

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

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**ЖЎРАЕВ МУРОД МАХМАРАЖАБ ЎҒЛИ**

**ПОЛИВИНИЛХЛОРИД ПЛАСТИКАТ АСОСИДАГИ ЯНГИ  
ИОНИТЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

**02.00.04 - Физик кимё  
02.00.06 - Юқори молекуляр бирикмалар**

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

**Тошкент – 2020 йил**

УЎТ: 544.3: 544.4: 544.723: 541.64:547.478:542.952:620.192.5

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси  
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по  
химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on  
chemical sciences**

**Жўраев Мурод Махмаражаб ўғли**

Поливинилхлорид пластикат асосидаги янги ионитларнинг физик-  
кимёвий хоссалари..... 3

**Жураев Мурод Махмаражаб угли**

Физико-химические свойства новых ионитов на основе  
поливинилхлорида пластика..... 21

**Djurayev Murod**

Physicochemical properties of new ion exchangers based on polyvinyl  
chloride plasticized..... 39

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

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

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

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**ЖЎРАЕВ МУРОД МАХМАРАЖАБ ЎҒЛИ**

**ПОЛИВИНИЛХЛОРИД ПЛАСТИКАТ АСОСИДАГИ ЯНГИ  
ИОНИТЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

**02.00.04 - Физик кимё  
02.00.06 - Юқори молекуляр бирикмалар**

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

**Тошкент – 2020 йил**

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2018.4.PhD/К.146 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

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

**Илмий раҳбарлар:**

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

**Бекчанов Даврон Жумазарович**  
кимё фанлари доктори, доцент

**Расмий оппонентлар:**

**Рафиков Адхам Салимович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Тробов Хамза Турсунович**  
кимё фанлари доктори, доцент

**Етакчи ташкилот:**

Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.03/30.12.2019.К.01.03 рақамли Илмий кенгаш асосидаги бир марталик Илмий кенгашнинг 2020 йил «18» ноябр соат «10<sup>00</sup>» даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871)246-07-88; факс: (+99824)246-53-21; 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (\_\_\_рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871)246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871)246-53-21; 246-02-24; e-mail: chem0102@mail.ru. ).

Диссертация автореферати 2020 йил «7» 11 куни тарқатилди.

(2020 йил «7» 11 даги 10 рақамли реестр баённомаси)..

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

**Д.А. Гафурова**  
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш асосидаги бир марталик илмий кенгаш илмий котиби к.ф.д., доцент

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

## **КИРИШ (фалсафа доктори (PhD)диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Бугунги кунда дунёда иқтисодийнинг жадал ривожланиши натижасида саноат корхоналарининг кенгайиши, аҳоли сонининг ортиши ва уларнинг фаолияти натижасида оқова сувларни чиқиндилар ва захарли кимёвий моддалар билан ифлосланиши кузатилмоқда. Бу муаммони ечиш учун ионитлар қўллайдиган ионалмашинувчи технологиялардан кенг фойдаланилади ва улар ёрдамида ифлосланган оқова сувлар тозаланади, сувнинг қаттиқлиги юмшатилади, саноат корхоналари учун ишлатиладиган табиий сувлар тузсизлантирилади. Бундай технологиялар фақат сувни тайёрлашда эмас балки гидрометаллургияда қимматбаҳо ва бошқа рангли металлларни ажратишда ҳам ахамиятлидир.

Жаҳон миқёсида ионалмашинувчи технологияларда қўлланадиган синтетик ионитларни ишлаб чиқариш ўтган ўн йилга нисбатан икки баробар ортган. Аммо саноат тармоқлари кенгайиб ва ривожланиб борган сари катионалмашинувчи ва анионалмашинувчи материалларга талаб ортиб бораверади. Шу кунгача республикамиз саноат корхоналарининг эҳтиёжи учун юз тонналаб ионитлар валюта эвазига чет элдан олиб келинади. Шунининг олган ҳолда маҳаллий хомашёдан фойдаланиб ионитлар синтез қилишнинг физик-кимёвий жихатларини тадқиқ қилиш ва ишлаб чиқаришни йўлга қўйиш муҳим масалалардан бири ҳисобланади.

Республикамизда маҳаллий хомашёлар асосида ишлаб чиқариладиган полимер материалларининг ишлатилиш соҳаларини кенгайтириш, ионалмашинувчи материаллар олинишининг мақбул шароитлари аниқлаш ва уларнинг жорий этилиш бўйича бир қатор ишлар амалга оширилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси<sup>1</sup>да «маҳаллий хомашёларни чуқур қайта ишлашни ва улар асосида янги импорт ўрнини босувчи маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кўзда тутувчи саноатни янги сифат жихатдан юқорига кўтариш» га йўналтирилган вазифалар белгилаб берилган. Бу борада маҳаллий хом ашёлар асосида истиқболли сорбентларни яратишнинг инновацион ва иқтисодий жихатидан самарадор йўлларида бири бу саноатда ишлаб чиқариладиган кўп тоннажли полимерларни кимёвий ўзгартириш жараёнини тадқиқ қилиш муҳим ахамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 2 мартдаги ПФ-5953-сонли «Илм, маърифат ва рақамли иқтисодий ривожлантириш йили»да амалга оширишга оид Давлат дастури тўғрисида»ги Фармони ҳамда 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришни Ҳаракатлар стратегияси» ҳақидаги Фармони ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибдорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги

---

<sup>1</sup> 2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича ҳаракатлар стратегияси / Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли Фармони.

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

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Бугунги кунгача поливинилхлоридни турли кимёвий моддалар билан модификациялаш реакцияларини тадқиқ қилиш орқали турли хил саноатни кўп жабҳаларида қўлланадиган материаллар яратилган. Хусусан бир қатор хориж олимлари N.S Shaglaeva, K. Toxomito, B. Bandbarum, R. Tataru-Farmus, R. P. Kusy, G. Martines, I.S. Ahmed, A.K. Ghoniam, A.A. Abdel., M. Аббас поливинилхлоридни модификациялаш орқали олинган материалларнинг физик-кимёвий хоссалари ва қўлланиш соҳаларини кенг қамровда ўрганишган. Мамлакатимизнинг бир қатор таниқли олимлари Мусаев У.Н., Аскарлов М.А., Рашидова С.Ш., Негматов С.С., Бабаев Т.М., Джалилов А.Т., Туробжонов С.М. ва бошқалар турли хил полимер материаллардан фойдаланиб, ионитлар олиниши ва хоссаларининг физик-кимёвий жиҳатларини тадқиқ қилиш орқали ионалмашув материалларни синтез қилиш ва қўллаш бўйича илмий изланишларга салмоқли улуш қўшганлар.

Поливинилхлорид пластикатни олтингурутли бирикмалар билан модификациялаш ва ҳосил бўлган олтингурутланган полимерни оксидлаш жараёнларини физик-кимёвий жиҳатларини тадқиқ қилиш, олинган сульфокатионитни кимёвий, термик барқарорликлари ва сорбцион хоссаларини текшириш кучли кислотали янги турдаги импорт ўрнини босувчи ион алмашувчи материални яратишга олиб келади.

**Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим ёки илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ПЗ-20170925290+ПЗ-2017092965+ПЗ-20170927395 рақамли «Маҳаллий хомашё асосида ионитлар олиш ва уларни рангли ва камёб металлларни ишлаб чиқариш чиқиндиларидан ажратиб олиш учун қўллаш» (2018-2020 йй.) амалий лойиҳа доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** поливинилхлорид асосида янги сульфокатионит олиниш жараёнини ва хоссаларини физик-кимёвий жиҳатларини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

поливинилхлоридни олтингурут ва кальций полисульфид иштирокида модификациялаш орқали олтингурут тутган полимер материал олишнинг физик-кимёвий жиҳатларини ўрганиш ва мақбул шароитларини аниқлаш;

олтингугурт тутган полимерни оксидлаб сульфокатион олишнинг физик-кимёвий жараёнларини тадқиқ қилиш;

олинган сульфокатионитнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш;

сульфокатионитни металл ионларига нисбатан сорбцион хоссаларини тадқиқ қилиш;

маҳаллий хомашё асосидаги янги сульфокатионитни қўлланиш соҳаларини аниқлаш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида поливинилхлорид, олингугурт, кальций полисульфид, натрий сульфид, сульфокатионит, металл тузлари олинган.

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

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

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

илк бор грануланган пластикат поливинилхлоридни олтингугурт ва кальций полисульфид билан модификациялашнинг кинетик параметрлари аниқланган ва мақбул шароитлари топилган;

таркибида олтингугурт тутган полимер материални сульфид гуруҳларини сульфо гуруҳгача оксидлаб янги сульфокатионит олишнинг мақбул шароитлари аниқланган;

олинган сульфокатионитнинг физик-кимёвий хоссаларини текшириш орқали юқори сорбцион хоссага, термик ва механик барқарорликка эга эканлиги аниқланган ҳамда сульфокатионит хоссалари саноат миқёсида қўлланиладиган КУ-2-8 катионитига яқин эканлиги исботланган;

сульфокатионитларга кальций (II), магний (II) ва мис (II) ионлари ионлари ютилишининг кинетик ҳамда термодинамик параметрлари аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

грануланган поливинилхлорид пластикатни олтингугуртлаш ва оксидлаш орқали янги сульфокатионит олинган;

грануланган пластикат поливинилхлорид асосида олинган сульфокатионитни саноат корхоналари учун оқар сувларини  $\text{Ca}^{2+}$  ва  $\text{Mg}^{2+}$  ионларидан тозалаб юмшатишда қўллаш мумкинлиги аниқланган;

олинган катионит «МАХАМ-СНІРСНІQ» АЖда оқова сувларини мис(II), темир(III), никель(II) ва хром(III) ионларидан юқори самара билан тозалашни аниқланган;

олинган сульфокатионит ёрдамида гидрометаллургия саноатида технологик эритмаларни концентрлаш ва рангли металлларни ажратиш олиш имкониялари аниқланган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги** ИҚ - спектроскопия, термогравиметрик анализ, дифференциал термик анализ, элемент анализ, микродорий ва сифат рентгенографик таҳлил, сканерловчи электрон микроскопия, оптик эмиссион спектроскопия, спектрофотометрия, комплексонометрия каби замонавий усуллар ёрдамида экспериментал натижалар олинганлиги билан асосланган. Ион мувозанат, адсорбция жараёнлари кинетикаси псевдо биринчи ва псевдо иккинчи тартибли моделлар ҳамда изотермаси Ленгмюр ва Фрейндлих изотерма моделлари ва термодинамикаси ҳақидаги замонавий назарияларда ишлатиладиган тенгламаларни қўллаш орқали олинган натижаларни таҳлил қилиш билан хулосалар чиқарилган ҳамда математик статистика усуллари билан қайта ишлаб чиқилган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти гетероген шароитда пластикат поливинилхлориддан олтингугурт тутган полимер ва сульфокатионит олишнинг кинетикасини ва олинган полимерларни физик кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш орқали жараён боришини бошқариш ва керакли хоссага эга бўлган ионитларни олиш мумкинлигини кўрсатишдан иборатдир.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти маҳаллий хомашёлар поливинилхлорид ва олтингугурт асосида олинган сульфокатионит ёрдамида саноатда ишлатиладиган оқова сувларни тузсизлантириш, чиқинди сувлар таркибидаги экологияга салбий таъсир кўрсатувчи турли хил захарли ва оғир металл ионларидан тозалаш, гидрометаллургия саноатида технологик эритмаларни концентрлаш ва рангли металлларни ажратиш олишдан иборатдир.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Поливинилхлорид пластикати асосидаги янги сульфокатионитни физик-кимёвий хоссалари бўйича олинган илмий натижалар асосида:

технологик эритмаларни тозалаш усули «МАХАМ-СНІРСНІQ» АЖ амалиётига жорий қилинган («МАХАМ-СНІРСНІQ» АЖ нинг 2020 йил 13 февралдаги 19-15/09А-сон маълумотномаси). Натижада оқова сувлардан металл ионларни ажратиш олувчи мини ускуна яратиш имконини берган;

синтез қилинган сульфокатионит «МАХАМ-СНІРСНІQ» АЖ амалиётига жорий қилинган («МАХАМ-СНІРСНІQ» АЖ нинг 2020 йил 13 февралдаги 19-15/09А-сон маълумотномаси). Натижада оқова сувлар таркибидаги оралиқ металл мис (II), темир (III), никель (II) ва хром (III) ионларини микдорини 10% гача камайтириш имконини берган;



поливинилхлорид асосида олинган сульфокатионит ИОТ-2017-7-4 рақамли «Сорбентлар асосидаги термик барқарор тузлардан, газларни тозалашда қўлланиладиган, метилдиэтанолламинни тозаловчи фильтр элемент» мавзусидаги (2017-2019 йй) лойиҳада газларни тозалашда қўлланиладиган метилдиэтанолламинни ифлослантирувчи термик барқарор тузлардан тозалашда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2020 йил 17 июлдаги 89-03-2585-сон маълумотномаси). Натижада метилдиэтанолламинни тозалашни ва уни қайта ишлатиш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 16 та, жумладан 4 та халқаро ва 12 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича жами 23 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 3 та мақола республика, 3 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертацияси таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, адабиётлар рўйхати, иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 саҳифани ташкил этади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

**Кириш** қисмида ишнинг долзарблиги, мавзунинг янгилиги ҳамда зарурлиги асослаб берилган, тадқиқот мақсади ва вазифалари таърифланган, тадқиқотнинг объект ва предметлари аниқланган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияси тараққиётининг устувор йўналишларига мос келиши кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари ёритилган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, эришилган натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини жорий қилинганлиги, нашр этилган ишлар, диссертация тузилиши ва ҳажми ҳақида маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Ионитлар ва уларнинг физик-кимёвий хоссалари (адабиётлар шарҳи)**» деб номланган биринчи бобида, таркибида сульфогурӯх тутган полимерларнинг физик-кимёвий хоссалари, уларни олинишининг ҳозирги ҳолати, сорбцион хоссали полимерлар олинишига олиб келувчи модификациялаш жараёнларнинг шароитлари кўриб чиқилди. Хусусан, поливинилхлоридни олтингугуртлаш реакцияларининг бир қанча йўналишлари бир-бирига таққослаб шарҳланди. Илмий-техника ва патент ахбороти ўрганилиб, турли сорбцион технологиялар учун мўжалланган ионалмашинувчи материалларни мақсадли қўллаш тенденциялари таҳлил қилинган. Мавжуд назарий ва амалий натижалар таҳлили асосида вазифанинг қўйилиши тавсифлаган. Мавзунинг долзарблиги ва аҳамияти асосланган, берилган хоссалар мажмуига эга донадор ионитларнинг зарурияти тўғрисида

хулосалар келтирилган. Айни шу таҳлил натижасида поливинилхлорид асосида олинган турли хил хоссали сорбентлар ёрдамида экологик муаммоларни бартараф қилишда олиб борилаётган хориж ва республикамиз олимларининг изланишлари ҳам шу бобда ўрин эгаллаган.

Диссертациянинг «**Поливинилхлорид пластикат асосидаги янги сульфокатионит олинишининг физик-кимёвий жиҳатлари**» деб номланган **иккинчи бобида**, донатор ПВХ ни олтингугурт билан кимёвий модификациялаш учун олтингугурт, кальций полисульфид ҳамда натрий полисульфид каби модификаторлар иштирокида олиб борилган реакциялар ва таркибида олтингугурт сақлаган полимер материал олиш жараёнининг физик-кимёвий хусусиятлари ёритиб берилган.

Бугунги кунда Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий Университети Полимерлар кимёси кафедрасининг олимлари томонидан маҳаллий хом ашёлардан бир қатор янги ПАН асосидаги толасимон, ПАА асосидаги гелсимон ва ПВХ асосидаги донатор ионалмашувчи сорбентлар синтез қилинган.

Кафедра олимларининг илмий тажрибаларига суянган ҳолда, маҳаллий хомашёлар асосида донатор пластикат поливинилхлоридни олтингугурт иштирокида модификациялаш орқали янги сульфаткатионит олинди. Модификациялаш учун олинган пластикат поливинилхлорид дастлаб пластификаторларни чиқариш учун экстракцияланади, ундан сўнг олтингугуртлаш жараёнлари амалга оширилади. Бунда ПВХ ни кукунсимон  $S_n$ ,  $CaS_n$  ва  $Na_2S$  ёрдамида модификациялаш жараёнлари ўрганилди. Олиб борилган реакцияларнинг боришига турли хил омилларнинг таъсирини ўрганиш натижалари характерининг ўхшаш бўлиши аниқланган.

ПВХни кукунсимон олтингугурт билан модификациялаш реакциялари ёпиқ идишда 393- 453 К ҳароратларда, ҳамда реакция давомийлиги 2-10 соат давомида ўтказилган. Олинган маҳсулот таркибидаги олтингугуртни сульфогуруҳгача оксидлаш учун дастлаб концентранган нитрат кислотанинг сувли эритмаларида ҳар хил ҳароратларда оксидлаш реакциялари олиб борилди. ПВХ асосида сульфокатионит олишга турли хил омилларнинг таъсири сульфокатионитнинг САС қийматига асосланиб ўрганилган.

#### 1-жадвал

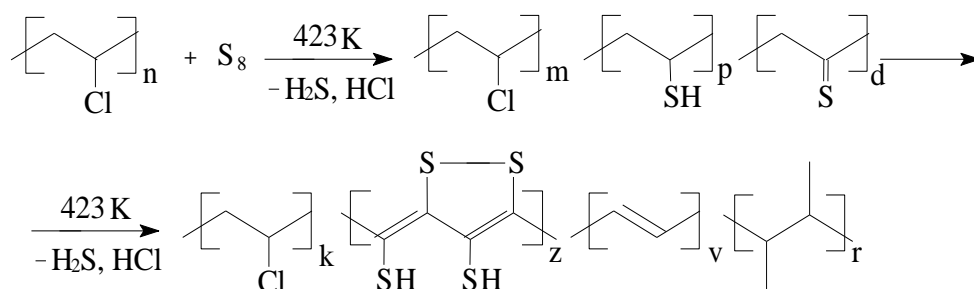
#### **ПВХ ни S билан модификациялаб олинган катионитнинг САС қийматини реакция муҳит ҳароратига боғлиқлиги(τ=4 соат.)**

Ҳарорат, К	393	403	413	423	433	443	453
САС, мг-экв/г	1,8	2,3	3,2	<b>3,4</b>	3,3	3,1	2,9
Масса, г. реакциядан олдин	2	2	2	2	2	2	2
Масса, г. реакциядан кейин	2,12	2,18	2,22	2,26	2,11	2,01	1,95
Масса ортиши, %	5,75	8,70	10,82	12,86	5,30	0,35	-2,75

Юқоридаги 1-жадвалдан кўриниб турибдики, реакция муҳит ҳарорати ортиши билан ҳосил бўлган катионитнинг САС қиймати 423 К гача ортган, кейин ҳарорат ортиши билан катионитнинг сорбцион хоссалари сусайган. Бунинг сабаби 433 К дан бошлаб ПВХ термик деструкцияга учрай бошлаганлигини хулоса қилиш мумкин.

ПВХ ва олтингурут реакцияси махсулотини идентификациялаш учун ИҚ спектр таҳлили ўтказилган. Олтингурут билан модификацияланган полимерларнинг ИҚ-спектрларида 1630-1680  $\text{cm}^{-1}$  соҳаларда ютилиш чизиклари кузатилди, ушбу ютилишлар  $>\text{C}=\text{C}<$  боғларнинг валент тебранишларига хосдир. Ушбу чизикларнинг пайдо бўлиши винилхлоридли занжирларнинг дегидрохлорланиши билан боғлиқдир. Ҳосил бўлган полимер ИҚ-спектрларида 1100  $\text{cm}^{-1}$  даги чизик тион гуруҳига  $\text{C}=\text{S}$ , 2550  $\text{cm}^{-1}$  ютилиш соҳаси гидросульфид боғланишининг  $-\text{S}-\text{H}$  валент тебранишига хос бўлиб, реакцияда ажралган  $\text{H}_2\text{S}$  полимер занжирида ҳосил бўлган қўшбоғларга бириккан бўлиши мумкин. Тажриба шароитларда олинган полимерларнинг ИҚ-спектрларида  $\text{C}-\text{Cl}$  боғланишни характерловчи 693 ва 635  $\text{cm}^{-1}$  соҳада ютилиш чизиклари пасайганлиги кузатилади. Барча ўрганилган намуналар учун 2966, 2922 ва 2862 2933  $\text{cm}^{-1}$  доираларда ютилиш чизиклари кузатилиб, улар полимер занжир таркибида  $\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{H}$  ва  $\text{CH}_2$  деформацион тебранишларига хосдир.

Олинган ИҚ спектр таҳлилари асосида ПВХ га олтингурут таъсир қилиш реакция тенгламасини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Реакциядан кўриниб турибдики поливинилхлориддаги маълум миқдордаги хлор атомлари олтингурутга алмашинади. Реакция давомида ҳарорат ортиши билан дигидрохлорланиш реакцияси борганлиги ва ҳосил бўлган қўшбоғларга маълум даражада водород сульфид бирикиши ва гидросульфид гуруҳлари пайдо бўлиши кузатилган.

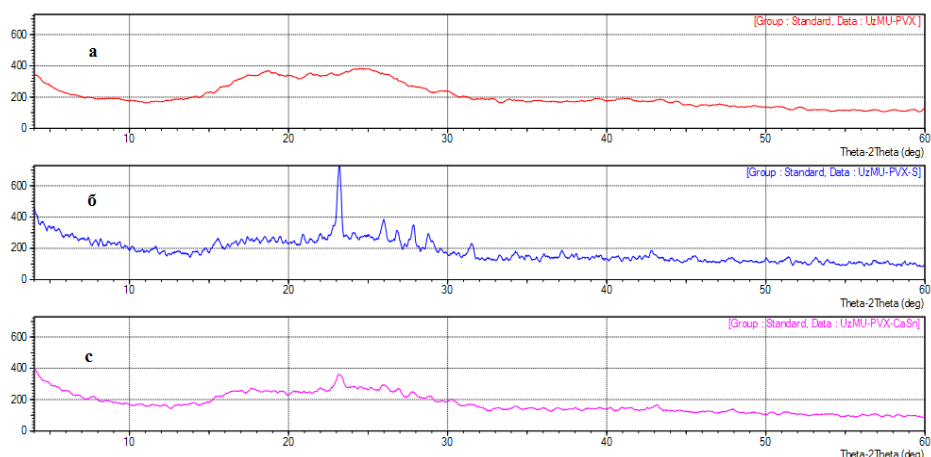
ПВХга олтингурутни модификациялаш учун  $\text{CaS}_n$  эритмаси таъсирининг физик-кимёси ўрганилди. Модификациялаш жараёнларига эритманинг ҳажми, реакция ҳарорати, вақт таъсирида олинган сульфокатионитнинг  $\text{SAC}$  ўзгаришига кўра, сульфокатионит олинишининг муқобил шароитлари топилди. Тадқиқотлар натижасига кўра 50 мл  $\text{CaS}_n$  эритмаси, 6 соат давомида, 423-433 К ҳароратда  $\text{SAC}$  қиймати 3,5 мг-экв/г бўлган сульфокатионит ҳосил бўлган.

ПВХ ни  $\text{Na}_2\text{S}$  нинг ҳар хил нисбатлардаги эритмалари билан модификациялаш реакцияларига турли омилларнинг таъсири тадқиқ қилинди. Барча усулларда олинган сульфокатионитнинг  $\text{SAC}$  қиймати деярли бир хил эканлиги аниқланган.

ПВХни олтингурутлаш реакция муҳсулотлари таркибида боғланган олтингурут борлиги ИҚ спектроскопия, элемент анализ, миқдорий ва сифат, рентгенографик таҳлил усули ёрдамида тадқиқ қилинди. Олинган натижаларга кўра полимер таркибида сульфид, гидросульфид боғлари ҳосил

бўлганлиги, ҳосил бўлган полимер материал таркибида 18% гача олтингугурт тутиши аниқланган.

Олтингугуртланган полимер материални миқдорий ва сифат рентгенографик таҳлил усулида текшириш учун дастлаб пластикат ПВХ, кукунсимон олтингугурт иштирокида модификацияланган ПВХ ва кальций полисульфид иштирокида олтингугуртланган ПВХларнинг рентгенографик таҳлили ўрганилган.



**1 - расм. (а) ПВХ, (б) ПВХга S ва (с) CaS<sub>n</sub> билан модификацияланган полимернинг рентгенографик таҳлили**

Рентгенографик таҳлил натижаларига кўра, 1-расмда тасвирланган рентгенограммалардаги аниқланган рефлекслар, поливинилхлорид занжиридаги синдиотактик қисмларнинг мавжудлиги билан тушунтирилади. Ўрганилаётган намуналарнинг дифрактограммалари амалий жиҳатдан ўхшашдир (1-расм, а, б ва с- эгри чизиқлар). Бу ПВХнинг олтингугуртланиш жараёнида структуравий хоссалари ўзгармаганлигини англатади. Адабиётлардан маълумки, кристалл ПВХ юқори даражадаги синдиотактикликка эга. 1-б расмда 23° соҳада юқори чўққилар пайдо бўлганлиги кристалл олтингугуртга тегишли бўлиб, ПВХ таркибидаги ёки боғланмаган олтингугурт бўлиши мумкин. Келтирилган 1-с расмда ҳам айнан шу соҳада кучсизроқ чўққи пайдо бўлганлигини кўриш мумкин. Дастлабки ПВХ да кристаллик соҳаларни ифодаловчи чўққиларнинг олтингугуртланган ПВХ таркибида йўқолиб олтингугуртли қисмларга тегишли бўлган янги чўққилар ҳосил бўлган.

Олинган полимер таркибидаги олтингугуртни сульфогуруҳга ўтказиш учун турли концентрацияли HNO<sub>3</sub> сувли эритмаларида қиздириш билан реакция олиб борилди. Бунда нитрат кислотанинг 12 М ли эритмасида САС юқори қийматга эга бўлди. Оксидлаш жарёнига ҳароратнинг таъсири ўрганиш натижалари куйидаги 2-жадвалда келтирилган:

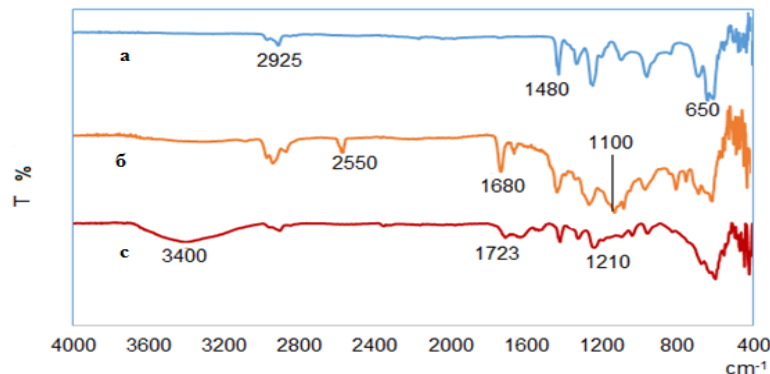
**2-жадвал.**

**Олтингугурт модификацияланган ПВХ таркибидаги олтингугуртни оксидлаш жараёнига ҳароратнинг таъсири. (τ =4 соат, HNO<sub>3</sub>(конц))**

Ҳарорат, К	323	333	343	353	363	373	383
САС мг-экв/г	1,2	1,4	2,9	3,3	<b>3,5</b>	<b>3,5</b>	<b>3,5</b>

Шунингдек ПВХ ни S билан модификациялаб олинган катионитнинг САС қийматини оксидлаш жараёнига реакция давомийлиги ўрганиш натижасида 4 соатда сульфокатионит юқори сорбцион хоссани намоён қилди.

Олинган сульфокатионитни идентификациялаш учун ИҚ-спектр таҳлили ўтказилди. Инфрақизил-спектроскопик тадқиқот маълумотлари қиёсий анализи катионит таркибида сульфогурух борлигини кўрсатади.



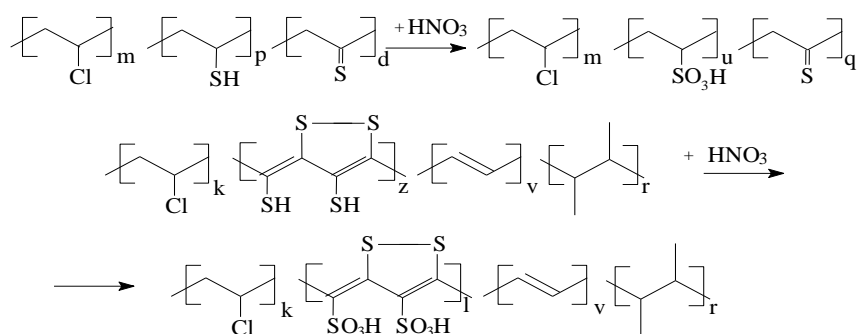
**2-расм. (а)ПВХ, (б) олтингуртланган ПВХ ва (с) сульфокатионитнинг ИҚ-спектрлари**

Юқоридаги (2-(с)расмга қаранг) инфрақизил спектрда 1723 ва 1210  $\text{см}^{-1}$  соҳаларда бир валентли  $-\text{SO}_3\text{H}$  боғланишларни характерлайдиган интенсив ютилиш соҳалари ва шунингдек 1220-1080  $\text{см}^{-1}$  соҳада  $\text{S}=\text{O}$  боғланишнинг валент тебранишларини,  $-\text{OH}$  гурухларини характерлайдиган 3400  $\text{см}^{-1}$  атрофида кенг ютилиш соҳалари пайдо бўлган.

Олтингурт модификацияланган полимерларнинг (2-(б) расмга қаранг) ИҚ-спектрларида 1630-1680  $\text{см}^{-1}$  доираларда ютилиш чизиклари кузатилди, ушбу ютилишлар  $>\text{C}=\text{C}<$  боғларнинг валент тебранишларига хосдир. Ушбу чизикларнинг пайдо бўлиши винилхлоридли занжирларнинг дегидрохлорланиши билан боғлиқдир. Шунингдек 1100  $\text{см}^{-1}$  даги чизик тион гурухига  $\text{C}=\text{S}$ , 2550  $\text{см}^{-1}$  ютилиш соҳаси гидросульфид боғланиш  $-\text{S}-\text{H}$  валент тебранишига хос бўлиб, оксидланиш реакциясидан кейин(2-(с) расмга қаранг) ушбу чўққилар йўқолганини кўриш мумкин. Бунинг сабаби ушбу гурухлар оксидловчи таъсирида оксидланиб, сульфогурухларга ўзгарганлигидан далолат беради. Намуналарнинг (2-(а, б, с) расмга қаранг) ИҚ-спектрларида 693 ва 635  $\text{см}^{-1}$  соҳаларда жадал ютилиш чизиклари аниқланиб, улар ўз навбатида  $\text{C}-\text{Cl}$  валент тебранишлари учун хосдир. Барча ўрганилган намуналар учун (2-(а, б, с) расмга қаранг) 2966, 2922 ва 2862 2933  $\text{см}^{-1}$  доираларда ютилиш чизиклари кузатилиб, улар полимер занжир таркибида  $\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{H}$  ва  $\text{CH}_2$  деформацион тебранишларига хосдир.

Юқоридаги ИҚ спектроскопик таҳлил натижалари асосида олтингуртланган ПВХ таркибидаги олтингуртни нитрат кислота эритмаси билан оксидланиш реакциясини эхтимолий тенгламасини қуйидагича ифодаланган.

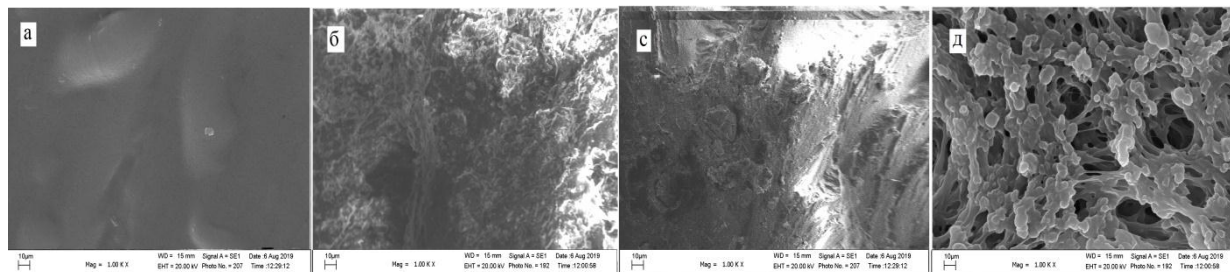
Қуйида келтирилган реакция тенгламасидан шуни айтиш мумкинки поливинилхлорид таркибидаги маълум миқдордаги хлор атомлари ўрнига янги сульфо гурухлар киритилган.



Демак, бу маълумотлар полимер таркибида янги сульфогурӯх ҳосил бўлганлигидан далолат беради ва у ионалмашинувчи катионит сифатида қўлланилиши мумкин.

Олинган полимер материалларнинг модификациясидан олдинги ва кейинги структур морфологияси сканерловчи электрон микроскоп ёрдамида олинган микрофотографиялар асосида тадқиқ қилинди. Бунда дастлабки пластикат ПВХ, экстракцияланган ПВХ, кукунсимон олтингугурт иштирокида модификацияланган ПВХ, ва сульфогурӯхлар тутган полимерларнинг микрофотографиялари қуйидаги расмларда келтирилган.

Пластификаторлар чиқарилиб олтингугуртни гранула ичига киришини таъминлаш мақсадида экстракцияланган ПВХга (3 - б расм) олтингугурт модификациялангандан сўнг (3- с расм) олтингугурт октаэдр кристаллар шаклида мавжуд бўлиб, полимер морфологик тузилиши ўзгарганлигини кўриш мумкин.



**3-расм. Текширилаётган полимерларнинг SEM микрофотографиялари. (а) ПВХ, (б) экстракцияланган ПВХ, (с) S модификацияланган ПВХ, (д) - SO<sub>3</sub>H гуруҳ тутган ПВХ асосидаги сульфокатионит.**

Поливинилхлоридга боғланмаган олтингугурт чиқарилиб оксидлаш натижасида олинган сульфогурӯх тутган намунанинг микрографик тузилишидан (3- д расм) кўриш мумкинки, сорбент юзасининг барча жойлари бир хил тузилишли ғовақлардан иборат. Бундай тузилиш сорбент юзасига металл ионларининг адсорбциясини яхшилаиди.

ПВХ асосида олинган сульфокатионит турли эритмалардан металл ионларини сорбциялаш хусусиятига эга бўлиб, NaOH бўйича САС 3,6 мг-экв/г га тенглиги аниқланган.

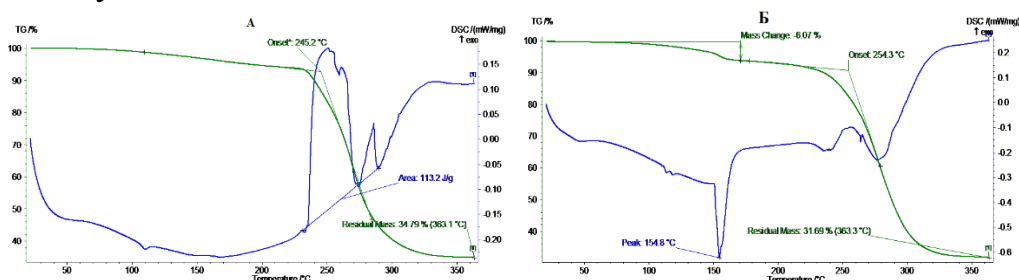
Диссертациянинг «**Олинган сульфокатионитнинг физик-кимёвий хоссалари**» деб номланган учинчи бобида, поливинилхлорид асосида олинган сульфокатионитнинг термик анализи, кимёвий барқарорлиги ва

катионитга турли хил металл ионларининг сорбциясининг физик-кимёвий қонуниятлари тадқиқ қилинган.

Саноатда қўлланувчи сорбентлар қатор талабларга жавоб бериши керак, хусусан турли металлларга нисбатан юқори сорбцион сиғимга эга бўлиши, сувда эримаслиги, кимёвий ва механик барқарор бўлиши, хароратнинг ўзгаришига барқарор бўлиши ва арзон бўлиши билан биргаликда кўп марта қайта ишлатиш хусусиятига, сувни тозалаш жараёнида технологик, экологик ва иқтисодий талабларга мос келиши керак. Агрессив физик-кимёвий таъсирларга барқарор бўлган, янги ион алмашинувчи ионитлар синтез қилиш долзарб масалаларидан бири бўлганлиги учун олинган ионитнинг таркиби ва тузилиши замонавий усуллар ёрдамида ўрганилди. Саноатда қўлланувчи ионитларга турли хил талаблар қўйилади шу талаблардан энг асосийлари бу термик ва кимёвий барқарорлик ҳисобланади.

Термик анализ бўйича куйида келтирилган 4-(а)расмга кўра ПВХ таркиби 518 К (245°C) гача ўзгармайди (термик барқарор), 519 К (246°C) дан кейин тезлик билан парчаланишни бошлайди (деструкция тезлиги 7% дақиқа). 636 К (363°C) да намунанинг қолган массаси 34,8% ни ташкил этади. Деструкция энергияси (экзотермик жараён) 113,2 Дж/г.

Олинган натижалар намунанинг таркибида кристалл структураси борлигини тасвирлайди, 296-643 К (23-370°C) харорат интервалида массанинг йўқотилиши иккита босқичда содир бўлади, биринчиси 403-433 К (130-160°C) интервалда бўлиб, ушбу интервалда -6,07% массанинг йўқотилиши билан намунанинг таркибидаги кристалл тизимларнинг суюқланиши содир бўлади. Кейинги босқичларда харорат ортиши билан масса ўзгариши кичик даражада камайиб бориб 527 К (254°C) да кескин камайиши кузатилган.



**4- расм. (А)ПВХ ва (Б) сульфокатионитнинг термик анализи.**

TG- термогравиметрик эгри; DSC - дифференциал сканерловчи калориметрик анализ эгриси.

Келтирилган натижалар дастлабки ПВХга нисбатан ҳосил бўлган сульфокатионитнинг термик барқарорлиги  $10^0$  га ортганлигини кўрсатди. ДСК нинг эгри чизиқларида -28,13 Дж/г энергиянинг ютилиши билан эндотермик чўққи кузатилади -  $T_{\text{мак}}=427$  К (154,8°C). Саноат миқёсида кенг қўлланиладиган КУ-2 катионитида эса термик барқарорлиги 373-403 К (100-130°C) да қўллаш мумкинлиги адабиётларда келтирилган. Бу эса саноатда қўлланиладиган катионитлар билан термик барқарорлиги бўйича рақобатлаша олишини кўрсатади. ПВХ асосидаги сульфокатионит 403-528 К

(130-255<sup>0</sup>C) ҳароратларда деярли массаси камаймасдан ўзининг таркибий тузилишини сақлаб қолиши кузатилди. Олинган ионит юқори термик барқарорликка эга эканлиги аниқланган.

Саноатда ишлатиладиган ионитлар агрессив шароитларда ишлатилишини инобатга олиб, ПВХ асосидаги янги сульфокатионитнинг кучли кислота, кучли ишқор ва кучли оксидловчиларга нисбатан кимёвий барқарорлиги тадқиқ қилинди. Бунда биз томондан олинган сульфокатионит саноат миқёсида кенг ишлатиладиган КУ-2 катионити билан солиштирилди. Катионитнинг турли кимёвий реагентларга нисбатан барқарорлиги юқори бўлиб, турли кимёвий таъсирлардан кейин катионитнинг статик алмашилиш сиғимининг камайиши ўртача 5-20% дан ошмаган. Олинган натижаларга кўра, олинган сульфокатионитни кучли кимёвий реагентлар таъсирига барқарорлиги жиҳатдан чет элда ишлаб чиқарилган КУ-2 катионит билан рақобатлаша олиши ва уни саноат корхоналарида қўллаш мумкинлиги кўрсатиб берилган.

ПВХ асосидаги сульфокатионитнинг қўллаш соҳаларини аниқлаш учун сорбцион хусусиятлари ўрганилди. Олинган сульфокатионитнинг Ca<sup>2+</sup> ва Mg<sup>2+</sup> ионлари сақлаган эритмалар таркибидан металл ионларини сорбциялаш жараёнининг физик-кимёвий қонуниятлари ўрганилган.

Сорбция жараёнининг механизмини (масалан кимёвий реакция тезлиги, диффузияни бошқариш ва масса узатилишини) аниқлашда кинетик моделлардан фойдаланилади. Сўнгги йилларда турли хил кинетик моделлар псевдо биринчи тартибли, псевдо иккинчи тартибли усуллардан фойдаланилди. ПВХ асосида олинган сульфокатионитга Ca<sup>2+</sup> ва Mg<sup>2+</sup> ионларининг сорбциясидаги кинетик параметрлар ҳисобланган натижалар қуйидаги 3-жадвалда келтирилган.

### 3-жадвал

#### ПВХ асосидаги сульфокатионитга Ca<sup>2+</sup> ва Mg<sup>2+</sup> ионлари сорбциясининг кинетик кўрсаткичлари ва активланиш энергияси.

Псевдо иккинчи тартибли						псевдо биринчи тартибли			E <sub>a</sub> кЖ/ моль
C <sub>0</sub> мг/л	q <sub>ex</sub> мг/г	q <sub>cal</sub> мг/г	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> г/мг·мин	h г/мг·мин	q <sub>cal</sub> мг/г	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> мин <sup>-1</sup>	
<b>Ca<sup>2+</sup></b>									
1000	36,34	43,47	0,996	0,000900	0,8904	36,1	0,986	0,006636	51,723
2000	44,44	52,63	0,995	0,000331	0,8500	44,0	0,853	0,006607	
3000	46,36	50,00	0,986	0,000184	0,5083	46,2	0,817	0,004009	
4000	52,02	55,55	0,985	0,000172	0,3252	52,4	0,903	0,003378	
<b>Mg<sup>2+</sup></b>									
600	14,41	15,38	0,998	0,001569	0,3713	14,4	0,852	0,006125	36,661
1200	19,20	20,83	0,996	0,000844	0,3664	19,2	0,914	0,006509	
1800	27,64	32,25	0,996	0,000217	0,2256	27,6	0,919	0,007115	
2400	28,82	31,25	0,991	0,000513	0,5005	28,8	0,979	0,005809	

Олинган сульфокатионитнинг сорбцион хоссаларини текшириш мақсадида олиб борилган кинетик тадқиқотларда пластикат ПВХ асосида, таркибида сульфогурӯх сақловчи янги сульфокатионитга кальций(II) ва



магний(II) ионлари сақлаган сунъий эритмалардан металл ионларнинг сорбцияси турли бошланғич концентрация ва ҳароратларда ўрганиш ушбу жараён кинетик параметрлар қийматлари  $\text{Ca}^{2+}$  ( $R^2=0,985-0,996$ ) ва  $\text{Mg}^{2+}$  ( $R^2=0,991-0,998$ ) ионларнинг сульфокатионитга ютилиши иккинчи тартибли адсорбция кинетикасига қонуниятлари асосида боришини кўрсатади. Бу эса  $\text{Ca}^{2+}$  ва  $\text{Mg}^{2+}$  ионларнинг ПВХ асосида олинган катионитга сорбцияланишида металл ионлари билан бир қаторда сорбент таркибидаги сульфогуруҳлар ҳам таъсир кўрсатганлигидан далолат берган.

Сорбция жараёнида металл ионларининг сульфокатионитга ютилишининг активланиш энергияси кальций иони учун 51,723 кЖ/моль ва магний иони учун 36,661 кЖ/моль, бу қийматлар асосида жараён сорбция  $\text{Mg}^{2+}$  ионларининг  $\text{Ca}^{2+}$  ионларига нисбатан кам активланиш энергия ҳисобига сорбцияланиши аниқланди. Металл ионларини сақлаган эритмаларда  $\text{Ca}^{2+}$  ионларининг гидратланган радиусидан  $\text{Mg}^{2+}$  ионларининг гидратланган радиуси катта бўлади. Шунинг учун металл ионлари ва ионит юзасидаги  $-\text{SO}_3^-$  гуруҳлари ўртасида кучли электростатик тортишиш юзага келиши натижасида  $\text{Mg}^{2+}$  ионлари  $\text{Ca}^{2+}$  ионларига нисбатан ионитга мг-экв миқдорида кўпроқ ютилган.

Сорбциянинг мувозанат жараёнларини таҳлил қилиш учун сорбция изотермалари энг муҳим восита ҳисобланади. Сувоқ ва қаттиқ системаларда мувозанат жараёнларини ифодалаш учун энг кўп қўлланилган ва қулай бўлганлари Ленгмюр ва Фрейндлих моделларидир.

ПВХ асосидаги сульфокатионитга  $\text{Ca}^{2+}$  ва  $\text{Mg}^{2+}$  ионларининг сорбция жараёни учун юқорида келтирилган методлардан фойдаланиб тегишли формулалар асосида изтерма константалари ҳисоблаб топилди. Олинган натижалар қуйидаги 4-жадвалда келтирилган.

#### 4-жадвал

#### ПВХ асосидаги сульфокатионитга (а) $\text{Ca}^{2+}$ ва (б) $\text{Mg}^{2+}$ ионлари сорбциясида Ленгмюр ва Фрейндлих константа қийматлари

Ионлар	Ленгмюр константалари				Фрейндлих константалари		
	$q_{\text{max}}$ , мг/г	$K_L$	$R_L$	$R^2$	n	$K_F$	$R^2$
Ca(II)	55,5	0,00085	0,225	0,997	5,68	11,72	0,982
Mg(II)	38,5	0,00074	0,359	0,972	2,44	1,18	0,968

Келтирилган 4-жадвалда сорбция изотермасининг Ленгмюр ва Френдлих тенгламалари бўйича барча ҳисобланган натижалари келтирилган. Френдлих параметрлари қийматлари мос равишда  $\text{Ca}^{2+}$  ва  $\text{Mg}^{2+}$  ионлари учун  $n=4,5$  ва  $5,3$  га тенг бу эса сульфокатионитга металл ионларининг сорбцияси юқори даражада борганлигидан далолат беради. Коррелацион коэффициентлари  $R^2$  қийматлари  $\text{Ca}^{2+}$  учун 0,998 ва  $\text{Mg}^{2+}$  учун 0,997 га тенг ва концентрация ўзгариши адсорбция жараёни Ленгмюр мономолекуляр адсорбцияси назариясига буйсунишини ( $R_L$ -қулай бўлиши) кўрсатилган.

ПВХ асосида олинган сульфокатионитга 293 дан 313К ҳароратлар ораликларида эритмалардан  $\text{Ca}^{2+}$  ва  $\text{Mg}^{2+}$  ионларининг сорбция жараёнларида термодинамик параметрларнинг ўзгариши ўрганилди. Бунинг учун эритмада

борадиган сорбция жараёнидаги  $\ln K$  ва  $1/T$  боғлиқлик графигидан ҳисоблаб топилган  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ва  $\Delta G$  қийматлари 5-жадвалда келтирилган.

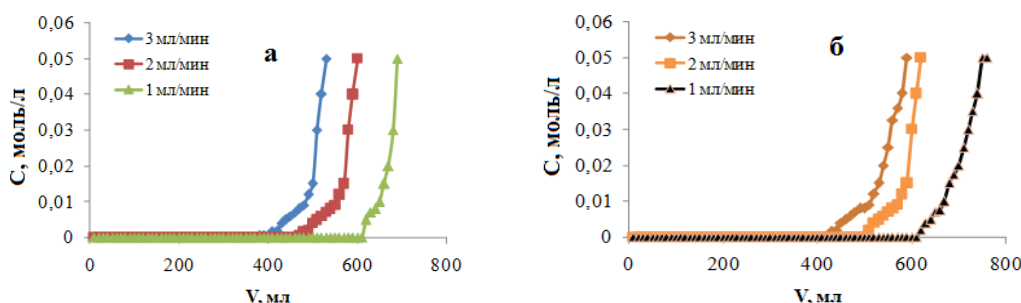
5-жадвал.

**Сорбция жараёнида термодинамик параметрларнинг ўзгариши**

Металл ионлари	$\Delta H^0$ (кЖ/моль)	$\Delta S^0$ (Ж/моль·К)	$-\Delta G^0$ (кЖ/моль)		
			293 К	303 К	313 К
$Ca^{2+}$	8,44	52,72	6,99	7,52	8,05
$Mg^{2+}$	3,01	37,84	8,06	8,44	8,82

Келтирилган 5-жадвалдан кўринадикки Ленгмюр мувозанат константаси асосида ҳисоблаб топилган  $q_{max}$  қиймати 293, 303 ва 313К ҳароратларда ошиб борган. 5-жадвалда келтирилган  $\Delta H^0$  мусбат қийматга эга ва адсорбция жараёни эндотермиклиги аниқланди. Шунингдек система энтропиясининг ортиши сорбент юзасидаги  $Na^+$  ионлар билан эритма таркибидаги  $Ca^{2+}$  ва  $Mg^{2+}$  ионлари ўртасида ионалмашиниш реакцияси борганлигидан далолат беради. Эркин энергиянинг камайиши  $Ca^{2+}$  ва  $Mg^{2+}$  ионларининг сульфокатионитга сорбцияси ўз-ўзича борганлигини кўрсатади.

Олинган сульфокатионитни саноатда қўллаш мумкунлигини аниқлаш мақсадида катионитнинг динамик шароитда сорбцион ва десорбцион хоссалари тадқиқ қилинди. Бунинг учун статик алмашиниш сифими ( $SAC=3,5$  мг-экв/г)га тенг бўлган донадор сульфокатионит активланган ҳолатда колонналага жойлаштирилди. Ўрганилаётган металл ионлари тутган эритмалар калоннадан 1, 2 ва 3 мл/мин тезликда, тескари оқим усулида ўтказилди. Ионалмашиниш жараёнидан кейинги, яни калоннадан чиқаётган эритма концентрацияси комплексонометрик усул билан ўлчаб борилган.



**5-расм. ПВХ асосидаги сульфокатионитдан ўтган эритмаларда (а)  $Ca^{2+}$  ва (б)  $Mg^{2+}$  ионлари концентрацияси ўзгаришининг эритма ҳажмига боғлиқлиги.**

Юқоридаги 5 - расмда калоннадан чиқаётган эритмадаги металл ионларининг концентрациясининг сорбентдан ўтказилаётган эритма ҳажмига боғлиқлиги келтирилган. Келтирилган 5- расмдан кўриниб турибдики, калоннадан эритмаларининг ўтиш тезлиги камайиши билан металл ионларининг сульфокатионитга сорбцияси ортиб борган. Бунга сабаб ион алмашинувчи сорбент функционал гуруҳлари билан туз эритмасидаги металл ионлари алмашиниши кучаяди.

ПВХ асосидаги сульфокатионитни динамик шароитда десорбциялаш орқали  $Ca^{2+}$  ва  $Mg^{2+}$  ионларининг такрорий сорбцияси ўрганилди. Олинган натижаларга кўра, хлорид кислота билан десорбциялаш ёрдамида тозаланган

сульфокатионитга  $\text{Ca}^{2+}$  ва  $\text{Mg}^{2+}$  ионларининг такрорий сорбцияси натижасида унинг ДАС қийматини ўзгармаганини кўриш мумкин.

Бу эса олинган сульфокатионит аниқланган юқоридаги ва бошқа физик-кимёвий параметрларига кўра ионитларга қўйиладиган 20298-74 ГОСТ талабларга тўлиқ жавоб беришини кўрсатади. Шунинг учун ушбу ионитни импорт қилиб олиб келинадиган ва саноатда қўлланилувчи ионитлар қаторида ишлатиш учун саноат корхоналарига сувни тозалашда қўллаш учун тавсия этиш мумкин.

Оқова сувлари таркибидаги тирик организмлар учун зарарли бўлган металл ионларини ионитлар ёрдамида ажратиб олиш долзарб муаммо ҳисобланади ва Республикамизда бундай ионитларга бўлган талаб жуда юқори. Шунини инобатга олган ҳолда мис, темир, хром ионларини сорбциялаш учун ПВХ асосидаги сульфокатионит иштирокида тэхнологик эритмалардан метал ионларини ажратиб олиш бўйича тадқиқотлар олиб борилди. Олинган натижалар асосида сульфокатионитнинг оралиқ металлларни сорбциялаш хусусияти аниқланди. ПВХ асосида олинган сульфокатионитдан «МАХАМ-СНІРСНІҚ» АЖнинг атроф муҳитни муҳофаза қилиш бўлимида оқова сувлар таркибидаги металл ионларини ажратиб олиш ва тозалашда фойдаланилди. Оқова сувлар таркибида тозаланиши керак бўлган асосий катионлар б-жадвалда келтирилган бўлиб, асосан ушбу ионлар миқдорини камайтириш талаб қилинади.

#### б-жадвал

#### ПВХ асосидаги сульфокатионитнинг оқова сувлардаги ионларни сорбциялаб камайтириши

Мавжуд ионлар	Cu	Fe	Cr	NH <sub>3</sub>
Дастлабки миқдори, мг/дм <sup>3</sup>	2044	20	75	21395
Сорбциядан кейинги миқдори, мг/дм <sup>3</sup>	314,2	1,69	15,75	426,4

Олинган сульфокатионит оқова сув таркибидан ионларни тозалаш учун адсорбцияловчи мини ускуна колонна қўйилди. Колонна ичига ионит жойлаштирилди ва оқова сув ўтказилди. Колонна ичига кираётган ва чиқаётган сув тезлиги назорат қилинади. Адсорбция жараёни кириш ва чиқишдаги сувдаги ионларнинг миқдорини таққослаб назорат қилинган.

Тадқиқот натижаларига кўра "МАХАМ-СНІРСНІҚ" АЖ мутахассислари оқова сувларни металл ионларидан тозалаш учун ион алмашувчи ионитдан фойдаланган ҳолда мини ускунанинг сувни тозалашда стандарт меъёрий кўрсаткичларга мувофиқлигини тасдиқлади. Юқоридаги қурилмани жорий қилиш саноат корхоналаридан чиқаётган оқова сувларини атроф муҳит экологиясига салбий таъсир кўрсатувчи метал ионларидан тозалашда юқори самара берди шунингдек, маълум иқтисодий фойда келтиради.

Диссертациянинг «Катионитлар синтези ва хоссаларини тадқиқ қилиш усуллари» деб номланган тўртинчи бобда қўлланилган реактивларнинг тавсифи, полимерларда кимёвий ўзгаришлар олиб бориш усуллари ва тадқиқотлар услублари келтирилган.

## ХУЛОСАЛАР

1. Пластикат поливинилхлоридни кукунсимон олтингугурт ва кальций полисульфидлар иштирокида кимёвий ўзгаришлари жараёнини кинетикасига турли хил омилларнинг таъсирини тадқиқ қилиш натижасида олтингугуртланган полимер олишнинг мақбул шароитлари топилди ва физик-кимёвий усуллар ёрдамида ҳосил бўлган полимер материал таркибида сульфид, гидросульфид ва дисульфид гуруҳлари борлиги сульфогуруҳ тутган катионит олиш иконини берди.

2. Олтингурт тутган поливинилхлоридни оксидлаш жараёнининг физик-кимёвий жиҳатларини тадқиқ қилиш орқали янги сульфокатионит яратиш имконияти кўрсатилди, мақбул шароитлари аниқланди; олинган полимерни физик-кимёвий усуллар билан идентификациялаш орқали поливинилхлорид занжирида ион алмашилиш хусусиятига эга сульфогуруҳлари ҳосил бўлганлиги исботланди. Ушбу тадқиқотлар сульфокатионит учун корхона стандарти техник шароитларини ишлаб чиқиш имконини берди.

3. Пластикат поливинилхлорид асосида олинган донадор сульфокатионитнинг физик-кимёвий хоссалари ўрганилди, кимёвий ва термик барқарорликлари аниқланди. Олинган ионитни сканерловчи электрон микрофотографиялари таҳлили унинг сорбциялаш жараёнини осонлаштирувчи ғовак тузилишга эгаллиги тасдиқлаш имконини берди.

4. Сульфокатионитга кальций ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ва магний ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ионларининг ютилиш кинетикаси тадқиқ қилинди ҳамда кинетик параметрлар ва сорбция жараёнининг активланиши энергияси ҳисоблаб топилди. Олинган натижалар ўрганилаётган жараён псевдо-иккинчи тартибли реакциялар қонуниятлари бўйича боришини кўрсатиш имконини берди. Кинетик таҳлиллар асосида  $\text{Mg}^{2+}$  ионларини  $\text{Ca}^{2+}$  ионларига нисбатан ионитга кўпроқ ютилганлигини металл ионлари гидратланган ион радиусларига боғлиқ.

5. Металл ионлари сорбция мувозанат ҳолатлари ва термодинамикасини тадқиқ қилиш орқали ўрганилаётган жараён Ленгмюрнинг мономолекуляр адсорбцияси назариясига бўйсунуши ҳамда сорбция жараёнининг термодинамик параметрлари - эркин энергия ( $\Delta G$ ), энтальпия ( $\Delta H$ ) ва энтропия ( $\Delta S$ ) қийматлари ўзгариши  $\text{Ca}^{2+}$  ва  $\text{Mg}^{2+}$  ионларининг ионит билан ионалмалиниш реакцияси орқали ютилишини кўрсатди.

6. Поливинилхлорид асосида олинган сульфокатионит иштирокида оқар сувларини юмшатиш учун бир неча маротаба динамик шароитда катионитда сорбция, десорбция жараёнлари амалга оширилганда, унинг сорбцион хоссалари ўзгармасдан қолгани кузатилди ва натижада катионитни саноат корхоналарида табиий сувларни юмшатишда ва тозалашда кўп маротаба қўллаш мумкинлигини имконини берди.

7. Сульфокатионит ёрдамида «МАХАМ-СНРСНІQ» АЖ технологик жараёнларида ҳосил бўладиган оқава сувларини оралиқ металл ионларидан тозалашга имкон берувчи мобил ускуна ишлаб чиқилди ва саноат миқёсида жорий қилиниш учун тавсия этилди.

**РАЗОВЫЙ УЧЕНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ  
СТЕПЕНЕЙ НА ОСНОВЕ УЧЕНОГО СОВЕТА DSc.03/30.12.2019.K.01.03  
ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**ЖУРАЕВ МУРОД МАХМАРАЖАБ УГЛИ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ИОНИТОВ НА  
ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПЛАСТИФИКАТА**

**02.00.04 - Физическая химия  
02.00.06- Высокомолекулярные соединения**

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

**Ташкент-2020 год**

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2018.4. PhD/К.146

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу Научного совета ik-kimyo.nuu.uz и Информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziyo.net.uz.

**Научные руководители:**

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

**Бекчанов Давронбек Жумазарович**  
доктор химических наук, доцент

**Официальные оппоненты:**

**Рафиков Адхам Салимович**  
доктор химических наук, профессор

**Троров Хамза Турсунович**  
доктор химических наук, профессор

**Ведущая организация:**

Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «18» ноября 2020 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019. К.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № 85). (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24.)

Автореферат диссертации разослан «7» ноября 2020 г.  
(протокол рассылки № 10 от «7» ноября 2020 г.).



**Х.Т. Шарипов**  
Председатель разового Ученого совета  
по присуждению ученых степеней  
д.х.н., профессор

**Д.А. Гафурова**  
Ученый секретарь разового Ученого  
совета по присуждению ученых  
степеней д.х.н., доцент

**А.Ж.Холиков**  
Заместитель председателя научного семинара  
при Научном совете по присуждению  
ученых степеней, д.х.н., профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** На сегодняшний день в мире в результате стремительного экономического развития наблюдается расширение промышленных предприятий, рост населения земли, деятельность которых приводит к загрязнению сточных вод отходами и различными вредными химическими веществами. Для решения этой проблемы широко используются ионообменные технологии с использованием ионообменников; с их помощью очищаются загрязненные сточные воды, снижается жесткость воды, опресняются природные воды промышленных предприятий. Такие технологии имеют большое значение не только в водоподготовке, но и в гидрометаллургии при выделении драгоценных и других цветных металлов.

В мире производство ионитов используемых в ионообменных технологиях по сравнению с прошедшим десятилетием возросло в два раза. Однако с развитием и расширением отраслей промышленности всё больше будет возрастать потребность в катионообменных и анионообменных материалах. На сегодняшний день в Республику из-за рубежа за валюту завозятся сотни тонн ионитов. С учетом этого одной из важных задач является изучение физико-химических аспектов синтеза ионообменников и создание их производства с использованием местного сырья.

В Республике осуществляется ряд мероприятий по расширению использования полимерных материалов, производимых на основе местного сырья, определению оптимальных условий получения ионообменных материалов и их внедрения. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан<sup>1</sup> определены важные задачи, направленные на «повышение качества промышленности на новый уровень, предполагающий глубокую переработку местного сырья и производство на его основе новых импортозамещающих продуктов». Одним из инновационно и экономически эффективных направлений создания перспективных сорбентов является изучение процесса химической модификации много тоннажных полимеров, производимых в промышленности.

Данное диссертационное исследование, в определенной степени, служит выполнению задач, предусмотренных постановлениями Президента Республики Узбекистан ПП-5953 «О Государственной программе на год науки, просвещения и цифровой экономики» и Постановление ПП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия дальнейшего развития Республики Узбекистан» и 3 апреля 2019 года. Данное диссертационное исследование в определенной степени служит реализации задач, поставленных в Постановлении № ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности» а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

---

<sup>1</sup> Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан на 2017-2021 годы / Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в Республике VII. Химия, химическая технология и нанотехнология.

**Степень изученности проблемы.** Исследованием химической модификации поливинилхлорида были получены различные материалы, используемые во многих сферах народного хозяйства.

В частности, зарубежные ученые Шаглаева Н.С., Томохито К, Бандбарум Б. Татару-Фармус Р., Kusy R. P., Martines G., Ahmed I.S., Ghoniam A.K., Abdel A.A., Аббас М. подробно изучили физико-химические свойства и области применения материалов, полученных модификацией поливинилхлорида. Ряд известных ученых нашей страны Мусаев У.Н., Аскарлов М.А., Рашидова С.Ш., Негматов С.С., Бабаев Т.М., Джалилов А.Т., Туробжонов С. М. и другие синтезировали ионообменные материалы с различными свойствами на основе полимерных материалов.

Изучение физико-химических особенностей модификации поливинилхлоридного пластика соединениями серы и окисления полученного серосодержащего полимера, изучение химической, термической стабильности и сорбционных свойств полученного сульфокатионита, приводит к созданию импортозамещающего ионообменного материала нового типа.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в рамках планов прикладного проектов Национального университета Узбекистана ПЗ-20170925290+ПЗ-2017092965+ПЗ-20170927395 «Получение ионитов на основе местного сырья и их применение для сорбции цветных и редких металлов из сточных вод» (2018-2020 гг.).

**Целью исследования является** выявление физико-химических аспектов процесса получения и свойств сульфокатионита на основе поливинилхлорида.

**Задачи исследования:**

исследовать физико-химические особенности и определить оптимальные условия синтеза серосодержащего полимерного материала путём модификации поливинилхлорида серой и полисульфидом кальция;

исследовать физико-химию процесса синтеза сульфокатионита окислением серосодержащего полимера;

исследовать физико-химические свойства полученного сульфокатионита;

исследовать сорбционные свойства сульфокатионита по отношению к ионам металлов;

пределит области применения нового сульфокатионита, полученного на основе местного сырья.

**Объекта исследования** были взяты поливинилхлорид, сера, полисульфид кальция, сульфид натрия, сульфокатионит, соли металлов.



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

**Методы исследования.** Были использованы следующие современные теоретические и экспериментальные методы исследования: ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, дифференциальный термический анализ, элементный анализ, количественный и качественный рентгенографический анализ, метод сканирующей электронной микроскопии, метод оптик-эмиссионной спектроскопии, метод спектрофотометрии, метод комплексонометрии; при изучении процессов сорбции использовали изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха, кинетические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка.

**Научная новизна исследования заключается в следующем:**

впервые были определены кинетические параметры и найдены оптимальные условия модификации гранулированного пластика поливинилхлоридана серой и полисульфидом кальция;

окислением сульфидных групп серосодержащих полимерных материалов до сульфогрупп определены оптимальные условия получения нового сульфокатионита;

проверкой физико-химических свойств полученного сульфокатионита определено, что он обладает высокими сорбционными свойствами, термической и механической прочностью, а так же подтверждена аналогичность свойств синтезированного катионита со свойствами катионита КУ-2-8;

определены кинетические и термодинамические параметры поглощения ионов кальция (II), магния (II) и меди (II) сульфокатионитами.

**Практические результаты исследования:**

осернением и окислением гранулированного пластика поливинилхлорида был получен новый сульфокатионит;

выявлено, что полученный на основе гранулированного пластика поливинилхлорида сульфокатионит может быть использован в промышленных предприятиях в процессах умягчения проточных вод путём их очистки от ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ;

определена высокая эффективность полученного катионита при очистке сточных вод АО «МАХАМ-СНРСНІQ» от ионов меди (II), железа (III), никеля (II) и хрома (III)

выявлены возможности извлечения цветных металлов и концентрирования технологических растворов гидрометаллургической промышленности с помощью полученного сульфокатионита.

**Достоверность результатов исследования** обоснована получением экспериментальных результатов такими современными методами исследования как ИК-спектроскопия, термогравиметрический дифференциальный термический, элементный анализ, количественная и качественная рентгенография, сканирующая электронная микроскопии, оптик

эмиссионная спектроскопия, спектроскопия, спектрофотометрия, комплексонометрия.

Кинетика ионного равновесия, процессы адсорбции обобщены путем анализа результатов, полученных с использованием моделей псевдопервого и псевдovторого порядка, а также уравнений, используемых в современных теориях изотермы Ленгмюра, изотермических моделей Фрейндлиха и термодинамики, а так же обработаны методами математической статистики.

#### **Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что исследованием в гетерогенных условиях кинетики получения серосодержащего полимера, сульфокатионита на основе поливинилхлорида пластиката и физико-химических свойств синтезированных полимеров показана возможность регулирования процесса получения ионитов с необходимыми свойствами.

Практическая значимость результатов исследования заключается в использовании сульфокатионита, полученного на основе местного сырья поливинилхлорид пластиката и серы для опреснения сточных вод производства, в очистке сточных вод оказывающих отрицательное влияние на экологию ионов тяжелых и токсических металлов, для концентрирования технологических растворов гидрометаллургической промышленности и извлечении ионов цветных металлов.

**Внедрение результатов исследования.** На основании научных результатов, полученных по физико-химическим свойствам нового сульфокатионита на основе поливинилхлорида пластиката:

внедрен метод очистки технологических растворов в практику АО «МАХАМ-ШИРСИҚ» (справка №19-15/09А АО «МАХАМ-ШИРСИҚ» от 13 февраля 2020 года). Результаты дали возможность создать мини-установки для выделения ионов металлов из сточных вод;

синтезированный сульфокатионит внедрён в практику АО «МАХАМ-ШИРСИҚ» (справка №19-15/09А АО «МАХАМ-ШИРСИҚ» от 13 февраля 2020 года). Результаты дали возможность снизить содержание ионов промежуточных металлов меди (II), железа (III), никеля (II) и хрома (III) в сточных водах до 10%;

сульфокатионит, полученный на основе поливинилхлорида, использован в инновационном проекте ИОТ-2017-7-4 «Фильтрующий элемент на основе сорбентов применяемый для очистки метилдиэтанолamina, применяемого при очистке газов, от термически стабильных солей» (2017-2019 гг) для удаления термически стабильных солей, загрязняющих метилдиэтанолamin, используемый для очистки газов (Справка № 89-03-2585 Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан от 17 июля 2020 года.). Результаты дали возможность очистить метилдиэтанолamin для его повторного использования.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования были доложены и обсуждены на 16 научно-практических конференциях, в том числе на 4 международных и 12 республиканских.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликованы 23 научных работ, из них 7 научные статьи, в том числе 3 в зарубежных и 4 в республиканских журналах, рекомендованных для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 120 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснованы актуальность, научная новизна и востребованность темы диссертации, описаны цели и задачи исследования, а также объект и предмет исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, освещена научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность результатов, освещена теоретическая и практическая значимость исследования, приведены данные об апробации результатов исследования, опубликованности результатов исследования, объеме и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием **«Иониты и их физико-химические свойства (обзор литературы)»** рассмотрены физико-химические свойства полимеров, содержащих сульфогруппы, современное состояние производства таких полимеров, условия процессов модификации, приводящие к получению полимеров с сорбционными свойствами. Приведен сравнительный обзор литературных данных по нескольким направлениям сульфуризации поливинилхлорида. На основе анализа патентных данных и научно-технической литературы, проанализированы тенденции целевого использования ионообменных материалов для сорбционных технологий. На основе анализа теоретических и практических результатов обоснованы задачи исследования. Обоснованы актуальность и значение темы, дано заключение о необходимости гранулированных ионитов с особыми свойствами. В результате этого анализа в эту главу также включены исследования зарубежных и отечественных ученых по решению экологических проблем с помощью сорбентов, полученных на основе поливинилхлорида.

Во второй главе диссертации, под названием **«Физико-химические аспекты производства нового сульфокатионита на основе поливинилхлоридного пластиката»** приведены методы проведения химической модификации гранулированного ПВХ в присутствии модификаторов, таких как сера, полисульфид кальция и полисульфид натрия,

так же изучены физико-химические аспекты получения серосодержащих полимерных материалов.

В настоящее время учёными кафедры химии полимеров химического факультета Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека синтезированы на основе ПАН новые волкнистые, на основе ПАА гелеобразные, на основе ПВХ гранулированные ионообменные сорбенты.

В продолжении этих исследований, на основе гранулированного пластика поливинилхлорида являющегося местным сырьём был синтезирован новый сульфокатионит путём химической модификации его порошкообразной серой. Для подготовки к модификации пластикат поливинилхлорида изначально очищали экстракцией от различных примесей. Так же изучены реакции модификации ПВХ с  $\text{CaS}_n$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ . Исследованием влияния различных факторов на ход реакций, выявлена аналогичность характеров полученных результатов. Реакция модификации ПВХ порошкообразной серой проводилась в специальных пеналах при температуре 383-453К, в течении 2-10 часов. Для окисления серы до сульфогруппы полученный продукт окисляется при разных температурах в водных растворах азотной кислоты различной концентрации. Степень превращения функциональных групп при влиянии различных факторов на синтез сульфокатионита на основе ПВХ контролировали определением значений СОЕ.

**Таблица 1.**  
**Зависимость СОЕ катионита, полученного модификацией ПВХ серой, от температуры реакционной среды**

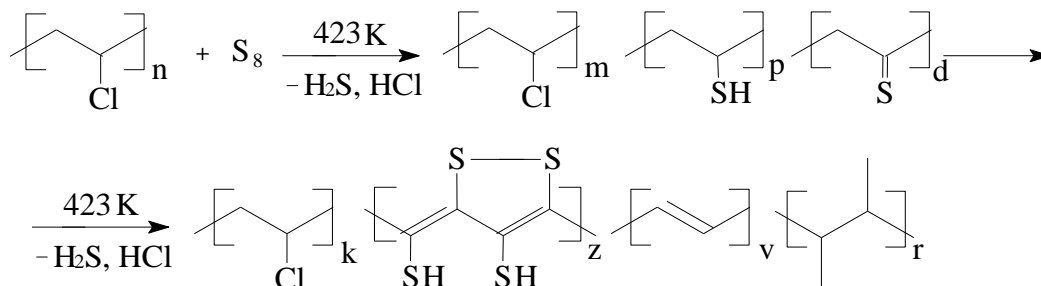
Температура К	393	403	413	423	433	443	453
СОЕ мг-экв/г	1,8	2,3	3,2	<b>3,4</b>	3,3	3,1	2,9
Масса, г до реакции	2	2	2	2	2	2	2
Масса г, после реакции	2,12	2,18	2,22	2,26	2,11	2,01	1,95
Прирост массы, %	5,75	8,70	10,82	12,86	5,30	0,35	-2,75

Как видно из таблицы 1, с повышением температуры реакционной среды до 423К, СОЕ катионита повышается, затем с повышением температуры сорбционные свойства катионита снижаются, это можно объяснить деструкцией ПВХ начиная с 433К. При температуре реакции 453К наблюдается уменьшение массы.

Для идентификации продукта реакции ПВХ с серой проводили анализ ИК-спектров. Анализировали ИК-спектры образца и исходного ПВХ. В ИК-спектрах модифицированного серой полимера в области 1630-1680  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний  $>\text{C}=\text{C}<$  связи. Появление этих полос обусловлено дегидрохлорированием винилхлоридных цепей. Полоса поглощения в области 1100  $\text{см}^{-1}$  принадлежит колебаниям тионовой группы  $\text{C}=\text{S}$ , полоса поглощения в области 2550  $\text{см}^{-1}$  принадлежит валентным колебаниям сульфидной группы  $-\text{S}-\text{H}$ , это можно объяснить присоединением  $\text{H}_2\text{S}$  к двойным связям, которые образовались в цепи полимера. В ИК-спектрах полимера, полученного в лабораторных условиях

наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения при 693 и 635 см<sup>-1</sup> свойственные C-Cl связи. Для всех образцов в областях 1250, 1480-1440 и 1425 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы поглощения деформационных колебаний C-C, C-H и CH<sub>2</sub> групп.

На основе анализа ИК-спектров схему реакции взаимодействия ПВХ и серы можно представить в следующем виде:



Как видно из реакции, определенное количество атома хлора заменены атомом серы. С ростом температуры реакции протекает реакция дигидрохлорирования и сульфид водорода присоединяются к двойным связям образуя гидросульфидные группы. С возрастанием времени протекания реакции увеличивается содержание серы в полимере.

Исследована физико-химия влияния раствора CaS<sub>n</sub> на введение в ПВХ серы. Изучением влияния объема раствора, температуры и продолжительности реакции на изменение СОЕ сульфокатионита найдены оптимальные условия его получения По результатам исследования за 6 часов при температуре 423-433К в 50 мл раствора CaS<sub>n</sub> образуется сульфокатионит со значением СОЕ 3,5 мг-экв / г.

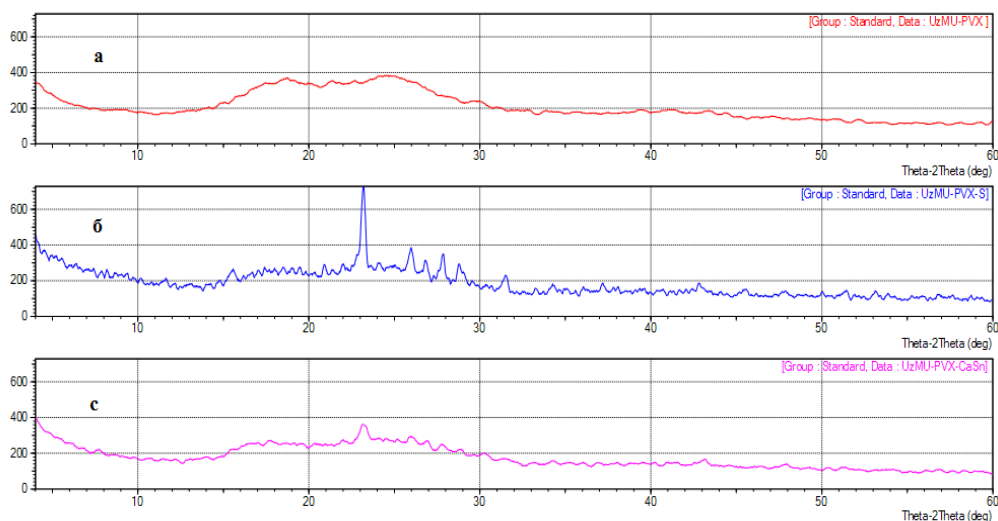
Для идентификации модифицированного CaS<sub>n</sub> ПВХ были проанализированы ИК-спектры полученного продукта.

Исследовано так же влияние различных факторов на реакцию модификации ПВХ в растворах Na<sub>2</sub>S при различных количественных соотношениях. Установлено, что во всех случаях СОЕ сульфокатионита подобно его значениям при модификации полисульфидом кальция.

Наличие сульфогрупп в составе продуктов реакции сульфурзации ПВХ исследована не только методами ИК-спектроскопии, но и элементного, количественного и качественного рентгенографического анализов. На основе полученных результатов было определено, что в составе полимера имеются сульфидные, гидросульфидные связи, в составе полимерного материала может содержаться до 18% серы.

Для количественного и качественного рентгенографического анализа серосодержащих полимерных материалов, методом рентгенографического анализа были изучены образцы ПВХ пластиката, модифицированный порошкообразной серой ПВХ, модифицированный полисульфидом кальция ПВХ. Как видно из рисунка 1, наблюдаемые рефлексы на рентгенограммах можно объяснить наличием в цепочке поливинилхлорида синдиотактических частей. Дифрактограммы изучаемых образцов практически одинаковые (рис.1, а,б,с кривые).

Это означает, что в процессе сульфуризации ПВХ структурные свойства его не изменяются. Из литературных источников известно, что кристаллы ПВХ имеют синдиотактичность высокой степени.



**Рисунок 1. Рентгенографический анализ чистого ПВХ (а), модифицированного S ПВХ (б), модифицированного CaS<sub>n</sub> ПВХ (с).**

На рисунке 1-б в области 23° наблюдается пик, относящийся к кристаллической сере, это свидетельствует об остатках несвязанной серы в составе ПВХ. На рисунке 1-с можно наблюдать в этой же области невысокий пик. Для превращения серы в сульфогруппу в составе полимера, необходимо провести реакцию в водных растворах HNO<sub>3</sub> с различными концентрациями и нагреванием.

При этом в 12 М растворе азотной кислоты значение COE будет наиболее высокой. Результаты изучения влияния температуры на процесс окисления приведены в таблице 2.

**Таблица 2.**

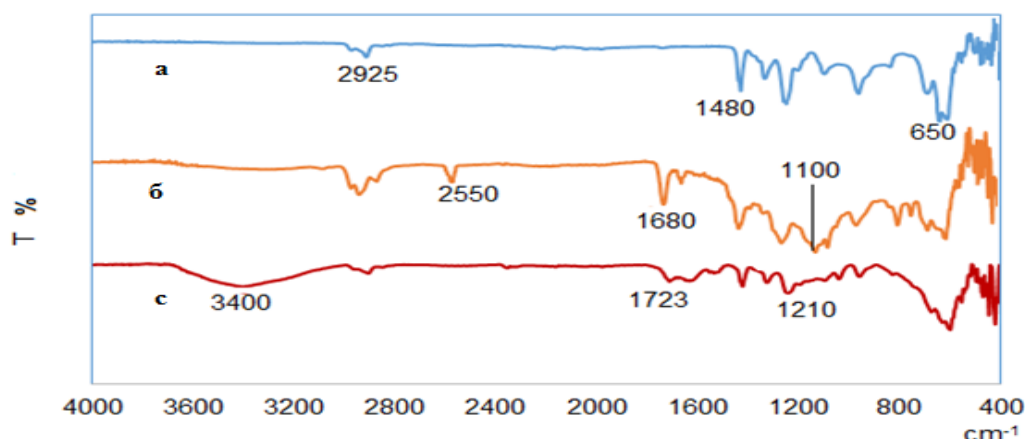
**Влияние температуры на процесс окисления серы в составе серомодифицированного ПВХ (4 часа, HNO<sub>3</sub>(конц))**

Температура К	323	333	343	353	363	373	383
COE мг-экв/г	1,2	1,4	2,9	3,3	<b>3,5</b>	<b>3,5</b>	<b>3,5</b>

В результате изучения влияния времени проведения реакции на процесс окисления было установлено, что наибольшее значение COE наблюдается при проведении реакции в течение 4 часов.

Для идентификации полученного сульфокатионита был проведён анализ ИК-спектров. Анализ ИК-спектров показал наличие сульфогрупп в составе катионита. Как видно из рисунка 2-с, в ИК-спектре в области 1723 и 1210 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы поглощения -SO<sub>3</sub>H группы, в области 1220-1080 см<sup>-1</sup> полосы валентных колебаний S=O связи, при 3400 см<sup>-1</sup> характерные для -ОН групп широкие области поглощения. В ИК-спектрах модифицированного серой полимера (рис.2-б) в области 1630-1680 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний >C=C< связей. Появление этих полос связано с дегидрохлорированием поливинилхлоридных цепей. Полоса поглощения при 1100 см<sup>-1</sup> относится к

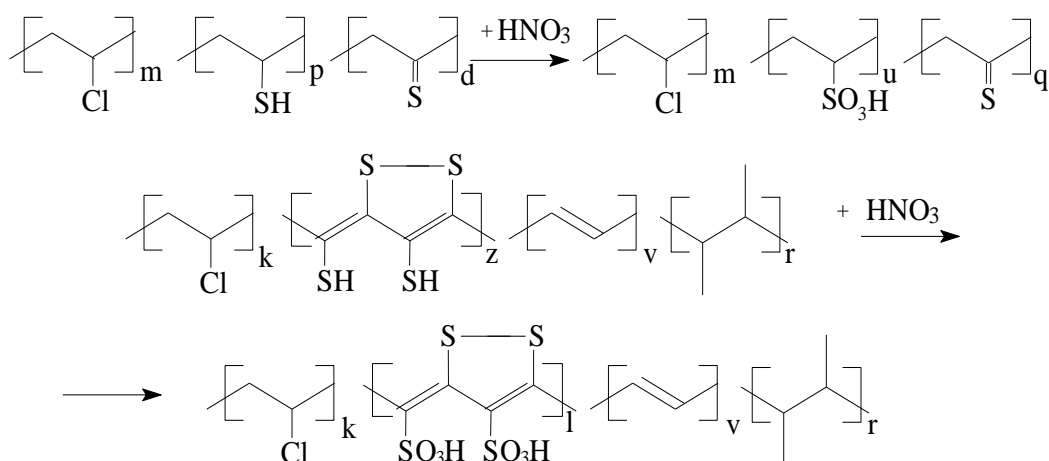
тионовой группе C=S, 2550 см<sup>-1</sup> – валентным колебаниям сульфидной группы -S-H, эти полосы после реакции окисления исчезают.



**Рисунок 2. ИК-спектры (а) ПВХ, (б) сульфурованного ПВХ и (с) сульфокатионита**

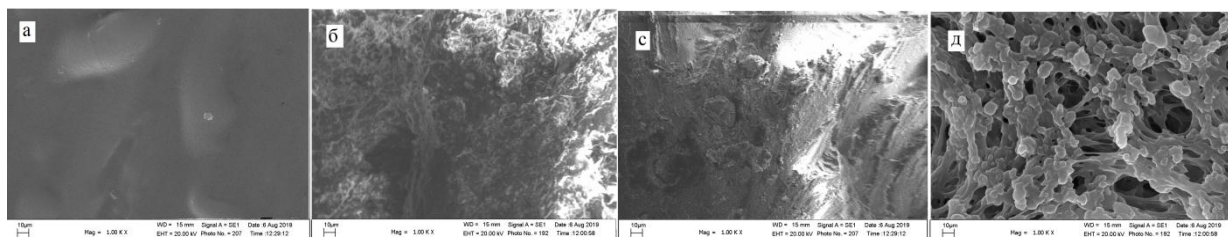
Это свидетельствует об окислении этих групп и появления сульфогрупп. В ИК-спектрах образцов (рис.2-а, б, с) при 693 и 635 см<sup>-1</sup> наблюдаются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний C-Cl связи. Для всех образцов в области 2966, 2922 и 2862 2933 см<sup>-1</sup> (рис.2-а,б,с) наблюдаются полосы поглощения деформационных колебаний C-C, C-H и CH<sub>2</sub> связей.

На основе анализа данных ИК-спектра реакцию окисления азотной кислотой серы в составе модифицированного ПВХ можно представить следующей схемой:



Морфология структуры полимера до и после модификации была изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Ниже приведены рисунки микрофотографий начального ПВХ, экстрагированного ПВХ, модифицированного порошкообразной серой ПВХ, полимера с сульфогруппой. Как видно из СЭМ микрофотографий (рис.3а) поверхность начального ПВХ однородная, без пор. Экстракция ПВХ проводится в целях удаления пластификатора (рис.3 б) и придаёт пористость гранулам полимера и даёт возможность атомам серы войти в гранулы (рис.3 с), атомы серы расположены в виде октаэдрических кристаллов, это меняет

морфологическую структуру полимера. После реакции окисления в структуре поливинилхлорида появляются сульфогруппы вместо серы (рис.3 д), на микрофотографии этого образца можно увидеть поры одинакового размера. Такая структура улучшает адсорбцию ионов металлов на поверхности сорбента. Полученный на основе ПВХ сульфокатионит сорбирует ионы металлов из растворов, СОЕ по NaOH равен 3,6 мг-экв/г.



**Рисунок 3. SEM Микрофотографии полученных соединений**

(а) ПВХ, (б) экстрагированный ПВХ, (с) модифицированный серой ПВХ, (д) – сульфокатионит на основе ПВХ содержащий  $\text{SO}_3\text{H}$  группу.

В третьей главе диссертации под названием **“Физико-химические свойства полученного сульфокатионита”** изучены результаты термического анализа полученного на основе ПВХ сульфокатионита, его химическая устойчивость, физико-химические аспекты сорбции ионов металлов на катионит.

Сорбенты, используемые в промышленности должны отвечать нескольким требованиям, таким как высокая сорбционная емкость по отношению к ионам металлов, не должны растворяться в воде, должны быть химически и механически прочными, устойчивыми к изменениям температуры, доступными и подвергаться к регенерации, соответствовать технологическим, экологическим и экономическим требованиям в процессе очистки воды. Поэтому синтез новых ионообменных ионитов, устойчивых к агрессивным физико-химическим воздействиям, является одной из актуальных проблем.

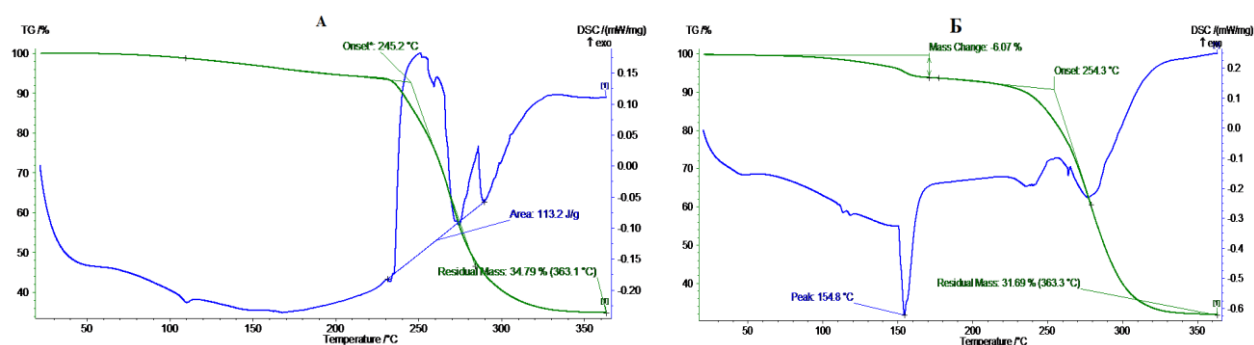
Состав и строение полученного ионита был изучен современными методами исследования. Существуют различные требования к ионитам, используемым в промышленности, наиболее важным из которых является термическая и химическая стабильность.

На рисунке 4 (а) видно, что ПВХ не изменяется до 618К (245°C) (термически стабильный), начинает быстро разлагаться после 619К (246°C) (скорость деструкции 7% /мин). При 636К (363°C) оставшаяся масса образца составляет 34,8%. Энергия деструкции (экзотермический процесс) 113,2 Дж / г.

Полученные результаты показывают наличие кристаллической структуры в образце, потеря массы в интервале температур 296-643К (23-370°C) происходит в две стадии, первая в интервале 303-333К (130-160°C), в которой потеря -6,07% массы происходит при плавлении кристаллических



систем. На следующих этапах с увеличением температуры изменение массы несколько уменьшилось, и при 527К (254<sup>0</sup>С) наблюдалось резкое снижение.



**Рисунок 4. Термический анализ (А)ПВХ и (Б) сульфокатионита.**  
TG- термогравиметрическая кривая; DSC– кривая дифференциального сканирующего колориметрического анализа.

По приведенным результатам видно, что термическая стабильность сульфокатионита выше начального ПВХ на 10<sup>0</sup>. На кривых ДСК наблюдаются эндотермические пики  $T_{\text{мак}}=427,8\text{K}$  (154,8<sup>0</sup>С) с поглощением энергии -28,13 Дж/г. По литературным данным известно, что термическая стабильность промышленного катионита КУ-2 находится в пределах 100-130<sup>0</sup>С. Полученный сульфокатионит по термической стабильности может конкурировать с катионитами, используемыми в промышленности. Было отмечено, что сульфокатионит на основе ПВХ сохраняет свой структурный состав при температурах 403-623К (130-255<sup>0</sup>С) практически без потери массы и обладает высокой термической стабильностью.

Учитывая использование промышленных ионитов в агрессивных условиях, была исследована химическая устойчивость нового сульфокатионита на основе ПВХ против сильных кислот, щелочей и окислителей. Полученный сульфокатионит сравнивали с промышленным катионитом КУ-2. Результаты сравнения показали, что устойчивость сульфокатионита к химическим реагентам высокая, после химических воздействий СОЕ катионита уменьшилось в среднем на 5-20%. Это свидетельствует о том, что полученный сульфокатионит по устойчивости к сильным химическим реагентам может конкурировать с катионитами КУ-2 зарубежного производства и может быть использован в промышленных предприятиях.

Для определения области применения сульфокатионита на основе ПВХ исследовали его сорбционные особенности. Изучали физико-химические закономерности процесса сорбции ионов металлов из растворов содержащих Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> ионы. Для выявления механизма процесса сорбции (скорость химической реакции, регулирование диффузии, перенос массы) использовали кинетические модели. В последние годы часто используются кинетические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Кинетические параметры сорбции ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> на сульфокатионит приведены в таблице 3.

Таблица 3

**Кинетические параметры и энергия активации сорбции ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на полученный сульфокатионит**

Псевдо-второго порядка						Псевдо-первого порядка			$E_a$ кДж/ моль
$C_0$ мг/л	$q_{ex}$ мг/г	$q_{cal}$ мг/г	$R^2$	$k_2$ г/мг·мин	$h$ г/мг·мин	$q_{cal}$ мг/г	$R^2$	$k_1$ мин <sup>-1</sup>	
<b><math>\text{Ca}^{2+}</math></b>									
1000	36,34	43,47	0,996	0,000900	0,8904	36,1	0,986	0,006636	51,723
2000	44,44	52,63	0,995	0,000331	0,8500	44,0	0,853	0,006607	
3000	46,36	50,00	0,986	0,000184	0,5083	46,2	0,817	0,004009	
4000	52,02	55,55	0,985	0,000172	0,3252	52,4	0,903	0,003378	
<b><math>\text{Mg}^{2+}</math></b>									
600	14,41	15,38	0,998	0,001569	0,3713	14,4	0,852	0,006125	36,661
1200	19,20	20,83	0,996	0,000844	0,3664	19,2	0,914	0,006509	
1800	27,64	32,25	0,996	0,000217	0,2256	27,6	0,919	0,007115	
2400	28,82	31,25	0,991	0,000513	0,5005	28,8	0,979	0,005809	

Кинетические исследования сорбции ионов металлов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  при различных концентрациях и температурах из искусственных растворов сульфокатионитом полученным на основе ПВХ показали, что процесс адсорбции протекает по закономерностям кинетической модели псевдо второго порядка с параметрами корреляции соответственно  $\text{Ca}^{2+}$  ( $R^2=0,985-0,996$ ) и  $\text{Mg}^{2+}$  ( $R^2=0,991-0,998$ ), которые имеют значения выше чем для модели псевдопервого порядка. Это указывает на то, что при сорбции ионов металлов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на катионит, на скорость реакции влияют вместе с концентрацией ионов металлов и концентрация сульфогрупп катионита. Энергия активации сорбции ионов металлов на сульфокатионит составил для ионов кальция 51,723 кДж/моль и ионов магния 36,661 кДж/моль соответственно, что свидетельствует о низкой энергии активации процесса сорбции ионов магния. В растворах, содержащих ионы металлов, гидратированный радиус ионов  $\text{Mg}^{2+}$  больше гидратированного радиуса ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Следовательно, в результате сильного электростатического притяжения между ионами металлов и поверхностными группами ионита ионы  $\text{Mg}^{2+}$  в мольных величинах поглощаются в ионит больше, чем ионы  $\text{Ca}^{2+}$ .

Изотермы сорбции являются важнейшим инструментом анализа равновесных процессов сорбции. Наиболее широко используемыми и удобными для представления равновесных процессов в жидких и твердых системах являются модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Для процесса сорбции ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  к сульфокатиониту на основе ПВХ изотермические постоянные рассчитывали с использованием вышеуказанных методов на основе соответствующих формул. Полученные результаты представлены в таблице 4. Значения параметров Фрейндлиха составляют  $n = 4,5$  и  $5,3$  для ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  соответственно, что свидетельствует о высоком сродстве ионов металлов к сульфокатиониту. Коэффициенты корреляции  $R^2$  равные

0,998 для  $\text{Ca}^{2+}$  и 0,997 для  $\text{Mg}^{2+}$  при расчётах по методу Ленгмюра выше, чем по методу Фрейндлиха что указывает на то, что процесс изучаемой адсорбции ионов металлов подчиняется теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

**Таблица 4.**

**Значения констант Ленгмюра и Фрейндлиха для сорбции ионов (а)  $\text{Ca}^{2+}$  и (б)  $\text{Mg}^{2+}$  в сульфокатионит на основе ПВХ**

Ионы	Константы Ленгмюра				Константы Фрейндлиха		
	$q_{\max}$	$K_L$	$R_L$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
Ca(II)	55,5	0,00085	0,225	0,997	5,68	11,72	0,982
Mg(II)	38,5	0,00074	0,359	0,972	2,44	1,18	0,968

Определены изменения термодинамических функций в процессах сорбции ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  из растворов в сульфокатионит, полученный на основе ПВХ, в интервале температур от 293 до 313К. Для этого из графика зависимости  $\ln K$  от  $1/T$  для процесса сорбции в растворе, рассчитывали значения  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  (таб. 5).

**Таблица 5.**

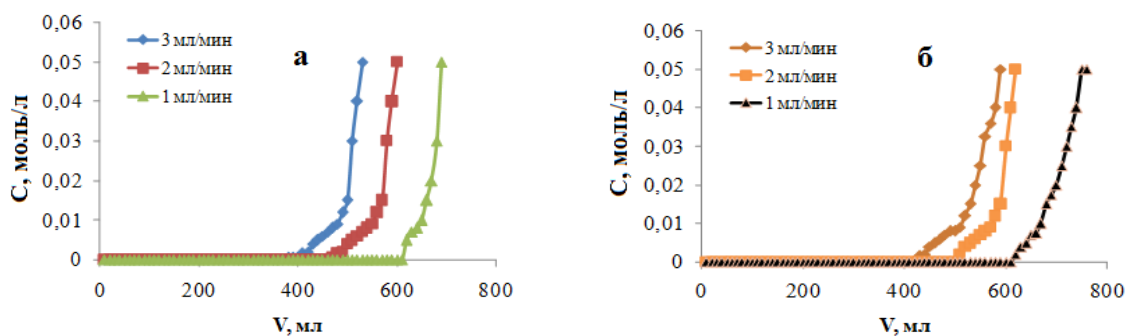
**Изменение термодинамических параметров**

Ионы металлов	$\Delta H^0$ (кЖ/моль)	$\Delta S^0$ (Ж/моль·К)	$\Delta G^0$ (кЖ/моль)		
			293 К	303 К	313 К
$\text{Ca}^{2+}$	8,44	52,72	-6,99	-7,52	-8,05
$\text{Mg}^{2+}$	3,01	37,84	-8,06	-8,44	-8,82

Как видно из таблицы 5, значение  $q_{\max}$  рассчитанное на основе константы равновесия Ленгмюра при температурах 293, 303 и 313К повышается. Так как  $\Delta H^0$  имеет положительное значение, процесс адсорбции носит эндотермический характер. Положительное значение изменения энтропии системы свидетельствует о протекании реакции ионного обмена между ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  раствора и ионом  $\text{Na}^+$  на поверхности сорбента. Уменьшение свободной энергии указывает на то, что сорбция ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в сульфокатионит является самопроизвольной.

С целью выяснения возможности использования полученного сульфокатионита в промышленных условиях проведено исследование сорбции – десорбции ионов металлов в динамических условиях.

Для изучения динамической обменной ёмкости и процесса десорбции, полученный гранулированный сульфокатионит с СОЕ 3,54 мг-экв/г помещали в колонку и пропускали растворы, содержащие различные концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , до тех пор, пока концентрация пропущенного через колонку с сорбентом раствора, не стала равной начальной концентрации, т.е. до степени насыщения катионита. Растворы, содержащие исследуемые ионы металлов, пропускали через колонку со скоростью 1, 2, 3 мл/мин методом обратного потока.



**Рисунок 5. Зависимость изменения концентрации ионов (а)  $\text{Ca}^{2+}$  и (б)  $\text{Mg}^{2+}$  в пропущенном через сульфокатионит растворе от объёма раствора.**

Концентрацию раствора, выходящую из колонки измеряли комплексонометрическим методом. На рисунке 5 приведена зависимость концентрации ионов металлов в растворе, выходящей из колонки от объёма пропускаемого через колонку раствора. Как видно из рисунка 5, со снижением скорости пропускания раствора через колонку, сорбция ионов металлов на сульфокатионит повышается. Это объясняется усилением ионного обмена между функциональными группами сульфокатионита и ионами металлов в растворе солей из-за большего контактного времени. После десорбции поглощённых ионов из сульфокатионита, в динамических условиях изучена повторная сорбция ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

При повторной сорбции ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на сульфокатионит, ДОО сульфокатионита после регенерации соляной кислотой не изменился. Этот и другие физико-химические параметры сульфокатионита соответствует требованиям ГОСТ 20298-74, предъявляемым к ионитам. Поэтому данный ионит может быть рекомендован для использования в процессах очистки сточных и технологических вод промышленных предприятиях, наряду с импортными ионитами.

Извлечение токсических и вредных для живого организма ионов металлов с помощью таких ионитов считается актуальной проблемой и потребность нашей Республики в таких ионитах очень высокая. Имея это ввиду, изучали процесс сорбции ионов меди, железа, хрома на сульфокатионит на основе ПВХ. На основе полученных данных определены особенности сорбции переходных металлов. Полученный на основе ПВХ сульфокатионит использовали для очистки сточных вод от ионов металлов в отделе охраны окружающей среды АО «МАХАМ-ЧИРЧИК». Основные катионы, подлежащие очистке в сточных водах, перечислены в таблице 6.

**Таблица 6**

**Уменьшение количества ионов металлов в сточных водах сорбцией сульфокатионитом на основе ПВХ**

Существующие ионы	Cu	Fe	Cr	$\text{NH}_3$
Начальное количество, мг/дм <sup>3</sup>	2044	20	75	21395
Количество после сорбции, мг/дм <sup>3</sup>	314,2	1,69	15,75	426,4

Для очистки сточной воды от ионов металлов полученным сульфокатионитом была установлена адсорбционная мини установка с колонкой. В колонку помещали ионит и пропускали сточную воду. Скорость потока входящей и выходящей воды контролировали. Процесс адсорбции контролировали сравнением количества ионов во входящем и выходящем потоке воды.

По результатам исследования установки с помощью ионита для очистки сточных вод от ионов металлов специалисты ОАО «МАХАМ-ЧИРЧИК» обеспечили соответствие её нормативным параметрам. Внедрение вышеупомянутого устройства позволило очистить сточные воды промышленных предприятий от различных ионов и принесло экономические выгоды.

В четвертая глава диссертации, под названием «**Синтез и методы исследования свойств катионитов**», приведены характеристики использованных реактивов, методы и способы проведения химических превращений полимеров.

## **ВЫВОДЫ**

1. Исследованием влияния различных факторов на кинетику процесса химического превращения пластиката поливинилхлорида в присутствии порошкообразной серы и полисульфида кальция были найдены оптимальные условия получения осернённого полимера и физико-химическими методами установлено наличие в составе полимера сульфидных, гидросульфидных и дисульфидных групп, что дало возможность получить катионит с сульфогруппами.

2. Исследованием физико-химических особенностей процесса окисления серосодержащего поливинилхлорида, показана возможность создания нового сульфокатионита, определены оптимальные условия его получения; идентификацией полученного полимера физико-химическими методами доказано образование в цепи поливинилхлорида сульфогрупп с ионообменными свойствами. Эти исследования позволили разработать технические условия стандарта организации для сульфокатионита.

3. Изучены физико-химические свойства гранулированного сульфокатионита, полученного на основе пластиката поливинилхлорида, определена его химическая и термическая устойчивости. Анализ сканирующих электронных микрофотографий полученного ионита позволил подтвердить наличие пористой структуры облегчающей протекание сорбционных процессов

4. Исследована кинетика поглощения ионов кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) и магния ( $\text{Mg}^{2+}$ ) сульфокатионитом, рассчитаны кинетические параметры и энергия активации процесса сорбции. Полученные результаты показали, что исследуемый процесс следует законам реакций псевдо-второго порядка. Кинетический анализ показывает, что в растворах ионов металлов ионы

магния поглощаются ионитом в большей степени, чем ионы кальция, из-за различия радиуса их гидратированных ионов.

5. Путем исследования состояния сорбционного равновесия и термодинамики адсорбции ионов металлов установлено, процесс подчиняется теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, а изменение термодинамических параметров процесса сорбции: свободной энергии ( $\Delta G$ ), энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) указывает на то, что ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  поглощаются сульфокатионитом с помощью реакций ионного обмена.

6. Исследование сульфокатионита на основе поливинилхлорида в динамических условиях для смягчения сточных вод показало, что его сорбционные свойства после нескольких процессов сорбции-десорбции оставались неизменными, следовательно его можно рекомендовать для многократного использования при умягчения и очистки природной воды на промышленных предприятиях.

7. На основе сульфокатионита разработано и рекомендовано к промышленному внедрению мобильное устройство, позволяющее очищать сточные воды, образующиеся в технологических процессах ОАО «МАКСАМ-ЧИРЧИК» от ионов переходных металлов.

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

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**DJURAEV MUROD**

**PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF THE NEW ION  
EXCHANGERS THE BASIS OF PLASTIC POLYVINYLCHLORIDE**

**02.00.04 - Physical chemistry  
02.00.06 - High molecular compounds**

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

**Tashkent – 2020**

The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number of B2018.4.PhD/K.146

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

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

**Scientific supervisors:**

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

**Bekchanov Davron**  
Doctor of Chemical Sciences

**Official opponents:**

**Rafikov Adkham**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**Trobov Khamza**  
Doctor of Chemical Sciences

**Leading organization:**

Institute of General and Inorganic Chemistry

The defense of the dissertation will take place on « 18 » November 2020 in « 10<sup>00</sup> » at the meeting of Scientifically counsel DSc 03/30.12.2019. K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, Universitital street, 4. Phone: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under № 85 (Address: 100174, Universitital street, 4. Tashkent, Administrative Building of the National University ty of Uzbekistan, tel.: (99871) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on « 7 » 11 2020 year Protocol at the register № 10 dated « 7 » 11 2020 year



**Kh. Sharipov**  
Chairman of once-only Scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences doctor of chemical sciences, professor

**D.Gafurova**  
Scientific secretary of once-only Scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences doctor of chemical sciences, dotsent

**A.Kholiqov**  
Deputy Chairman of Scientific seminar Council for awarding the scientific degrees, Doctor of Chemical Science, Professor



## INTRODUCTION (abstract of (PhD) thesis)

**The aim of the research** is to study the physicochemical properties of the process and properties of new sulfo cation exchanger on the basis of polyvinyl chloride.

**The object of study** was polyvinyl chloride, sulfur, calcium polysulfide, sodium sulfide, sulfo cation exchanger, metallic salts.

**The scientific novelty of the research is as follows:** the kinetic parameters of modification of granulated plastic polyvinyl chloride in the presence of sulfur and calcium polysulfide were determined for the first time and optimal conditions were found;

as a result of kinetic studies of the oxidation of sulfide groups of a sulfur-containing polymer material to a sulfo group, optimal conditions for obtaining sulfo cation exchanger were determined;

the study of the physicochemical properties of the obtained sulfo cation exchanger revealed high sorption properties, thermal and mechanical stability, as well as proved that these properties are close to the cation exchanger KU-2-8, which is produced and used on an industrial scale;

the kinetic and thermodynamic parameters of absorption of calcium (II), magnesium (II) and copper (II) ions to sulfo cation exchangers were determined.

**Implementation of research results.** Based on the scientific results of the study of the physicochemical properties of a new sulfo cation exchanger based on polyvinyl chloride plasticate:

the method of purification of technological solutions was introduced into the practice of JSC "MAXAM-CHIRCHIK" (reference of JSC "MAXAM-CHIRCHIK" dated February 13, 2020, No.19-15/09A). As a result, this allowed the development of a mini-device that separates metallic ions from wastewater;

it was introduced into the practice of JSC "MAXAM-CHIRCHIK" for wastewater treatment (reference of JSC "MAXAM-CHIRCHIK" dated February 13, 2020, No.19-15/09A). As a result, it was possible to reduce the content of intermediate metal copper (II), iron (III), nickel (II) and chromium (III) ions in wastewater by up to 10%;

the sulfo cation exchanger was used in the purification of substances used in the innovative project IOT-2017-7-4 on the topic "Filter element for purification of methyldiethanolamine from sorbent-based thermally stable salts, used in the purification of gases" to reduce the amount of contaminant thermally stable salts formed during the use of methyldiethanolamine used in the purification of gases (Reference of the Ministry of Higher and Secondary Special Education of the Republic of Uzbekistan No. 89-03-2585 dated July 17, 2020). As a result, this allowed methyldiethanolamine to be purified and reused.

**The structure and scope of the dissertation.** This (PhD) dissertation consists of an introduction, four chapters, conclusion, list of sources used and appendices. The volume of the dissertation is 120 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I бўлим (I часть; Ipart)**

1. Жураев М.М., Бекчанов Д.Ж., Сагдиев Н.Ж., Мухамедиев М.Г. Кинетика и термодинамика процесса сорбции органических кислот сорбентом на основе поливинилхлорида. // Журнал «Universum: Химия и биология» 2017. №10, с. 40. (02.00.00, №4).

2. Жураев М.М., Хушвактов С.Ю., Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г. Сорбция ионов кальция (II) и магния (II) сульфокатионитом на основе пластиката поливинилхлорида. // Журнал Композиционные материалы 2018. №3, с-34-36. (02.00.00, №4)

3. Жураев М.М., Хушвактов С.Х., Сагдиев Н.Ж., Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г. Сорбция ионов меди (II) и никеля (II) на азот- и серосодержащем полиамфолита // Журнал «Universum: Химия и биология» 2019. № 11, с. 65. (02.00.00, №4)

4. Жураев М. М., Юлдашева С. Х. Бекчанов Д. Ж., Мухамедиев М. Г. Физико - химические свойства нового сульфокатионита, полученного на основе пластиката поливинилхлорида. // Узбекский химический журнал, 2020, №2, с. 62-71. (02.00.00, №6)

5. Jurayev M., Khushvaktov S., Botirov S., Bekchanov D., Mukhamediev M.G. Kinetics of Sorption of Ca(II) and Mg (II) Ions from Solutions To a New Sulphocathionite // International Journal of Advanced Science and Technology 2020, Vol. 29, No. 7, pp. 3395-3401. (Scopus, IF=0.41)

6. Жўраев М., Хушвактов С., Бекчанов Д., Мухамедиев М., Поливинилхлорид асосидаги азот ва олтингугурт тутган поликомплексонга кобальт (II) ва хром (III) ионларининг сорбцияси // ФарДУ илмий хабарлари. 2020. № 3.6-13 б. (02.00.00, №9)

**II бўлим (II часть; IIpart)**

7. Jurayev M.M., Ismoilova H. M., Bekchanov D.J., Rajabov E.B. Polyphynylchloride was modified by polyethylene polyamine, and the ionitis in static conditions of copper (II), nickel (II) and cobalt (II) ions their sorption features // Journal Actual problems of modern science, education and training in the region 2018-IV. p. 91-95.

8. Jurayev M., Khushvaktov S., Bekchanov D., Mukhamediev M.G. New cation exchange resins based on polyvinylchloride. // Bucketed Karaganda state university institute of polymer materials and technology international science technology center. PROCEEDINGS of the VIII international symposium on specialty polymers. Karaganda 2019. pp. 64.

9. Jurayev M., Khushvaktov S., Maksumov M., Bekchanov D., Mukhamediev M.G. Sorption of copper and nickel ions on a ion exchanger sulfo and amino containg poliampholite on the base of polyvinylchloride // 18<sup>th</sup>Iupac international

symposium on macromolecular metal complexes Moscow - Tver - Myshkin - Uglich– Moscow 2019. 10 - 13, p73.

10. Жураев М.М., Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г. Получение азот и фосфорсодержащего полиамфолита на основе поливинилхлорида // Российский фонд фундаментальных исследований Сборник тезисов. МГУ имени М.В. Ломоносова 2017. ст. 76.

11. Жураев М.М., Кутлимуратов Н.М., Бекчанов Д. Ж., Мухамедиев М. Г. Сорбция и десорбция ионов никеля (II) и меди(II) в динамических условиях полиамфолитом ППЭ-1-Р. // Янги композицион ва нанокоспозицион материаллар: тузилиши, хусусияти ва қўлланиши. Республика илмий-техникавий анжумани материаллари. Фан ва тараққиёт. Тошкент. 2018. С. 100.

12. Жўраев М.М., Бекчанов Д. Ж. Пластикат поливинилхлорид асосида олинган ионитга статик шароитда Са(II) ионларининг сорбцияси // Ёш олимлар тадқиқотларида инновацион ғоялар ва технологияларнинг ўрни илмий-амалий анжумани материаллари ЎзМУ. Тошкент. 2018. 162 б.

13. Жўраев М.М., Хушвақтов С., Қутлимуратов Н.М., Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г. Пластикат поливинилхлорид асосидаги янги сульфокатионитга статик шароитда Mg(II) ионларининг сорбцияси // Янги композицион ва нанокоспозицион материаллар: тузилиши, хусусияти ва қўлланиши. Республика илмий-техникавий анжумани материаллари. Фан ва тараққиёт. Тошкент 2018 й. 92-б.

14. Жўраев М.М., Хушвақтов С.Ю., Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев. М.Г., Худойбердиев Т.А. Пластикат поливинилхлорид асосида олинган янги сульфокатионитнинг физик-кимёвий хоссалари // XXI–аср аналитик кимёси: муаммолари ва ривожланиш истиқболлари Республика илмий-амалий анжумани материаллари ЎзМУ. Тошкент 2018. 119-бет.

15. Жўраев М.М., С.Ю.Хушвақтов, Т.А.Худойбердиев Д.Ж.Бекчанов М.Г.Мухамедиев. Пластикат поливинилхлорид асосидаги янги сульфокатионитга статик шароитда Са(II) ва Mg(II) ионларининг сорбцияси // XXI–аср аналитик кимёси: муаммолари ва ривожланиш истиқболлари Республика илмий-амалий анжумани материаллари ЎзМУ. Тошкент 2018. 122-бет.

16. Жўраев М.М., Жўраев М.М., Хушвақтов С.Ю., Ботиров С.Х., Бекчанов Д.Ж. Статик шароитда Са<sup>2+</sup> ва Mg<sup>2+</sup> ионларининг поливинилхлорид асосидаги янги сульфокатионитга собция кинетикаси // Республика илмий-амалий анжумани материаллари. Қарши. 2019. 361-бет.

17. Жўраев М.М., Хушвақтов С., Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г. Пластикат поливинилхлорид асосидаги янги поликомплексонга мис ва никел ионларининг сорбцияси//. «Умидли кимёгарлар-2019» XXV - илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. Тошкент. –ТКТИ, 2019. 121-122. б.

18. Жўраев М.М., Хушвақтов С., Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г. Пластикат поливинилхлорид асосида олинган азот ва олтингугурт тутган

полиамфолитнинг физик-кимёвий хоссалари // ЎзР ФА ПКФИ қошидаги “Юқоримолекуляр бирикмалар” муаммовий кенгаши. Тошкент. 2019. 11-12 бет.

19. Жўраев М.М., Хушвақтов С., Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г. Поливинилхлорид асосида олинган сульфокатионитга кальций ионларининг ютилиш кинетикаси ЎзР ФА ПКФИ қошидаги “Юқоримолекуляр бирикмалар” муаммовий кенгаши. Тошкент. 2019. 127-128 бет.

20. Жўраев М., Хушвақтов С., Ботиров С., Демитова Ф., Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г. Статик шароитда  $\text{Ca}^{2+}$  ионларининг поливинилхлорид пластикати асосидаги янги сульфокатионитга собция кинетикаси // “Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари” мавзусидаги илмий-амалий конференцияси. Тошкент 2020. 9-б.

21. Жураев М.М, Хушвақтов С.Ю, Хонова А.Р, Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г. Поливинилхлорид асосидаги амина ва сульфогуруҳ тутган поликомплексонга кобальт (II) ва хром (III) ионларининг сорбция изотермаси // “Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари” мавзусидаги илмий-амалий конференцияси. Тошкент 2020. 22-б.

22. Жўраев М.М., Ботиров С.Ҳ., Машарипов В. А., Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г. Статик шароитда Mg (II) ионларининг поливинилхлорид пластикати асосидаги янги сульфокатионитга собция кинетикаси.// “Ўзбекистонда кимё фанининг ривожланиши ва истиқболлари” мавзусидаги илмий-амалий анжумани Тошкент 2020. 11-б.

23. Жураев М.М, Хушвақтов С.Ю, Хонова А.Р, Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г. Суюний эритмалардан хром(III) ионининг поливинилхлорид асосидаги янги поликомплексонга сорбцияси. // «Нефт-газ саноатида инновациялар, замонавий энергетика ва унинг муаммолари» халқаро конференция материаллари Ташкент-2020. 221-б.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журналида таҳрирдан ўтказилди  
(6.11.2020 йил).

Бичими: 84x60 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. «Times New Roman» гарнитураси.  
Рақамли босма усулда босилди.  
Шартли босма табағи: 3. Адади 100. Буюртма № 238.

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