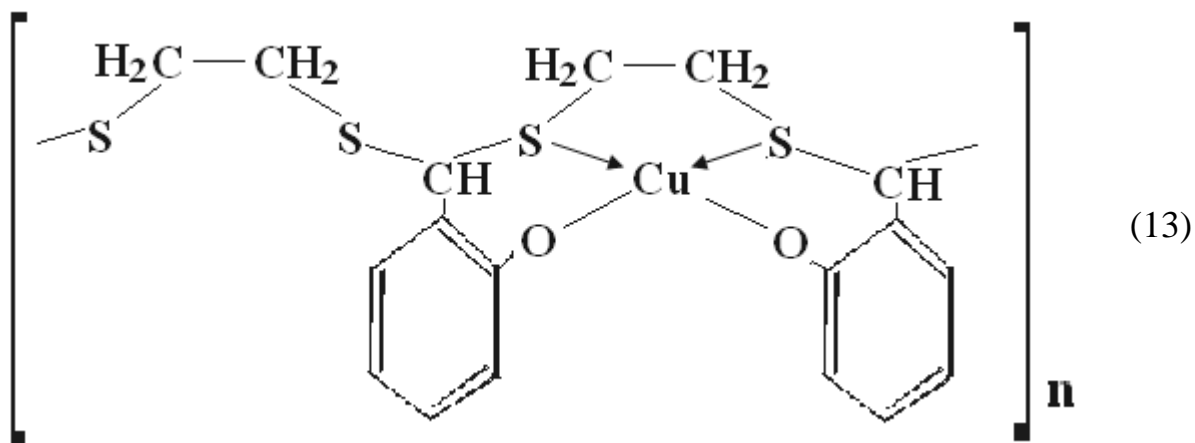
бошқа барча комплексларга нисбатан қийин гидролизланади. Мис ва бериллий комплекслари орасидаги фарқ улар атомларининг турли фазовий кўриниши билан боғлиқ. Айтиш мумкинки, этилендиамин билан мис орасидаги боғ бериллийга нисбатан мустаҳкам.

Берлин ҳамкасблари билан бензидинни хлоранилин билан натрий ацетат иштирокида реакциясидан хелат хоссали полиаминхинонни (11) олдилар. Бу полимернинг молекуляр массаси 2000 га яқин ва мустаҳкам ички водород боғга эга. У мис ва бошқа металллар билан сувда эримайдиган ва суяқ бўлмаган полимерларни беради [15].



Дринкорд ва Чакраварти паст молекуляр полимер агент олдилар. У координация қобилиятига эга. Салицилалдегиднинг $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{SH}$ билан диоксан каби этанолда ҳосил қилган полимерни (12) молекуляр массаси 5000 га яқин. Мис (II) хлориднинг аммиакдаги эритмаси полмеркаптаннинг спиртдаги эритмасига қўшилганда $n=12$ га тенг бўлган маҳсулот ҳосил бўлади.





Аммиак қўшилмаганда мис (II) иккита олтингугурт атоми билан координацияланиши мумкин бу иккала комплекс ҳам чўкма кўринишида олинган. 100⁰С да улар эндотермик ўзгаришга учрайди. Табиати аниқланмаган, 200⁰С да иккинчи ўзгариш кузатилади.

Хулоса ўрнида айтиш мумкинки, координацион полимерларни ўрганиш амалий аҳамиятга эга. Мавжуд маълумотлар шуни кўрсатдики, бундай системаларда тегишли мономерларга нисбатан полимерлар барқарор бўлади. Координацион полимерларни ўрганиш полимерланиш усуллари ривожлантириш, ундан фойдаланиш учун назарий ва амалий билимларни кенгайтиришга ёрдам беради.

1.3.2. Экстрагентлар

Маълумки, анализда ва амалиётда моддалар ва элементлар аралашмасини ажратишда, жуда кам миқдордаги элементлар ва моддаларни концентрлашда экстракция методи кенг кўламда қўлланилади.

Экстракция бу- эритилган дастлабки моддани бир суюқ фазадан иккинчи суюқ фазага ўтказиш жараёни бўлиб, унда органик фаза билан сувли фаза ўзаро аралашмайди. Экстракция моддаларни ажратишни энг асосий методидан бири бўлиб, аналитик кимёда муҳим аҳамиятга эгадир. Анализнинг энг асосий вазифасидан бири – элементларнинг (моддаларнинг) энг кам миқдорлари (микромикдорлари) ни ҳам аниқлашдир. Кўпинча – бу кам миқдор аниқлаш чегарасидан ҳам кичик

бўлади. Шунинг учун ҳам элементларнинг (моддаларнинг) миқдорлари жуда кам бўлганда уларни аниқлашдан олдин концентрлаш керак бўлади. Экстракцион концентрлашда моддалар концентрациясини ошиши катта ҳажмдаги органик эритмага ўтишига асосланган (4).

Шунингдек, экстракция методи – анализ қилинаётган материалнинг асосий компонентларини ажратишда ҳам жуда эффектив методдир. Бу йўналишда экстракция чўктириш методига нисбатан муҳим устунликка ҳам эгадир. Яъни моддаларни қаттиқ фазага ўтказиш жуда осон. Экстракцияда ҳар иккала фаза ўртасидаги ажратувчи бўлак унчалик катта эмас. Чўктириш методида эса бу ажратувчи бўлак анча катта яъни, чўкма ҳосил бўлганлигини осон билиш мумкин. Маълумки, ўзаро эримайдиган икки суюқлик ва улар ўртасида тарқалган аниқланаётган компонент экстракцион системани ташкил қилади. Экстракцион системаларнинг 2 типи мавжуд:

Органик фаза- тарқалган компонент- сувли фаза;

Органик фаза- тарқалган компонент- органик фаза.

Тарқалган (ажратилаётган, аниқланаётган, концентрланаётган) компонентлар сифатида –органик, анорганик моддалар ва комплекс бирикмалар бўлиши мумкин. Шундай қилиб, экстракция жараёнида 2 та суюқ фаза :

1. Экстрагент
2. Дастлабки эритма қатнашади.

Экстракциядан кейин олинadиган фазалар экстракт ва рафинат дейилади.

Экстракцияда моддалар қуйидаги мақсадларга етказилади:

- 1) Дастлабки эритмадан моддани тўлиқ ажратиш;
- 2) Дастлабки эритмадаги моддаларни бир-биридан ажратиш ва уларни тоза ҳолда олиш;
- 3) Ажратилаётган моддаларни концентрлаш.

Экстракция методининг бир қанча афзалликлари мавжуд бўлиб, улар экстракция жараёнини кенг қўллаш имконини яратади. Яъни, экстракциянинг универсаллиги, оддийлиги ва экспреслигидир.

Универсаллиги – ҳар қандай элементни бошқа элементлардан ёки бошқа элементдан ажратиш учун маълум бир шароит ва маълум бир реагент танлаш мумкинлигидир. Уларни ажратиш ҳам жуда оддийдир. Яъни ажратиш воронкасининг ўзи кифоядир. Моддаларнинг органик фазага ўтиши жуда тез бўлиб, 3-5 минутдир. Сувли ва органик фазаларни ўзаро аралаштириш керак.

Экспреслиги – чўктиришга нисбатан анча тез. Яъни, экстракция жараёнида чўкмаларни тиндириш, ажратиш ва филтрлаш, ювиш каби ишларни бажариш шарт эмас. Шунингдек, экстракция жуда юқори селективликка (танлаб таъсир этиш) ҳам эгадир. Юқори селективликка эга бўлиш учун – экстракция жараёнини амалга ошириш учун керак бўлган барча шарт-шароитлар яратилган бўлиши керак ва жараённи кўп марталаб қайтариш имкониятига эга бўлиши керак: Экстракцион жараёнларни халқ хўжалигининг турли сохаларида қўллаш учун экстрагентларнинг турли – туманлиги, хилма-хиллиги, ассортименти муҳим аҳамиятга эга. Чунки барча экстрагентлар турли кимёвий хоссаларга эга. Шунингдек, экстрагентлар қуйидаги талабларга жавоб бериши керак:

1. Аниқланаётган (текширилаётган , аниқланаётган) моддалар (компонент) нинг барчасини аниқлаш имкониятини бериши керак;
2. Ажратилаётган компонент бўйича юқори экстракцион сиғимга эга бўлиши керак;
3. Компонентни осон реэкстракция қилиш имконини яратиш керак;
4. Иш жараёнида хавфсизлик яъни, экстрагент- захарли бўлмаслиги, портловчи бўлмаслиги, учувчан бўлмаслиги керак;

5. Экстрагент сақлаш учун чидамли ва кислота ёки ишқорларга бардошли бўлиши керак . Яъни, экстракция ёки реэкстракция вақтида экстрагент гидролизга ва полимеризацияга учрамаслиги керак;

6. Тан нархи арзон ва экстрагент дефицит бўлмаслиги керак;

7. Фазаларни бир –биридан ажратиш осон бўлиши керак, бунинг учун эса фазалар зичликлари ўртасидаги фарқи катта бўлиши керак.

Экстракциялаш туфайли ҳар қандай компонентнинг концентрациясининг ошириш мумкин. Концентрацияда экстракцион системада V мл хажмдаги сувли эритмадан V_1 мл хажмга эга бўлган органик эритувчига модда ўтказилади. Бундай шароитда органик эритувчининг хажми анча кичик бўлади ва бу жараёнда модданинг концентрацияси V/V_1 мартагача ошади. Экстракциялаш-микрокомпонентни эритмадан концентрациялаш нисбати $1:10^8$ бўлганда ажратиш имконини беради. Масалан : Экстракцияда 5 мл экстрагент 1-2 мл 10^8 гр моддани ажратиш имконини беради, яъни модда концентрациясини 200-400 марта оширади. Асосий ҳолларда 22- асосий моддалардан аралашмалар баъзи ҳолларда эса асосий моддалар микроаралашмалардан ажратилади бу эса концентрлаш анализининг 1 этаpidир. Кейинги ва асосий этап- компонентларнинг микдорий таркиби анализининг ўзига хос методлар ёрдамида аниқлаш хисобланади.

Маълумки, кўпгина органик суюқликлар сув билан ўзаро аралашмайди. Баъзи суюқликларни сувга қўшиш туфайли 2 та қатлам ҳосил бўлади. Агар органик суюқликларнинг зичлиги сувнинг зичлигидан катта бўлса, у ҳолда органик суюқлик идишнинг қуйи қисмида, мабодо органик суюқликнинг зичлиги сувнинг зичлигидан кичик бўлса, у ҳолда органик суюқлик идишнинг юқори қисмида жойлашган бўлади. Масалан, таркибида эрувчан А ва В моддалар бўлган сувли эритма ўзаро аралашмайдиган органик суюқлик билан бир мунча вақт шиддатли аралаштирилади. Кейин эса аралашма тингунча қуйиб қўйилади. Агар органик эритувчининг эриган моддалардан бирига бўлган ўхшашлиги

унинг сувга бўлган ўхшашлигидан катта бўлса, бу модда тўлиқ сувли фазадан органик фазага ўтади, яъни бу модда экстракцияга учрайди. Сувли фазада қолган модда эса экстракцияланмайди. Экстракцияланадиган моддалар, экстракцияда ишлатиладиган органик суюқликларда яхши эриши керак. Органик эритувчи танлашда муҳим бир омилга аҳамият берилади. Яъни фазалар ўзаро аралаштириб бўлингач, эритувчининг ҳар бир томчиси ўзаро бирикиб, бўлак қават бир қатламни ҳосил қилиши керак. Фазаларни жуда ҳам тез ажратиш учун органик суюқликнинг зичлиги сувнинг зичлигига нисбатан ёки нисбий зичлик бирдан анча катта ёки кичик бўлиши керак. Органик моддалар ва металллар координацион бирикмалари экстракцияси учун оғир эритувчи сифатида хлороформ CHCl_3 (нисбий зичлиги 1,49) кенг қўлланилади. Бу эритувчи CCl_4 га нисбатан кўп ишлатилади. Типик енгил эритувчилар сифатида бензол C_6H_6 (нисбий зичлиги 0,88) ва диэтил эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (нисбий зичлиги 0,71). Кўпгина экстракцион ажратишлар учун метилизобутилкетон – $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ яхши эритувчи ҳисобланади. Унинг нисбий зичлиги 0,80. трибутилфосфат $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$ нинг нисбий зичлиги 0,98, сувнинг зичлигига яқин бўлишига қарамасдан, бу эритувчи кўпгина металллар комплекс бирикмалари экстракциясида ишлатилади. Сувнинг зичлиги – $0,9982 \text{ г/см}^3$. Фазаларни яхши ажратиш ва экстракциянинг селективлигини ошириш трибутилфосфат баъзан олдиндан бензин ёки керосин билан ўзаро аралаштирилади.

Ҳозирги вақтда қуйидаги органик катион ва органик анионлардан олинган бинар экстрагентлардан фойдаланилади:

–органик катионлар - $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NH}_2^+$, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}^+$, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+$,
 $\text{RC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+$ ($\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n}$, $n=7-9$), $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_3\text{N}^+$,
 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{C}_3\text{H}_7\text{N}^+$, $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)]\text{N}^+$, $\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+$
 $(\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n}$, $n=7-9)$, R_3S^+ , R_3P^+ ва бошқалар;

– органик анионлар - $H(C_2H_4)_n C(R_1R_2)COO^-$,
 $[CH_3(CH_2)_4CH(C_2H_5)O]_2 POO^-$, $[CH_3(CH_2)_4CH(C_2H_5)O]_2 PSS^-$,
алкилфенолят-ионлар, турли ароматик анионлар ва бошқалар.

Тўртламчи аммоний асослари (ТАА) нинг тузлари металлларнинг, хусусан платина қатори металлларининг галогенидли анион комплексларини ажратиш ва концентрлаш учун юқори самарали экстрагентлар ҳисобланади. Бинар экстрагентлар системаси (органик асосларнинг органик кислоталар билан тузлари) моддаларнинг фазалараро тақсимланишига асосан тавсифланади, бунда реэкстракция жараёни осон кечади, шунингдек, кўпинча дастлабки ионалмашинувчи экстрагентларга нисбатан ажралиш самарадорлиги ортади.

Юқорида санаб ўтилган органик катион ва анионларнинг турли комбинацияси ҳар хил хоссага эга бўлган кўп сонли бинар экстрагентларнинг яратилишига асос бўлади.

1.3. Олтингурут ва фосфор сақловчи ионитлар

Бугунги кунда кўпгина хорижий давлатларда металлургик корхоналарнинг технологик эритмаларидан d-металларни ажратиб олишда юқори сорбцион хусусиятга эга бўлган таркибида фосфор-олтингурут бўлган ионитлар кенг қўлланилмоқда. Жумладан, Россия Федерациясининг бир гуруҳ олимлари Пьюролайт S957 ва Пьюролайт D5041 ионитларидан фойдаланиб, баъзи d-металлар сорбциясини ўрганишган [1].

Биз ушбу ишда Пьюролайт S957 ионити ёрдамида гидрометаллургик корхоналарнинг технологик эритмаларидан баъзи 3d-металларни сорбцион ажратиб олишни мақсад қилиб олганмиз. Пьюролайт S957 ионити Буюк Британиянинг Purolayt International Limited корхонаси томонидан ишлаб чиқарилган бўлиб, таркибида фосфо- ва сульфогуруҳларни сақлайди. Бу ионитларнинг асосий физик –кимёвий хоссалари қуйидаги жадвалда келтирилган.

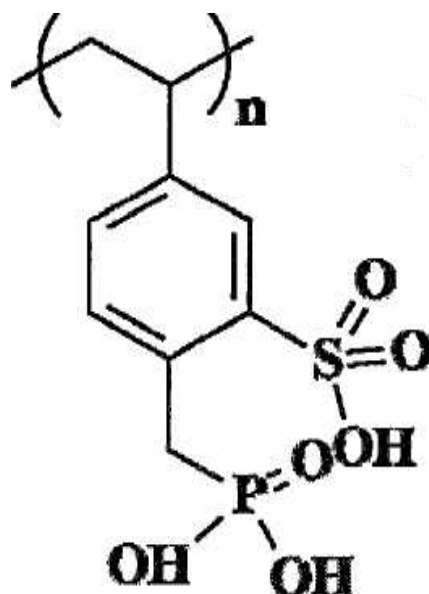
1-жадвал. Пьюролайт S957 ионитининг асосий физик-кимёвий хоссалари

Кўрсаткичлар номи	Purolite S 957 ионити	Purolite D 5041 ионити	Lewatit TP 260 ионити
Ионит тури	Кучли кислотали	Ўртача кучли кислотали	Кучсиз кислотали
Функциональ гуруҳ	Фосфо- ва сульфокислота	Фосфор кислота	Аминометил- фосфор кислота
Структура	Йирик ғовакли	Йирик ғовакли	Йирик ғовакли
Кимёвий таркиби	Полимер	Полимер	Полимер
Ташқи кўриниши	Қора рангли шарсимон гранулалар	Оч сариқ рангли шарсимон гранулалар	Оч сариқ рангли шарсимон гранулалар
Зарачалар ўлчами*,	0,4 - 0,7	0,4 - 1,0	0,4 - 0,5

мм			
Солиштира оғирлиғи*, г/дм ³	662	514	669
Зичлиги, г/см ³	1,19	–	1,20
Бўкиш даражаси*, %	75	40	3

Таркибида фосфо- ва сульфогурхлар сақловчи ионитлар кучли кислотали хоссага эга бўлиб, юқори самарадорлик билан металлارни сорбциялашда қўлланилади [].

Пьюролайт S957 ионитининг тузилиш формуласи:



Пьюролайт S 957 ионитининг асосий технологик тавсифлари

Технологияда ионитнинг сифати қатор физик ва кимёвий хоссалар билан белгиланади ва бу хоссалар ионалмашиниш жараёнининг самарадорлиги ва тежамкорлигини аниқлаб беради. Ионитнинг асосий физик хоссаларига заррачалар ўлчами, солиштира оғирлиги, механик барқарорлик, ионит кўриниши ва бўкиш даражаси киради. Ионитнинг кимёвий хоссаларига эса кимёвий барқарорлик, кислотали хоссаси (катионит учун) ёки асосли хоссаси (анионит учун), ион алмашиниш

ҳажми, реагент сарфи, термик ва радиацион барқарорлиги каби хоссалар киради.

Ионитларнинг заррачалари ўлчами одатда 0,3-1,5мм оралиғида бўлиши лозим. Лекин анализ натижаларининг кўрсатишича, кўпчилик ионитларнинг диаметри 0,5-1,0 мм катталиқда бўлар экан.

Ионитларнинг кимёвий барқарорлиги-молекулалараро боғларнинг даражаси билан белгиланади. Полимер таркибли ионитларда эритмада оксидловчилар бўлса, молекулалараро боғларнинг узилишига олиб келади. Бу эса полимернинг эриб кетишига олиб келади. Шунинг учун одатда йирик ғовакли заррачалар қўлланилиши керак. Нормал шароитда кимёвий таркиби ўзгармасдан сақланадиган ионитларни 10 йил давомида такроран қўллаш мумкин.

Ионитларнинг ион алмашилиш ҳажми – асосий технологик тавсифи ҳисобланади. Ионитларнинг алмашилиш ҳажми уларда функционал гуруҳларнинг мавжудлиги билан белгиланади. Сульфогуруҳ-катионитларда кислотали, карбоксил гуруҳ эса анионитларда сос хоссасини намоён қилади. Сульфогуруҳ сақловчи ионитлар кучли кислотали (тўлиқ диссоциланувчи), карбоксил гуруҳ сақловчи ионитлар эса кучсиз кислотали (кам диссоциланувчи) ионитлар ҳисобланади. Кучли кислотали катионитлар одатда ҳар қанай рН қийматида ионларни сорбциялайди.

Баъзи ионитларнинг алмашилиш ҳажми куйидаги жадвалда келтирилган.

Жадвал 4.3.

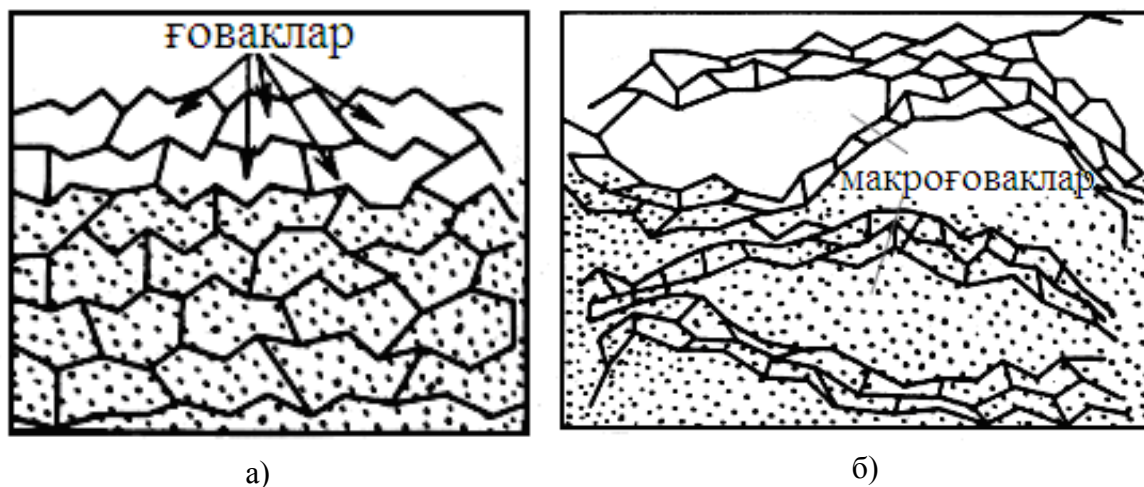
Ионитларнинг ишчи алмашилиш ҳажми

Ионитлар	И/ч давлат	Н-катиони бўйича	Na-катиони бўйича	ОН-аниони бўйича	
				Cl ⁻	SiO ₃ ²⁻
Катионитлар:					
Сульфокўмир	Россия	250	400	-	-

КУ-2-8	Россия	800	800	-	-
Пьюролайт S957	Англия	1300	1500	-	-
амберлайт IR-120	США	800	800	-	-
леватит 5100	Германия	800	850	-	-
Анионитлар:					
АН-31	Россия	-	-	1050	-
АВ-17	Россия	-	-	700	420
амберлайт IRA-400	США	-	-	800	400
леватит М-600	Германия	-	-	750	400

Жадвалдан кўриниб турибдики, Пьюролайт ионити катонитлар ичиди энг юқори ишчи ҳажмга эга экан. Лекин ишчи алмашиниш ҳажми доимий катталик ҳисобланмайди. Чунки у концентрация, рН, ионит катламнинг қалинлиги ва бошқа омилларга боғлиқ бўлади.

Ионитларнинг термик барқарорлиги – муҳим омил ҳисобланади. Чунки ҳарорат ортганда кўпчилик полимерларнинг таркибидаги функционал гуруҳлар ажралиб чиқиб, сорбент захарланишига алмашиниш ҳажмининг кааийшига олиб келади. Шунингдек, ҳар бир полмер термик деструкцияга учрайди. Шунинг учун ҳар бир ионит учун ҳарорат ораликлари белгиланади.



а) б)
-расм. Ионитлар матрицасининг гелсимон (а) ва макроговакли (б) тузилиш схемаси

I.5. Баъзи 3d-металларининг таркибида кислород, олтингугурт ва фосфор бўлган комплекс ҳосил қилувчи ионитлар билан комплекс бирикмалари

Ионитлар иссиқлик ва атом электростанциялари, юзлаб кўринишдаги кимёвий ишлаб чиқариш, радиотехника ва электротехника саноатида, машинасозлик ва коммунал хўжалик соҳасида қўлланиладиган тозаланган ва тузсизлантирилган сув олишда, сувни тозалаш мақсадида ишлатилади. Ҳозирги пайтда шу мақсад учун ишлаб чиқариладиган ионитлар умумий ҳажмининг 65 фоизи ишлатилади. Қолган қисми куйидагича тақсимланади: ИЭС, АЭС ва саноат чиқиндиларини тозалашда 15 фоиз, кимёвий технологияларда 9 фоиз, озик-овқат ва фармацевтика саноатида 6 фоиз, гидрометаллургия ва бошқа соҳаларда қолган қисми ишлатилади. Ҳозирда жаҳон миқёсида синтетик ионитларни ишлаб чиқариш ўтган ўн йилга нисбатан икки баровар ортган. Ишлаб чиқариладиган ионитлар ҳажми бўйича МДХ давлатлари жаҳонда иккинчи ўринда туради.

Ионитлар металлларни турли муҳитда танловчан сорбциялаш хусусиятига эга. Шу сабабдан, сийрак, қимматбаҳо ва рангли металлларни рудалардан, табиий ва шахта сувларидан ажратиш олиш технологияларида кенг қўлланилади. Шунинг учун, мембрана методларини ривожланиши, ион алмашилишни реагентли, мембранали ва бошқа усуллар билан қўлланариш, механик ва осмотик афзал ионитларни синтез қилиш ва саноатда қўллаш муддатини узайтириш, жараёни замонавий технологиялар билан қўлланариш, ионитларнинг фойдаланиш даражасини ошириш ва бошқа соҳаларда ионитларга бўлган эҳтиёжнинг ўсишини эътиборга олиш керак. Шундан келиб чиқиб келажакда конденсатлардан қайта фойдаланиш, чиқинди ва кам минераллашган сув манбаларини тоза сувга алмаштириш имконияти очилади дейиш мумкин.

Металлургияда техник ривожланишнинг асосий йўналишларидан бири - ион алмашилиш жараёнларидир. Бу жараёнларда қўлланиладиган ионитлар 3d-металларнинг кимёси, аналитик кимёси ва технологиясида кенг қўлланилмоқда. Айниқса, таркибида иккита донор атоми- азот ва олтингугурт, азот ва кислород, фосфор-олтингугурт сақловчи ионитлар алоҳида аҳамиятга эга. 3d-металларни аниқлаш ва ажратишнинг мураккаблиги шундаки, улар табиатда кўпинча биргаликда учрайди, бундан ташқари, улар хоссаларининг бир-бирига яқинлиги уларни бир-биридан ажратишни қийинлаштиради. Шунинг учун ҳар бир металл учун танлаб таъсир этувчан ионитларни танлаш ёки селектив таъсирга эга бўлган ионитлардан эритма рН ининг турли интервалларида фойдаланиш лозим бўлади.

Ионитлар яъни ион алмашинувчи смолалар (полимерлар) саноатни турли соҳаларида кенг қўлланилмоқда. Жумладан, сўнгги йилларда металларни аниқлаш ва ажратиш, оқова сувларни тозалаш, турли озиқ-овқат маҳсулотлари ва тиббий препаратларни тозалашда ишлатилмоқда. Эритма таркибидаги микрокомпонентларни ажратиш мураккаблиги шундаки, ажратиш вақтида эритмага қўшимча зарарли моддаларни киритмаслик, эритма таркиб ва хоссаларини ўзгартирмаслик лозим. Бу талабларнинг барчасига сорбция усулигина жавоб бера олади.

Ионитлар- таркибида функциональ гуруҳларга эга бўлган қаттиқ эримайдиган моддалар бўлиб, икки синфга бўлинади: катионитлар ва анионитлар. Катионит – эритмадаги катион (водород ва металл) ларни ўзига бириктирса, анионит эса – эритмадаги манфий зарядли анион (гидроксил ва кислота қолдиғи) ларни ўзига бириктиради. Ион алмашинувчи табиий бирикмаларга- гиль, аппатит, кўмир кирса, синтетик моддаларга – циолит, сит, темир ва алюминний гидроксидлари ва смолалар киради. Улар ичида ион алмашинувчи смолалар муҳим аҳамиятга эга. Чунки улар полимер тузилишга эга бўлиб, таркибида фосфо- ва сульфогуруҳларни сақлайди.

Муаллифлар [] томонидан 3d-металларнинг сорбцияси турли ионитлар ёрдамида ўрганилган. Ионитлар сифатида полиакрилонитрил, полиамид тола, полистирол ва бошқалардан фойдаланишган. Бу сорбентларда сорбция жараёни қуйидагича содир бўлиши аниқланган:

1. Сорбция даражаси платина ва палладийда рутений, родий ва иридийга нисбатан юқори бўлади. Металларни тақсимланиш коэффициенти ҳарорат ортиши билан ортади. Кислота концентрацияси ошиши билан камаяди.

2. Рангли металл катионлари сорбция жараёнида бир-бирига халақит беради.

3. Сорбция механизми жуда мураккаб яъни биринчи босқичда қатлам ҳосил бўлади ёки ион алмашиниш жараёни содир бўлади. Иккинчи босқичда эса, сорбентдаги функционал гуруҳнинг донор атоми металл комплексининг ички сферасига таъсир қилади.

Муаллифлар томонидан платина металлларини концентрлаш ва ажратиш учун симоб, мишяк ва кумуш катионлари учун селектив сорбент бўлган аминотиоль гуруҳли ионитларни қўллаш усули таклиф этилган []. Шу усул ёрдамида саноат эритмаларини симобдан тозалаш, электрокимё саноати сувларидаги кумушни ажратиш методлари ишлаб чиқилган. Шунингдек, муаллифлар томонидан платина (IV), палладий, рутений, иридий (IV) ва олтин (III) ионларини концентрлашда ПОЛИОРГС (гетероциклик амин функционал гуруҳ сақловчи полимерлар) сорбентини қўллаш таклиф этилган. Бундан ташқари, платина металлари сорбциясини толали сорбентларда бориш механизми ўрганилган. Толали сорбентлар таркибида олтингугурт ва азот атомлари бўлиб, уларга пиридин, пиразол, тиоаминли ҳосилалар, шунингдек, ионалмашинувчи смолалар ва хелат ҳосил қилувчи сорбентлар киради.

Ион алмашинувчи смолалар саноатнинг турли жабҳаларида кенг қўлланилаётган бўлсада, лекин синтез жараёнининг мураккаблиги ва кўп

босқичлилиги уларни 3d-металларни ажратишда қўллашга тўсқинлик қилмоқда.

Шунинг учун маҳаллий хом-ашёлар асосида таннархи паст, лекин селективлиги ва самарадорлиги юқори бўлган сорбентлар синтез қилиш ва улар асосида 3 d-металларни сорбция усулида ажратиш долзарб масала ҳисобланади.

Олимлар [] томонидан мураккаб тузилишли эритмалардаги уран ва торийни Пьюролайт S957 ионити билан сорбция усулида ажартиб олинган. Улар таркиби қуйидагича бўлган карбонатли эритмалардан уран (VI) ни ажартиб олишган. Эритма таркиби г/дм³: U (VI)-0,2; Ca²⁺-0,1; Na⁺-1,12; CO₃²⁻-0,15; NO₃⁻-3,17, pH=7,8.

Тадқиқот натижаларига кўра, уранни ажратишда юқори сорбцион хоссага эга бўлган ионитлар PFA 300, PFA 600/4740, A560/4790, Amberlite IRA 910UCL, Amberser 920 UCL ва Purolayt S 957 ионитлари ҳисобланар экан.

2-жадвал: Уран сорбциясида қўлланилган ионитларнинг ион алмашилиш ҳажмлари қийматлари (фазаларни аралаштириш вақти 24 соат, фазалар нисбати 1:3000).

Жадвалдан кўришиб турибдики, Пьюролайт S957 ионити энг юқори сорбцион ҳажмга эга.

Муаллифлар [] томонидан сульфат кислотали эритмалардаги скандий (III) ионини Пьюролайт синфи ионити билан сорбцион ажартиб олишган. Улар бунинг учун қуйидаги ионитлардан фойдаланишган:

4-жадвал: Скандий (III) ни сорбцион ажратишда қўлланилган ионитлар.

Ионит тури	Ионитнинг функциональ гурухи	0,1 н NaOH бўйича ион алмашилиш ҳажми, г-экв/кг	Заррачалар ўлчами, мм	Солиштирма оғирлиги, г/л
Purolite S940	-CH ₂ NHCH ₂ PO ₃	5,87	0,4-0,75	663

Purolite S950	$-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3$	4,74	0,4-0,65	669
Purolite S957	$-\text{H}_2\text{PO}_3, -\text{SO}_3\text{H}$	5,91	0,47-0,81	735
Lewatit TP260 Monoplus	$-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3$	5,75	0,52-0,6	690
АФИ-22	$\begin{array}{c} \\ -\text{N}(\text{CH} \\ 2\text{CH}_2\text{OP}=\text{N}-)_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	3,6	0,63-1,0	405
КРФ-20Т-60	$-\text{H}_2\text{PO}_3$	6,5	0,5-1,0	586

Ионитлар тажрибадан олдин хлорид килота ва ўювчи натрий билан ишлов берилди. Скандий сорбциясини сульфат кислотали эритмада рН 1,7 га тенг бўлганда ўрганишган. Муаллифларнинг тадқиқот натижаларига кўра, скандий сорбциясида энг яхши натижани Пьюролайт S957 ионити берган.

5-жадвал.

Скандий сорбциясининг тавсифи

Ионит тури	Скандий сорбцияси даражаси, %	Тақсимланиш коэффициенти, Д
Purolite S940	25	22,4
Purolite S950	20	16,6
Purolite S957	95	1357,1
Lewatit TP260 Monoplus	77	232,5
АФИ-22	85	229,4
КРФ-20Т-60	95	1117,6

Шунингдек, скандий (III) сорбцияси даражасига эритма муҳитининг таъсирини ўрганишган. Унга кўра, эритма муҳити рН камайиши билан

скандий (III) иони сорбция даражаси ортар экан. Олинган тадқиқот натижаларига кўра, юқори алмашилиш сифими ва тақсимланиш коэффициентига эга бўлган Пьюролайт S957 ионити скандий (III) иони учун энг самарали сорбент эканлиги исботланган.

Авсолманов ва бошқалар [] технологик эритмалар таркибидаги кобальт ва никель (II) ионларини фосфор сақловчи ионитлар билан сорбцион ажратиб олишган. Никель (II) ва кобальт (II) тузлари эритмаси рН ни ацетат-аминли буфер эритма билан ростлаб туриб, унга 3,0 г микдорида Пьюролайт S957 ионити қўшишган. Фазаларни аралаштириш вақти 90-105 минут.

Пимнева ва бошқалар [] мис (II), барий (II) ва иттрий (III) ионларини фосфо- ва сульфогуруҳли катионитлар билан сорбциясини ўрганишган. Уларнинг фикрича, Пьюролайт S957 ионити уччала ион учун ҳам селектив сорбент ҳисобланса-да, лекин энг юқори сорбция даражаси мис (II) катионида бўлиб, 92% га тенг бўлади.

Шарипов ва бошқалар [] технологик эритмалар таркибидаги галлий (III) Пьюролайт S957 ионити билан сорбцион ажратиб олишган. Ионитни галлий сорбциясида металл концентрациясига боғлиқлиги ўрганилган.

5-жадвал.

Галлий сорбциясининг металл концентрациясига боғлиқлиги

Оисх	Γ мг/мл	D_{cp}	$C_{рав}$, мг/мл	a , мг/г
0,10	0,35	0,09	0,32	6±1
0,24	0,85	0,22	0,80	10±1
0,28	1,0	0,26	0,93	14±1
0,34	1,2	0,27	1,04	35±2
0,38	1,4	0,32	1,08	64±3
0,45	1,6	0,38	1,16	88±4
0,56	1,8	0,38	1,36	88±2

Пимнева ва бошқалар [] кобальт (II) катионини фосфо- ва сульфогурх тутувчи ионитлар билан ажратиб олишган. Олимлар кобальт (II) катионининг сорбциясини микроколориметрик усулда КФП-12 курилмасида аниқлашган.

Абдусаломов ва бошқалар [] сульфо-хлоридли эритмалар таркибидаги палладий (II) фосфор ва олтингугурт сакловчи ионитлар билан сорбцион ажратиб олишган. Тадқиқот натижаларига кўра, Пьюролайт S957 ионити палладий (II) сорбцияси учун яхши натижа берган. Сорбция даражаси 66,0 % га тенг.

2. Тадқиқот объекти ва усуллари

2.1. Керакли жиҳозлар, реактивлар ва анализ усуллари

Битирув малакавий ишида рудалар таркибидаги Хромни концентрлаш ва ажратиб олишнинг гидрометаллургик усули ўрганилди. Сульфидли рудаларни гидрометаллургия усулида қайта ишлаш асосий компонентлардан ташқари, қатор ноёб ва нодир металллар ёки уларнинг бирикмаларини ажратиб олиш имконини беради. Маълумки, гидрометаллургиянинг ривожланиши экстракция ва сорбция жараёнларининг қўлланилиши билан узвий боғланган. Гидрометаллургияда селектив экстрагентларни қўллаш экстрацион жараёнларни соддалаштириш ва ишлаб чиқарилаётган маҳсулотлар таннархини камайтириш имконини берса, баъзида эса экстракция методини такрорлаш имкониятини яратади. Бу метод металлларни аниқлаш, концентрлаш ва ажратиб олишнинг энг истиқболли ва қулай методларидан ҳисобланади. Экстрацион ва сорбцион методлар универсал бўлиб, технологияда қўллаш ва жуда осон автоматлаштириш имкониятларига эга. Қўлланиладиган экстрагентлар ва сорбентлар учун эса: танлаб таъсир этиш, экстрацион ва сорбцион қобиляти, барқарорлиги, эрувчанлиги,

синтез методларининг қулайлиги ва таннархининг арзонлиги муҳим аҳамият касб этади.

Аммоний хроматнинг стандарт эритмаси, 1 мл да 10 мкг Хром бор. 0,4786 г кимёвий тоза $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ олиниб ва 2-3 мл концентранган NH_3 қўшиб ҳажми 1 л бўлгунча сув билан суюлтирилди. Ҳосил бўлган эритмадан 10 мл олиб 100 мл ли ўлчов колбасига солиб чизиғига сув қуйилди.

Олинган анионитда хром сорбциясини ўрганишда тузларининг 0,1 нормалли эритмаси олинди. Унинг концентрацияси трилонометрик, потенциометрик титрлаш ва КФК-2М фотоколориметрида оптик зичликни ўлчаш орқали аниқланди.

2.2. Моделли эритмалар тайёрлаш ва АМ-2Б анионити ёрдамида хром сорбциясини ўрганиш

АМ-2Б – кучсиз асосли анионит бўлиб, стирол ва дивинилбензол асосилаги макроғовакли сополимер тузилишига эга. Ундан асосан гидрometаллургияда олтинни эритмалардан ажратиш ва концентрлаш, мураккаб аралашмалардан рангли ва нодир металлларни цианидли комплексларини ажратиш олиш, кислотали эритмалардан Хромни ажратиш учун фойдаланилади.

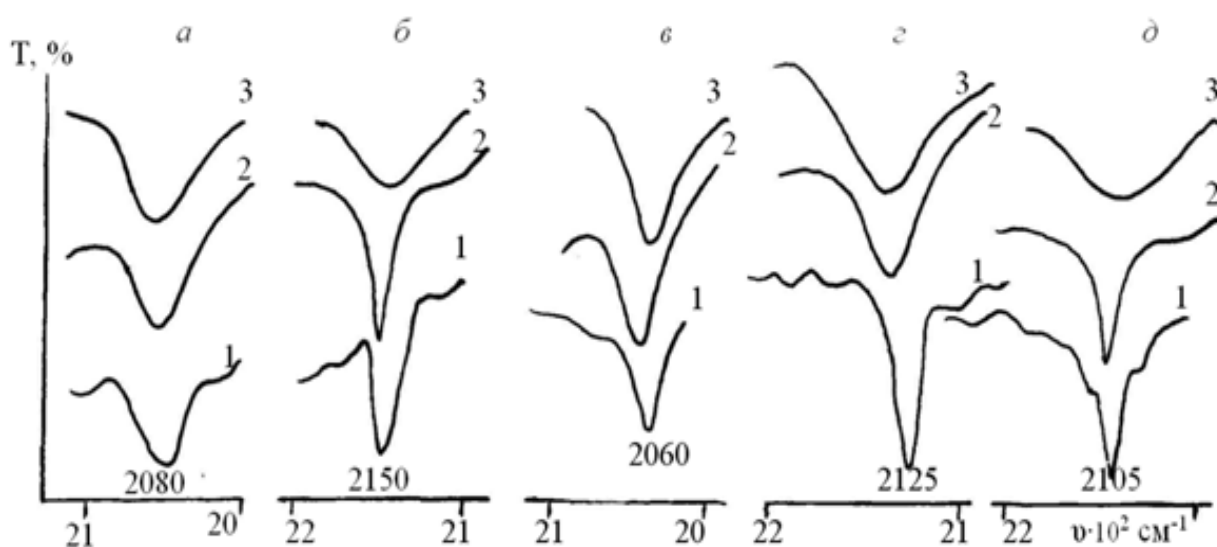
Аналоглари : Purolite A-100/2412 ; Amberlite IRA 93/92 ; Dowex 66; Levatit Нр 64; Россион-12; АН-18105.

2-жадвал.

АМ-2Б анионитининг физик – кимёвий хоссалари

Полимер матрица	стирола и дивинилбензолнинг ғовак сополимери
Функционал гуруҳлари	Бензилдиметиламинн ва бензилтриметиламмоний
Ташқи кўриниши	Тиниқ бўлмаган сфериқоқ-сарик

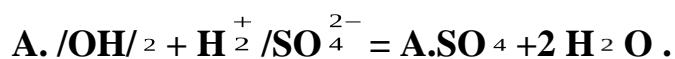
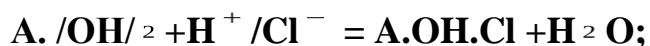
	рангли гранулалар
Хавода куритилган ион формадаги гранула ўлчами	0,63-1,6 мм 1,0-3,0 мм хлоридли
Тўлиқ алмашилиш ҳажми	1,1 мг-экв/см ³
Солиштирма сирти	40м ² /г
Максимал иш ҳарорати	70 °С
Механик мустаҳкамлиги	98 %
Бўкувчанлиги	3,311



1-расм. ИҚ-спектрлар: аммоний хромат (а), рух (б), темир (в),кобальт (г) ва никелнинг (д) хлоридлари:

- 1 – эритмаларни сорбция қилингандан кейин ажратилган АМ-2Б анионити: аммоний хромат (а); рух (б); темир (в); кобальт (г); никел (д хлоридлари);
 2 – тузлар: аммоний хромат (а); рух (б); темир (в); кобальт (г); никел (д);
 3 – цианидли эритмалар: Хром (а); рух (б); темир (в); кобальт (г); никел (д).

Анионитнинг тўлиқ алмашилиш ҳажми уни статик шароитда НСl эритмаси билан нейтраллаб, 1 г. қуруқ ва бўккан анионитга нисбатан эквивалентларда ифодаланди. А-анионитнинг анион алмашилиш реакцияси куйидаги кўринишга эга бўлади:



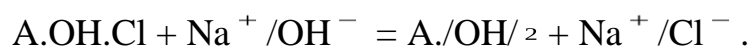
1 г курук анионитнинг тўла ютиш ҳажми қуйидаги формула бўйича

ҳисобланди:

$$E_A = \frac{10/a \cdot V_0 - V_b /}{a \cdot g \cdot / 100 - W /}$$

Бу ерда, E_A -анионитнинг тўлиқ алмашиниш ҳажми, мг-экв/г., a – титрлаш учун олинган филтрат миқдори, мл, V_0 – анионитдан ўтказилган 0,1 н. ли HCl эритмасининг миқдори, мл, V_b – филтратнинг умумий миқдори, мл, g -алмашиниш ҳажмини аниқлаш учун олинган курук анионит массаси, г. W -анионит намлиги, % (анионитни 3 соат давомида 95-100 °C да қуритиш йўли билан аниқланади)

Анионитни қайта тиклаш учун NaOH, KOH ва NaCl нинг кучсиз эритмасидан фойдаланилди. Буни қуйидаги тенглама бўйича ифодалаш мумкин:

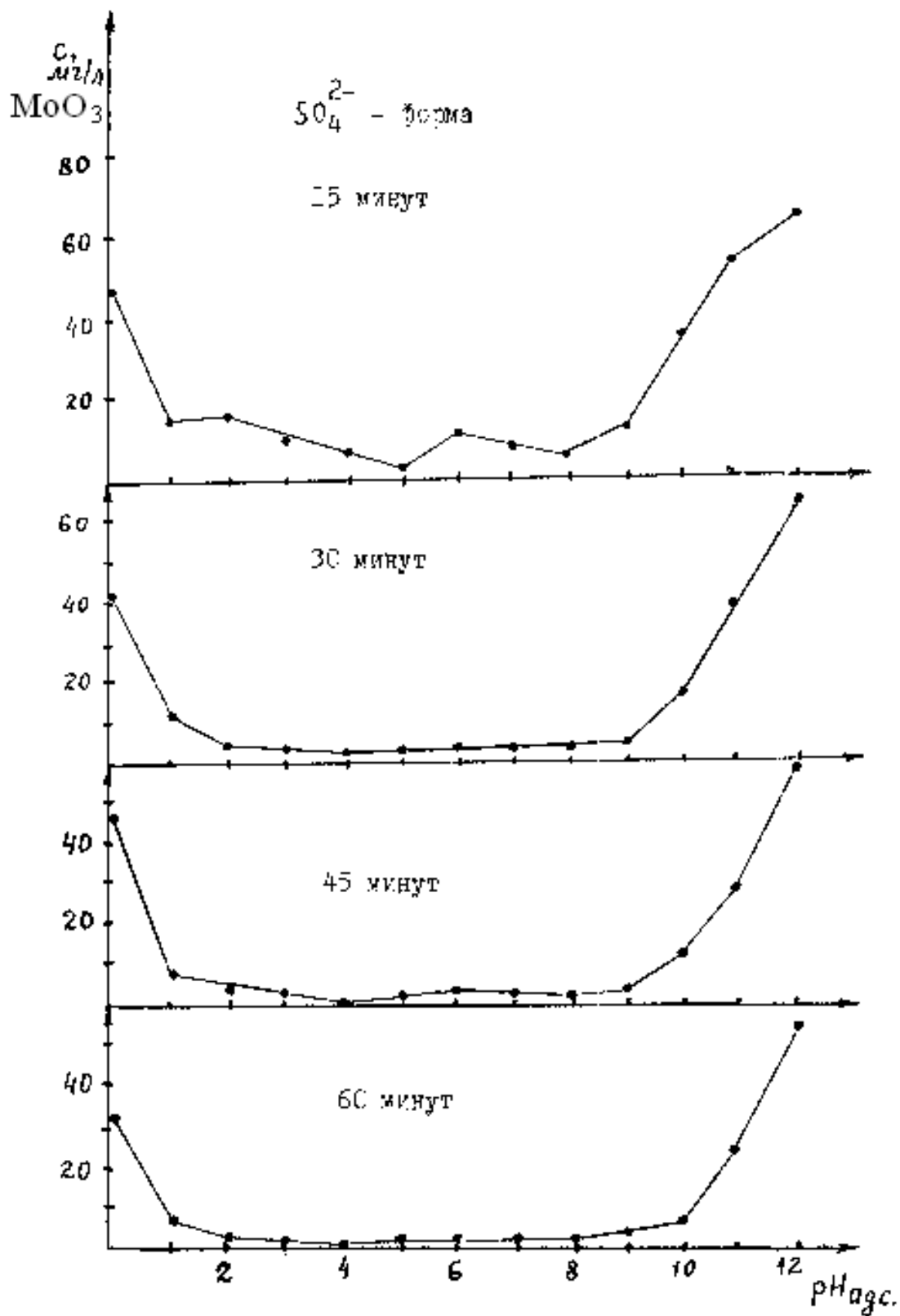


Анионитни регенерациялашда унинг асослиги титрлаш йўли билан аниқланди.

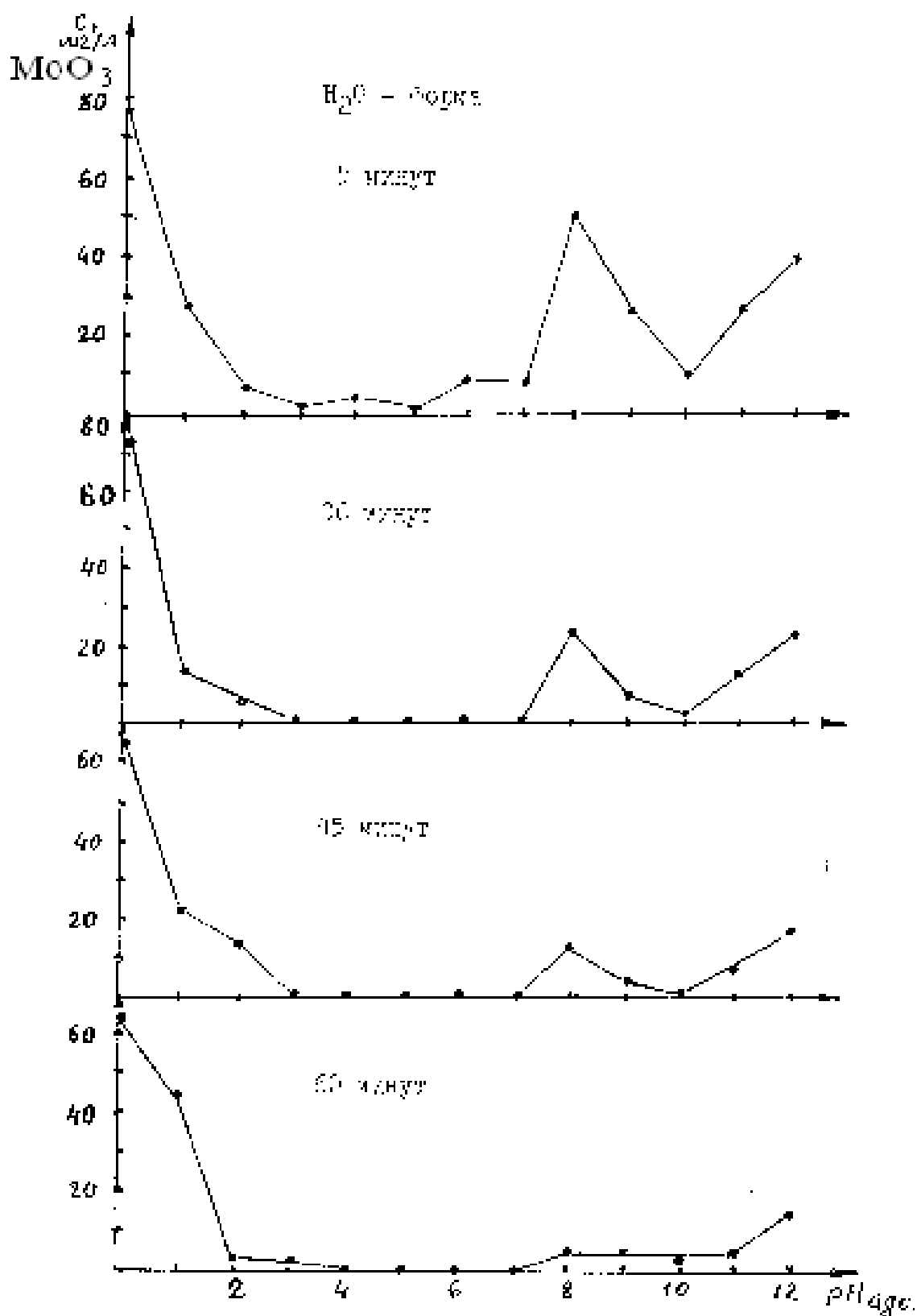
III. Натижалар таҳлили

3.1. Хромни сорбцион ажратишга моддалар табиати, эритма муҳити ва тули металл ионларининг таъсири

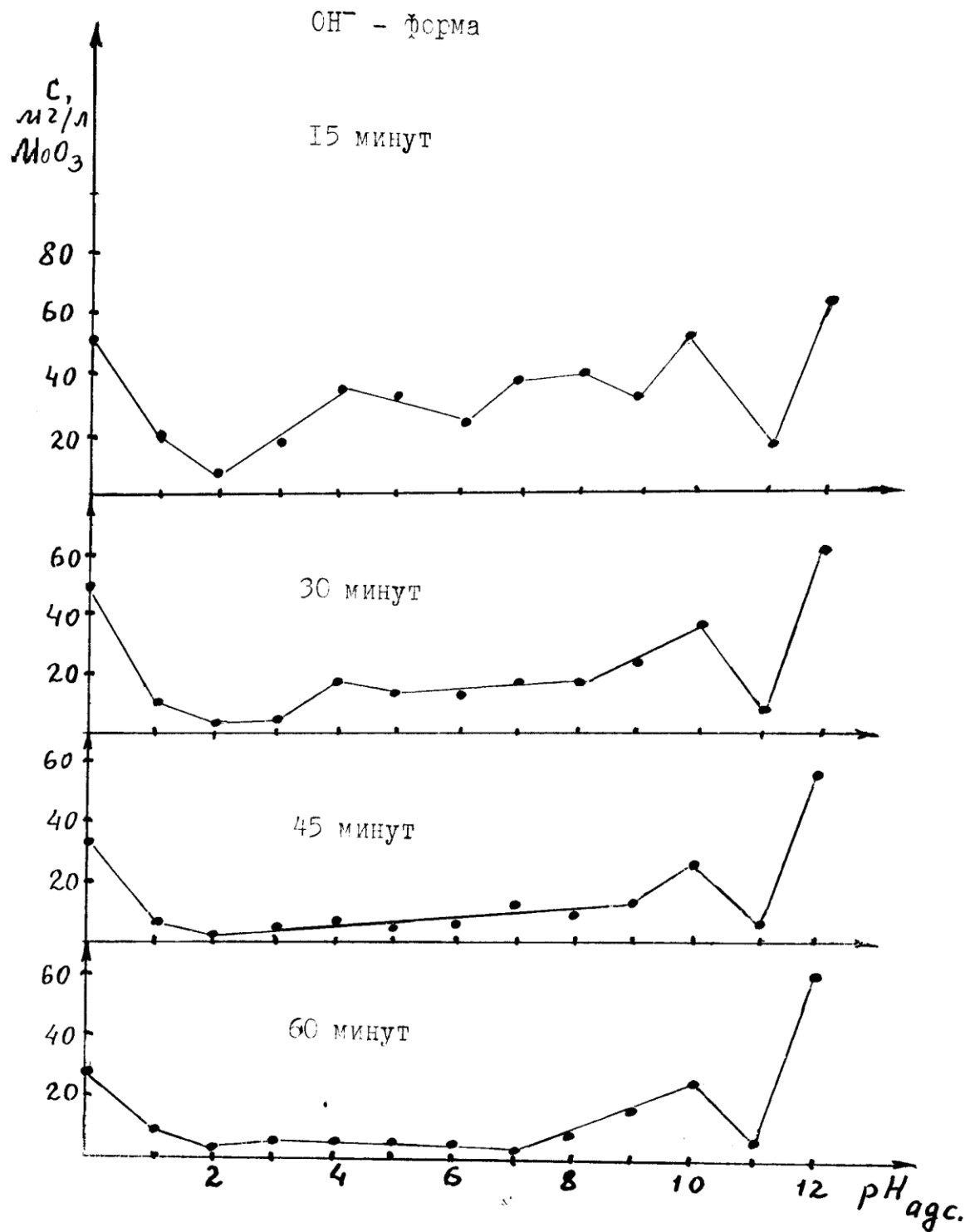
Хром (VI) эритмалардан ажратишда анионит сифатида хлорметилланган стирол ва дивинилбензол сополимерини таркибида $\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$ гуруҳлар бўлган диметил ва триметиламинлар билан аминланишидан олинган АМ-2Б анионитидан фойдаланилди. Сорбцион ажратиш рН нинг 1-11 интервалида олиб борилди. Сорбцияни бажаришда MoO_3 га нисбатан ҳисобланган 100 мг/л концентрацияли 200 мл аммоний хромат эритмасидан фойдаланилди. Дастлабки эритмадаги металллар концентрацияси КФК-2М фотоколориметрида аниқланди. Ионитнинг сорбцион алмашилиш ҳажми 1 г адсорбентга нисбатан мг да ўлчанди. Металлар сорбцияси анионитнинг сульфат, гидроксид ва гидрат формаларида рН нинг 1-12 интервалида ўтказилди. Бунда анионит сульфат кислота ва натрий гидроксиднинг 0,1 н ли эритмаларига ботириб қўйилди. Олинган натижалар қуйидаги расмда келтирилган.



2-расм. Сульфат формадаги анионитда Cr (VI) сорбциясининг мухит рН ига боғлиқлиги.



3-расм. Гидрат формадаги анионитда Cr (VI) сорбциясининг мухит рН ига боғлиқлиги.



4-расм. Гидроксид формадагы анионитда Cr (VI) сорбциясининг мухит рН ига боғлиқлиги.

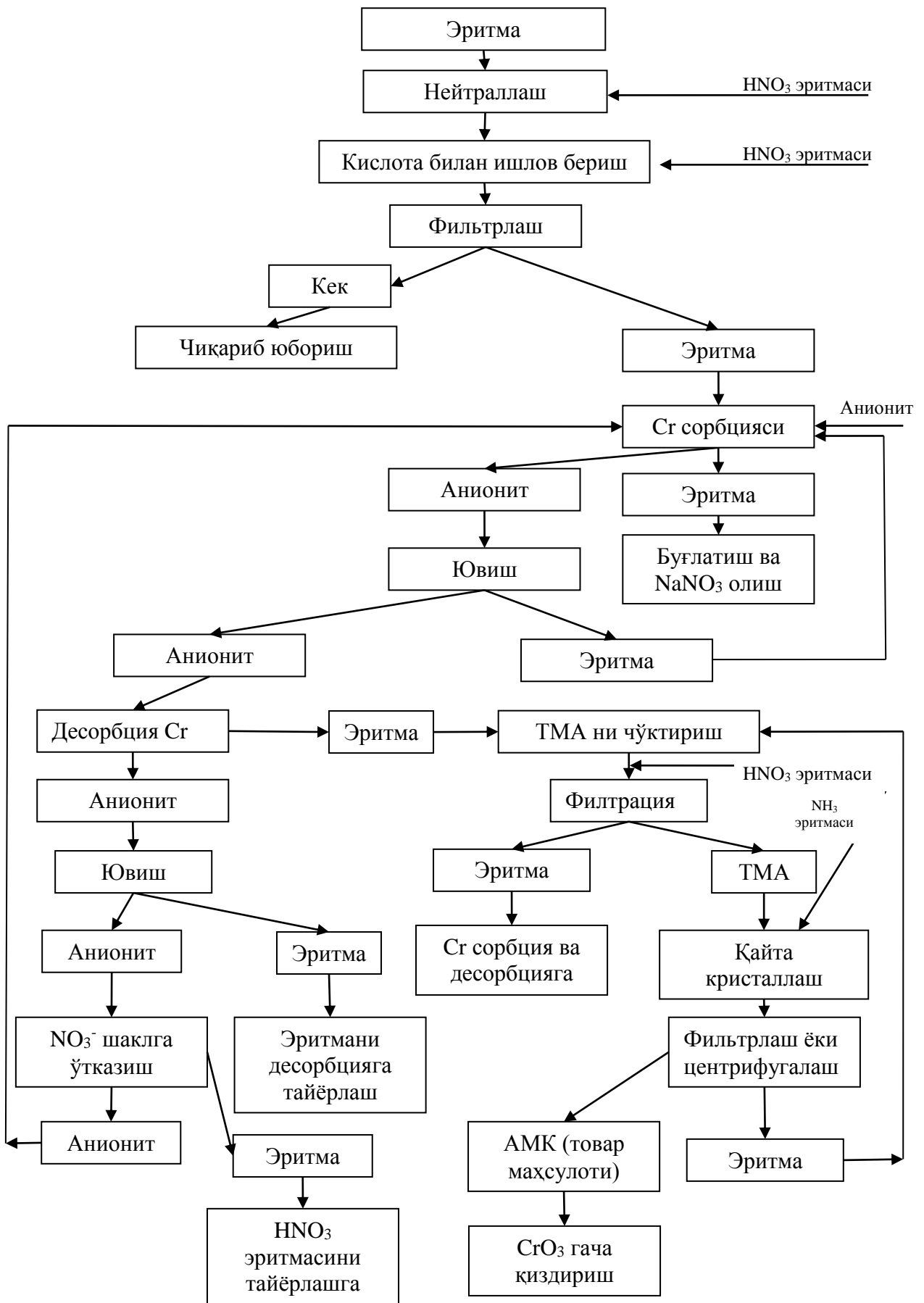
3- жадвал.
АМ-2Б анионитининг CrO₃ бўйича турли муҳитда сорбцион
алмашиниш ҳажми

Анионит формаси	Дастлабки концентрация, мг/л, CrO ₃	pH _{адс}	Адсорбция вақти, соат	САХ, мг/г CrO ₃ бўйича
SO ₄ ²⁻	100	4	0,1	9,8
	100	4	0,5	10,0
	900	4	1,0	87,3
	900	4	5,0	88,7
	900	4	24,0	89,2
H ₂ O	900	3	1,0	86,2
	900	3	5,0	88,7
	900	3	24,0	89,3
	100	4	0,25	9,6
	100	4	0,5	10,0
	300	4	0,5	29,6
	300	4	1,0	30,0
	500	4	1,0	49,0
	500	4	24,0	49,6
	700	4	1,0	68,0
	700	4	24,0	69,7
	900	4	1,0	86,3
	900	4	24,0	87,7
	100	10	0,25	9,0
	100	10	0,5	9,7
	100	10	1,0	9,8
100	10	24,0	10,0	
OH ⁻	100	5	0,25	6,5
	100	5	0,5	8,0
	100	5	1,0	9,5
	100	5	24,0	9,8
OH ⁻	900	2	1,0	88,2
	900	2	5,0	89,1
	900	2	24,0	89,3

3.2. Хромни сорбцион ажратишнинг технологик схемаси

Хромни сорбцион ажратишнинг технологик схемаси (1-расм) куйидаги босқичлардан иборат:

- таркибида Хром бўлган содали эритма кислота ёрдамида нейтраланади;
- филтрланади;
- кислота билан ишлов берилган эритмадаги Хром АМ-2Б анионити ёрдамида сорбцияланади;
- анионит ювилади;
- анионитдан амиак эритмаси сув билан ювилади ва у суюлтирилган нитрат кислота эритмаси билан қайта ишланиб NO_3^- формага ўтказилади;
- десорбатлар буғлатилиб, улардан ТМА (тетрахромат аммоний) нитрат кислота эритмаси билан $\text{pH} = 2,0-3,5$ гача ишлов бериш йўли билан чўктирилади, сўнгра ТМА чўкмаси эритмадан ажратишиб, АМК (аммоний хромат) да аммиакнинг иссиқ эритмасини қўшиб қайта кристалланади ва эритма совутилиб, АМК кристалланади.
- ТМА чўктирилгандан кейин, эритмадан хром АМ-2Б анионити ёрдамида алоҳида сорбцион қурилмада сорбцияланади, анионит сув билан ювилиб, хром аммиак эритмаси билан десорбцияланади, анионит ювилиб, NO_3^- формага ўтказилади. Бунда таркибида хром бўлган аммиакли десорбат бошқа десорбатлар билан бирлаштирилиб, катализатор ёки концентратлардан ажратилган эритмалардан хром сорбциялаб олингандан сўнг АМК олиш учун юборилади.



5- расм. Молибденни сорбция жараёнида ажратишнинг технологик схемаси.

Хулосалар

1. Хромни концентрлаш ва бошқа элементлардан ажратиш, унинг физик-кимёвий хоссалари, концентрлаш методлари ўрганилди.

2. Баъзи аналитик реагентларнинг янги ҳосилалари синтез қилинди. Синтез қилинган бирикмаларнинг ИҚ-, ПМР- ва масс-спектрометрик усуллари ёрдамида тадқиқ қилиниб, физик-кимёвий доимийликлари аниқланди.

3. Хром таркибили модели эритмалар тайёрланиб, улар таркибидаги Cr (VI) АМ-2Б анионити ёрдамида турли муҳитда сорбция қилинди. Сорбция даражасининг муҳит рН и, вақт ва оқим тезлиги бўйича ўрганилиб, оптимал шароит аниқланди.

4. Хромни таркибида рух, кўрғошин, мис, темир, кобальт, никель бўлган мураккаб аралашмалардан ажратиш ва концентрлаш методи ўрганилди ва технологик схемаси ишлаб чиқилди.

Фойдаланилган адабиётлар рўйхати

1. Каримов И.А. Ўзбекистон XXI аср бўсағасида: ҳавфсизликка таҳдид, барқарорлик шартлари ва тараққиёт кафолатлари, Тошкент, “Ўзбекистон”, 1997.
2. Каримов И.А. Жаҳон молиявий-иқтисодий инқирози, Ўзбекистон шароитида уни бартараф этишнинг йўллари ва чоралари, Тошкент, “Ўзбекистон”, 2009.
3. Шрайвер Д. Неорганическая химия: в 2 т. / Д. Шрайвер, П.Эткинс; пер. под ред. В.П.Зломанова. М.: Мир, 2004.
4. Ю.М.Киселев., Н.А.Добрынина. Химия координационных соединений. М.: Академия, 2007.
5. В.В.Скопенко, А.Ю.Цивадзе, Л.И.Савранский, А.Д.Гарновский. Координационная химия. М.: Академкнига, 2007.
6. Абдурахманова У.К. Фосфорорганик бирикмалар ва баъзи аналитик реагентлар ҳосилалари синтези ҳамда уларнинг нодир металлларга нисбатан экстрагентлик хусусиятлари. Автореферат. к.ф.н. Т.: 2005. С. 22.
7. Вошкин А.А. Исследование экстракции солей металлов бинарными экстрагентами на основе четвертичных аммониевых оснований, дисс. по уч.ст.к.х.н., М.: 2003, 170 с.
8. Н.А.Парпиев, Х.Р.Рахимов, А.Г.Муфтахов. Аноорганик кимё назарий асослари. I – қисм, Т.: Ўзбекистон, 2000.
9. Н.А.Парпиев, Х.Р.Рахимов, А.Г.Муфтахов. Аноорганик кимё назарий асослари. II-қисм, Т.: Ўзбекистон, 2003.
10. Шарипов Х.Т., Ежков А.Б., Воробьева Н.Н. Способ переработки катализатора, содержащего хром и висмут в окисленной форме Патент Республики Узбекистан, ИДР9700209.1.
11. Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. Разработка технологии извлечений ценных компонентов из отработанных Мо-Ni и Мо-Со катализаторов. Отчет НИР СПб, 2004.

12. Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л. Исследование кинетики сорбции и механизма взаимодействия ионов меди, бария и иттрия в фазе карбоксильного катионита КБ-4ПХ2 // Фундаментальные исследования. 2008. № 4. С. 24-28.

13. Некрасова Н.А., Шумилова Ю.В., Милютин В.В., Гелис В.М., Логунов М.В., Лызлова Е.В., Глухова А.В. Разделение трансураниевых и трансплутониевых элементов на сорбенте S-957 // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 4. С. 333-335.

14. Трошкина И.Д., Кхаинг Зо Наинг, Ушанова О.Н., Вей Пью, Абдусаломов А.А. Извлечение рения из сернокислых растворов активными углями // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. Вып. 9. С. 1435-1438.

15. Абдусаломов А.А., Трошкина И.Д., Демин Ю.В., Чекмарев А.М. Сорбция рения из сернокислых молибденсодержащих растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6. Ч. 1. С. 893-898.

16. Трошкина И.Д., Сербин А.М., Кхаинг Зо Наинг, Абдусаломов А.А., Ушанова О.Н., Демин Ю.В., Чекмарев А.М. Сорбционное извлечение рения из сернокислых растворов аминсодержащими импрегнатами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6. Ч. 2. С. 1022-1027.

17. Абдусаломов А.А., Кхаинг Зо Наинг, Трошкина И.Д. Сорбция рения при комплексной переработке медных руд // Научная сессия МИФИ-2006: Сб. научных трудов. Москва: МИФИ. 2006. Т. 9. С. 56.

18. Трошкина И.Д., Сербин А.М., Кхаинг Зо Наинг, Абдусаломов А.А., Ушанова О.Н., Демин Ю.В., Чекмарев А.М. Сорбционное извлечение рения из сернокислых растворов аминсодержащими импрегнатами // Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии: Тез. докл. Международн. конф., 31 октября - 2 ноября 2006 г.

Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. С. 71.

19. Абдусаломов А.А., Трошкина И.Д., Демин Ю.В., Чекмарев А.М. Сорбция рения из серноокислых молибденсодержащих растворов // Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии: Тез. докл. Международн. конф., 31 октября - 2 ноября 2006 г. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. С. 74-75.

20. Abdusalomov A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M., Ismailov N.P. Sorption of palladium from the rhenium containing sulphuric acid solution // 7th International Symposium on Technetium and Rhenium - Science and Utilization. Book of Abstracts. July 4-8, 2011, Moscow, Russia (Eds K.E. German et al.). Moscow: Publishing House GRANITSA. 2011. P. 122.

21. Абдусаломов А.А. Сорбция палладия ионитом Леватит TP 207 из серноокислых растворов // VIII Российск. ежегодная конф. молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Сб. материалов. М.: ИМЕТ РАН. 2011. С. 492.

22. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. - М.: Химия, 1980. - 336 с.

23. Копылова В. Д., Меквабишвили Т.В., Гефтер Е.Л. Фосфорсодержащие иониты. -Воронеж, Изд. ВГУ, 1992, 192 с.

24. Азизов А. А., Алосманов Р.М., Меликова А.Я., Магеррамов А.М. Фосфохлорирование полибутадиена трёххлористым фосфором в присутствии кислорода. // Известия Вузов «Химия и хим. Технология», 2003, Т.46, Вып.6, с. 2527.

25. Алосманов Р.М. Мамедов Г.Г. Азизов А.А. и др. Исследование кислотноосновных свойств фосфорсодержащего полимерного сорбента на основе полибутадиена // Известия вузов «Химия и химическая технология». -2008.- 51, №2.-С. 121-123.

26. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. - М., Химия, 1976.-286 с.
27. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. С. 447.
28. Кокотов Ю.А., Пасечник В .А. Равновесие и кинетика ионного обмена. -Л.: Химия, 1960.- 336с.
29. Li N., Bai R. Copper adsorption on chitosan - cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms.// *Separ. Purif. Technol.* 2005.V'42'N 3, p.237-247.
30. Wang S., Li H. Kinetic modeling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon .// *Dyes Pigments.* 2007.V.72.N 3, p.308-314.
31. Guibal E., Milot C., Tobin J.M. Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies.// *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998.V.37.N 4, p.1454-1463.
32. Cestari A.R., Vieira E.F.S., Pinto A.A. et.al. Multistep adsorption of anionic dyes on silica/chitosan hybrid. 1. Comparative kinetic data from liquid- and solid-phase models.// *J. Colloid Interf. Sci.* 2005.V.292.N 2, p.363-372.
33. Wang S., Li H., Xu L. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater.// *J. Colloid Interf. Sci.* 2006.V.295.N 1, p.71-782.
34. Ионный обмен. Под ред. Маринского Я. М.: Мир, 1968, 567 с.
35. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan.// *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2003. V.78. N5. P.562-571.
36. Тураев Х.Х., Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Чориева Н.Б. Комплексообразование ряд 3d-металлов с производными дитиоокислот фосфора. // *Акад. А.Ф.Ганиевнинг 80 йиллигига бағишл. “Аналитик кимёнинг долзарб муаммолари” III Респ. илм.-амал. конф. мақолалар тўпл.* Термиз, 21-23 апрель, 2010., 317 б.
37. Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Касимов Ш.А. Изучение физико-химических свойств синтезированного

комплексообразующего анионита /Узбекистон кимё журнали, Тошкент - 2013 №1, 10-12 б.

38. Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Касимов Ш.А., Синтез и свойства ионообменных смол / Узбекистон кимё журнали, Тошкент -2013 №2, 20-25 б.

39. Тураев Х.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Касимов Ш.А., Эргашева Н.Н. Исследование сорбции некоторых металлов на синтезированных комплексообразующих ионитах / Узбекистон кимё журнали, Тошкент - 2013, №2, 20-25 б.

40. Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Касимов Ш.А., Таркибида кислород, олтингугурт, азот бўлган баъзи эпоксид смолаларда мис (II), никель (II) ва кобальт (II) ионларининг сорбцияси / Кимё ва кимё технологияси, Тошкент 2014, № 4. 49-52-б.

41. www.chem21.info/info/1552049/

42. gowp.ru/avtomatika-asu-tp/skachat-kompleksoobrazuyushie-ioniti.html

43. https://www.allbeton.ru/wiki/Химическая_энциклопедия_том_2

44. chemistry-chemists.com/chemister/Analitika/test-metody.pdf

45. www.alib.ru/au-saldadze/nm-kompleksoobrazuyuwie_ionity/

46. www.dissercat.com ›Химические науки› Неорганическая химия

47. www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=2835