ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.T.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ ИНСТИТУТИ ДУК

ЭШҚУРБОНОВ ФУРҚАТ БОЗОРОВИЧ

ЯНГИ САМАРАЛИ КОМПЛЕКС ХОСИЛ ҚИЛУВЧИ ИОНИТЛАР СИНТЕЗИ ВА ТАДҚИҚОТИ

02.00.14 – Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент - 2017

Кимё фанлари бўйича фалсафа (PhD) доктори диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам

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

Эшқурбонов Фурқат Бозорович	
Янги самарали комплекс хосил қилувчи	
ионитлар синтези ва тадқиқоти	3
Эшкурбонов Фуркат Бозорович	
Синтез и исследование новых	
эффективных комплексообразующих ионитов	21
Eshkurbanov Furkat Bozorovich	
Synthesis and research of new efficient	
complexing ionites	39
Эълон қилинган ишлар рўйхати	
Список опубликованных работ	
List of published works	42

ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.T.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ ТАДҚИҚОТ ИНСТИТУТИ ДУК

ЭШКУРБОНОВ ФУРКАТ БОЗОРОВИЧ

ЯНГИ САМАРАЛИ КОМПЛЕКС ХОСИЛ ҚИЛУВЧИ ИОНИТЛАР СИНТЕЗИ ВА ТАДҚИҚОТИ

02.00.14 – Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2017

Диссертация Термиз давлат университети ва Тошкент кимё-технология илмий тадқиқот институтида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) веб-сахифада www.tkti.uz манзилига ҳамда «ZiyoNET» ахборот-таълим портали www.ziyonet.uz манзилига жойлаштирилган.

Илмий рахбар: Тўраев Хайит Худайназарович кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Рафиков Адхам Салимович кимё фанлари доктори, профессор

Қодиров Тўлкин Жумаевич техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот: Ўзбекистон Миллий Университети

Диссертация химояси Тошкент кимё-технология институти хузуридаги	
DSc.27.06.2017.T.04.01 рақамли Илмий кенгашнинг «»2017 йил соат даги	1
мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: Манзил: 100011, Тошкент шахар Шайхонтохур тумани,	
А.Навоий кўч. 32. Тел.: (99871)244-79-20, факс: (99871)244-79-17, e-mail: tkti_info@edu.uz.	
Тошкент кимё-технология институти Маъмурий биноси, 2-қават, анжуманлар зали.).	
Диссертация билан Тошкент кимё-технология институтининг Ахборот-ресурс маркази, танишиш мумкин (рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: (100011, Тошкент шахар Шайхонтохур тумани, А.Навоий кўч. 32. Тел.: (99871)244- 79-20).	ца
Диссертация автореферати 2017 йил «» тарқатилди.	
(2017 йил «»даги рақамли реестр баённомаси).	

С.М. Туробжонов

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

А.С. Ибодуллаев

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

Г. Рахмонбердиев

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

4

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жахон микёсида синтетик ионитларни ишлаб чикариш ўтган ўн йилга нисбатан икки баробар ортган. Ишлаб чикариладиган ионитлар хажми бўйича МДХ давлатлари

жахонда иккинчи ўринда туради ва бу ионитларнинг 65 фоизи гидрометаллургия ажратишда. корхоналарида металларни концентрлаш ва хўжалигининг турли сохаларида қўлланиладиган тозаланган хамда тузсизлантирилган сув олишда, сувни тозалаш мақсадида ишлатилади. чиқариладиган ИЭС, АЭС Шунингдек, ишлаб ионитлар чикиндиларини тозалашда 15%, кимёвий технологияларда 9%, озик-овкат ва фармацевтика саноатида 6% ва бошка сохаларда колган кисми кўлланилади¹. Ионитлар металларни турли мухитга эга бўлган индивидуал ва аралаш эритмалардан танловчан сорбциялаб, самарали ажратиб олиш имконини беради. Шу сабабли, кўпгина илмий ишлар янги ионитлар синтези, физик кимёвий хоссаларининг тадкикоти уларни сорбция жараёнларида қўллаш ва технологияларини яратишга йўналтирилган.

Республикамизда мустақилликка эришилгандан буён кимё саноатида янги турдаги махсулотларни ишлаб чиқаришни ривожлантириш йўналишидаги илмий изланишларни юқори даражада ташкил этиш ва маҳаллий бозорни импорт ўрнини боса оладиган кимёвий реагентлар билан таъминлаш борасида кенг қамровли чора-тадбирлар амалга оширилиб, муайян натижаларга эришилди. Бу борада маҳаллий хом ашёлар асосида синтез қилинган, таркибида олтингугурт, азот, кислород ва фосфор донор атомларини сақлаган, қимматбаҳо металлар ионларини эритмалардан самарали сорбцияловчи, термик ва кимёвий барқарор, механик мустаҳкам, комплекс ҳосил қилувчи ионитлар тадқиқотига қаратилган илмий ишларни алоҳида таъкидлаш мумкин.

Бугунги кунда жахонда ионитларнинг янги турларини синтез қилиш, металлар ионларига нисбатан сорбцион хусусиятларини аниқлаш ва улар ёрдамида эритмалар таркибидан қимматбаҳо металл ионларини ажратиб олиш технологиясини яратиш долзарб вазифалардан ҳисобланади. Комплекс ҳосил қилувчи ионитларни яратиш бўйича тадқиқотларни амалга оширишда маҳаллий хом-ашёлар асосида таркибида олтингугурт, азот, кислород ва фосфор донор атомларини сақлаган, эритмада турли металлар ионлари билан комплекс ҳосил қилиш хусусиятига эга бўлган ионитлар синтез қилиш, улар ёрдамида нодир ва рангли металлар ионларини самарали концентрлаш ва ажратиш усулларини ишлаб чиқиш долзарб муаммолардан ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ 1442-сон «2011-2015 йилларда Ўзбекистон Республикаси саноатини ривожлантиришнинг устувор йўналишлари тўғрисидаги» ва 2009 йил 11 мартидаги ПҚ-1071-сон «Кимё саноати корхоналари курилишини жадаллаштириш ва янги турдаги кимё махсулотлари ишлаб чиқаришни ўзлаштириш бўйича чора-тадбирлар дастури» тўғрисидаги қарорлари хамда

мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-хуқуқий хужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва

^{- 1} Лейкин Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов. - М.: Изд. Бином. Серия:1. - 2014. - C.10-16.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Ионитлар синтези ва уларнинг технологиясини ўрганиш бўйича А.Б. Пашков, И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская, А.С. Тевлина, А.Б. Даванков, В.М. Лауфер, Ф.Т. Шостак, И.Ф. Самборский, Е.Е. Ергожин, К.М. Салдадзе, И.Л. Хмельницкая, С.А. Маранджев, Е.И. Люстгартен, В.Д. Копылова, А.А. Ваишейдт, А.А. Васильев, Н.Н. Кузнецова, R.Р. Kusy, G. Martines, I.S. Ahamed, S. Aoki, F.A.Long, М.А. Асқаров, А.Т. Джалилов, Х.Т. Шарипов, У.Н. Мусаев, С.С. Зайнутдинов, З.А. Таджиходжаев, Х.Х. Тураев ва бошқалар илмий тадқиқот ишлари олиб боришган.

Ионитлар синтез қилиш технологияси ривожланишидаги асосий илмий йўналишлар эритмалар таркибидан металл ионларини самарали ажратиш хусусиятига эга бўлган, тиокарбамид, карбамид тиосемикарбазид, тиофосфатлар, меламин, госсипол смоласи, формалин, эпихлоргидрин ва полиакрилонитрил толаси асосида ионитлар синтез қилишга асосланган. Бундан ташқари, мавжуд ионитларга янги функционал гуруҳли мономерлар киритиш орқали ҳам янги комплекс ҳосил қилувчи ионитлар синтез қилиш бўйича илмий тадқиқотлар амалга оширилган.

Шу билан бирга қимматбаҳо металлар учун самарали ионитлар синтез қилишда асосий эътибор импорт ўрнини босувчи махаллий хом-ашёлардан фойдаланиб, таркибида азот, олтингугурт, кислород ва фосфор бўлган мономерлар асосида ионитлар синтез қилиш, уларнинг таркиби, тузилиши, хоссалари, олиш технологияси ва ушбу ионитлар ёрдамида турли металлар ионларини самарали ажратишни тадқиқ қилишга қаратилган. Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим ёки илмий тадкикот муассасасининг илмий-тадкикот ишлари режалари билан боғликлиги. Диссертация тадқиқоти Термиз давлат университети илмий тадқиқот ишлари режасининг ИДК-№ 6 «Хонжиза полиметалл кони рудалари таркибидаги мис ва кумуш металларини концентрлаш ва ажратиб олиш технологиясини яратиш» (2008-2010 йй.), № A13-054+(КА9-003) «Замонавий ядро-физикавий методлар ёрдамида гидрометаллургия корхоналари чикинди эритмалари таркибидаги нодир металларни концентрлаш ва ажратиш» (2012- 2014 йй.), ОТ-Ф3-081 «Таркибида кислород, олтингугурт ва фосфор бўлган экстрагентлар синтези ва уларнинг нодир металлар билан координацион бирикмалари» (2007-2011 йй.) ва № Ф-7-28 «Тўртламчи азот ва фосфор бирикмалари асосида бинар экстрагентлар синтези ва уларнинг нодир металлар билан координацион бирикмалари» (2012-2016 йй.) мавзуларидаги амалий, фундаментал ва инновацион лойихалар доирасида бажарилган. Тадкикотнинг максади: юкори самарали комплекс хосил қилувчи полифункционал ионитларни синтез қилиш ва уларни қўллаб индивидуал

6

хамда аралаш эритмалардан нодир ва рангли металлар ионларининг сорбция жараёнига татбик этишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

таркибида олтингугурт, азот, кислород ва фосфор сақлаган функционал гуруҳларга эга, янги, юқори самарали комплекс ҳосил қилувчи полифункционал

ионитлар олиш усулларини ишлаб чикиш, синтез усулларининг макбул шароитини аниклаш;

синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи ионитларнинг таркиби ва физик кимёвий хоссаларини аниқлаш;

таркибида олтингугурт, азот, кислород ва фосфор бўлган комплекс хосил килувчи ионитлар ва уларнинг нодир ва рангли металл ионлари билан хосил килган комплекс бирикмаларининг тузилишини аниклаш;

кумушни технологик эритмалардан ажратиш давомийлигини аниклаш; самарали сорбция усулини ишлаб чикиш максадида мис, никель ва кобальт ионларининг ионитлар билан комплекс хосил килиш шароитларини тадкик этиш;

ўрганилган металл ионларининг сорбция ва десорбция жараёнларининг физик-кимёвий қонуниятларини тадқиқ этиш, металл ионларининг комплекс хосил қилувчи ионитларда сорбция шароити ва катталикларини, сорбция механизмини аниқлаш, сорбцияланиш қаторини тузиш;

диглицидилкарбамид, диглицидилтиокарбамид, диметилолкарбамид ва диметилолтиокарбамидлардан таркибида олтингугурт, азот, кислород хамда фосфор бўлган комплекс хосил қилувчи ионитлар олиш технологиясини ишлаб чикиш.

Тадкикотнинг объекти эпихлоргидрин, формальдегид, карбамид, тиокарбамид, ПЭПА, меламин, ГИПАН, ортофосфат кислота, улар асосидаги янги комплекс хосил қилувчи ионитлар, рангли ва нодир металлар ионларини тутувчи сувли эритмалар.

Тадкикотнинг предмети - комплекс хосил қилувчи ионитлар ва уларнинг рангли ва нодир металл ионлари билан хосил қилган комплекс бирикмалари. Тадкикотнинг усуллари. Синтез қилинган ионитларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганишда ИК-спектроскопия, дифференциал-термик, атом адсорбцион спектроскопия, потенциометрия, фотоколориметрия, трилонометрия, алкалометрия ва элемент таҳлиллари усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат: эпих поргилрин-карбамил (тиокарбамил) хамда формалин-к

эпихлоргидрин-карбамид (тиокарбамид) ҳамда формалин-карбамид (тиокарбамид) асосидаги маҳсулотларнинг полиэтиленполиамин, меламин, ГИПАН, ортофосфат кислота билан реакцияси натижасида таркибида олтингугурт, азот, кислород ва фосфор донор атомлари сақлаган комплекс ҳосил қилувчи полифункционал, термокимёвий барқарор, танловчан ионитлар яратилган;

диметилолкарбамид ва диметилолтиокарбамиднинг ГИПАН ва ортофосфат кислота билан ўзаро реакцияси натижасида махаллий хомашёлар асосида янги,

7

самарали ва арзон комплекс хосил қилувчи полифункционал ионитлар синтез қилинган;

синтез жараёнини кинетик тадқиқ қилиш орқали реакциянинг тезлик константаси, активланиш энергияси, олинган ионитлар физикавий ва кимёвий хоссаларининг хароратга, бошланғич моддалар концентрацияси ва бошқа

омилларга боғлиқлиги аниқланган;

бошланғич моддалар кимёвий таркиби ва физик-кимёвий хоссаларининг импорт ўрнини босувчи, комплекс хосил қилувчи ионитлар асосий кимёвий ва физик-кимёвий хоссаларига (кумуш, кобальт, рух, никель, мис, қўрғошин металлари сорбцияси, сорбцион сиғими, функционал гурухларнинг диссоциаланиш даражаси) боғлиқлиги исботланган;

диметилолкарбамид (диметилолтиокарбамид) ва диглицидилкарбамид (диглицидилтиокарбамид) асосида комплекс хосил килувчи ионитлар олиш технологияси ишлаб чикилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари: диглицидил(тио) карбамид ва диметилол(тио) карбамидни ПЭПА, меламин, ГИПАН ва ортофосфат кислота билан ўзаро реакциялари натижасида таркибида азот, олтингугурт, кислород ва фосфор бўлган комплекс хосил қилувчи ионитлар олиш усули яратилган;

диглицидил(тио)карбамид ва диметилол(тио)карбамид асосида ионитлар олиш технологияси ишлаб чикилган ва ишлаб чикариш корхоналарда окава сувларни тозалаш, металлургия саноатида металл ионларини сорбциялаш технологияси такомиллаштирилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Синтез қилинган бирикмаларнинг тузилиши ва таркиби замонавий физик- кимёвий усуллардан фойдаланилганлиги ва олинган натижаларнинг ишлаб чиқариш амалиётига мослиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий ахамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти диглицидил(тио)карбамид, диметилол-(тио)карбамид, меламин, полиэтиленполиамин, ГИПАН ва ортофосфат кислоталари иштирокида янги комплекс ҳосил қилувчи ионитлар олиш усуллари, синтезнинг оптимал шароитларини таклиф этиш ҳамда комплекс ҳосил қилувчи ионитларнинг сорбцион фаоллигини оширишни аниқлаш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти сорбцион қобилияти юқори бўлган синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи ионитлар республикамиз гидрометаллургия корхоналари чиқинди эритмалари таркибидаги жуда кам миқдордаги нодир ва рангли металларни ажратиб олиш ҳамда саноат оқава сувларини тозалаш муаммоларини ҳал қилишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши:

8

Комплекс хосил қилувчи ионитларни синтез қилиш технологияси ва қулланилиши буйича олинган илмий натижалар асосида:

синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи ионитлар «Ўзкимёсаноат» АЖ га қарашли корхоналар оқава сувларини тозалаш, уни юмшатишга жорий этилган («Ўзкимёсаноат» АЖнинг 2016 йил 4 ноябрдаги 05-3583/М-сон маълумотномаси). Натижада, синтез қилинган янги комплекс ҳосил қилувчи

ионитларни қўллаб, ишлаб чиқилган нодир ва рангли металларни ажратиш усули гидрометаллургия саноати чиқинди сувлари таркибидаги қимматбаҳо металл ионларини концентрлаш ва ажратиб олишда тавсия этиш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 4

та халқаро ва 5 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадкикот натижаларининг эълон килинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 19 та илмий иш, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 4 та макола, улардан 3 таси Республика ва 1 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби: кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий ахамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «Комплекс хосил қилувчи ионитлар, уларни олишнинг замонавий холати ва ривожланиш истикболлари» деб номланган биринчи бобида асосан эпихлоргидрин ва формальдегид асосида таркибида азот, олтингугурт, кислород, фосфор бўлган комплекс хосил қилувчи ионитлар синтезининг физик-кимёвий асослари қиёсий таҳлил қилинган ва технологик эритмалардан рангли ва нодир металлар ионларини комплекс хосил қилувчи ионитлар ёрдамида сорбциялашга доир адабиётлар шарҳи келтирилган.

Диссертациянинг «Бошланғич моддалар ва таркибида азот, олтингугурт, фосфор бўлган комплекс хосил килувчи ионитлар синтези» деб номланган иккинчи бобида карбамид ва тиокарбамиднинг эпихлоргидрин билан реакциялари асосида диглицидилкарбамид, диглицидилтиокарбамид синтез килиниб, уларнинг баъзи аминобирикмалар хамда гидролизланган полиакрилонитрил билан ўзаро реакциялари натижасида синтез килинган комплекс хосил килувчи ионитлар бўйича тадкикот натижалари келтирилган. Карбамид ва тиокарбамиднинг эпихлоргидрин билан ўзаро таъсирлашиш реакциялари турли реакцион қобилиятли функционал гурухлар иштирокида

жараённинг мураккаб кечиши билан тавсифланади.
Карбамид ва тиокарбамиднинг эпихлоргидрин билан ўзаро реакциялари хона хароратида бошланғич махсулотларнинг турли нисбатларида ўтказилди. Реагентлар аралашмаси, у гетероген ва барқарор аралашма магнитли мешалка

мешалка

9

ёрдамида интенсив аралаштирилди, реакция жараёнида ҳарорат хона ҳароратидан 50-100°С ошганда, эритма рН и 10-11 дан 4-6 гача камаяди. Бу кўрсатгичларни ЭВ-74 иономери ёрдамида назорат қилиб турилди.

Индукцион даврнинг давомийлиги компонентлар нисбати ва умумий концентрацияга боғлиқ булиб, ундан сунг, реакцион аралашма ўз-ўзидан

қизийди. Маҳсулотнинг кўпроқ унуми (65% дан юқори) карбамид ва тиокарбамиднинг эпихлоргидрин билан 1:2 нисбатларида олинди. Реакция дастлабки моддаларнинг турли моль нисбатларида ва 40-80°C ҳарорат интервалида спиртли эритмада ўтказилди. Жараённинг кинетикасини ўрганиш учун реакцион массадаги хлор ионлари концентрациясининг ўзгариши аниқланди. Ҳарорат 80°C гача ортиб бориши билан 1-ва 2-расмларда свирланганидек, реакция чукурлашиб тади.

1 2 2 3

00

1) 40 °C (—); 2) 60 °C (—); 3) 80 °C (—). 2.1-расм. Карбамиднинг эпихлоргидрин билан 1:2 моль нисбатда ва турли хароратларда ўзаро таъсирлашиш

кинетик эгрилари

400

300

1) 40 °C (—); 2) 60 °C (—); 3) 80 °C (—). 2.2-расм. Тиокарбамиднинг эпихлоргидрин билан 1:2 моль нисбатда турли хароратларда таъсирлашиш кинетик эгрилари

Тадқиқот натижаларининг кўрсатишича, ҳарорат ҳар 10°C га ортганда реакция тезлиги 1,13-1,32 марта ортади. Юкори унумда диглицидилкарбамид ва диглицидилтиокарбамидни олиш учун, 1 ва 2-расмда тасвирланганидек, карбамид ёки тиокарбамид хамда эпихлоргидринни (1)1:2 нисбатда олиш талаб этилади. Карбамид ва тиокарбамид эпихлоргидрин билан хона хароратида шиддатли равишда иссиклик ажралиши билан ўзаро реакцияга киришади. Эпихлоргидриннинг карбамид ва тиокарбамид билан ўзаро реакциялари суръатини бир меъёрда ушлаш ва экзотермикликни пасайтириш учун конденсацияланиш реакциялари эритувчи иштирокида ўтказилди. Эритувчи сифатида этил, изоамил спирт, диметилформамид, толуолдан фойдаланилди. Махсулотнинг юкори унумига изоамил спирт ва диметилформамиддан фойдаланилганда эришилди. Реакция тезлиги ва махсулот унуми ишлатиладиган эритувчи микдорига боғлик. Реакциянинг давомийлиги, махсулот хоссасига карбамид (тиокарбамид) ва эритувчи масса нисбатлари (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5) нинг таъсири ўрганилган. 1 масса қисм тиокарбамидга 0,5-0,6 масса қисм эритувчидан фойдаланилганда, поликонденсация реакцияси

10 шиддатли суръатда боради ва натижада, механик мустахкамлиги кам бўлган мўрт полимер хосил бўлади.

1-жадвал

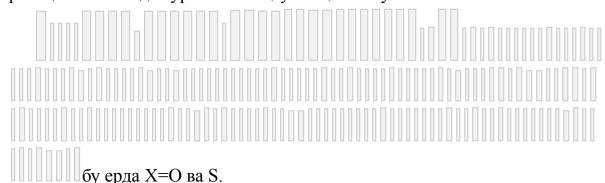
№	Мономерла рн инг моль нисбати	т°С	Ионитларни нг функционал фаол гурухлари	Полим ер ларни нг унуми, %	Ионитларн инг бўкувчанли ги	САС, 0,1 н НСІ мг∙экв/г				
	ДГК+ПЭПА									
1	1:0,5	70	– NH ₂ ; =NH;	84	1,24	4,2				
2	1:1	80	= O; ≡ N	96	1,32	4,5				
3	1:1,5	90		85	1,40	4,0				
4	1:2	10 0		81	1,21	3,8				
5	1:2,5	11 0		79	1,24	3,7				
			ДГК+	M						
1	1:0,5	70	– NH2; =NH;	81	1,02	4,8				
2	1:1	80	= O; ≡ N	93	1,03	5,1				
3	1:1,5	90		78	1,05	5,7				
4	1:2	10 0		84	1,06	5,6				
5	1:2,5	11 0		81	1,02	5,6				
			ДГК+ГИ	ПАН						
1	1:0,5	70	- NH ₂ ; =NH;	80	2,45	6,3				
2	1:1	80	= O; ≡ N; COOH; COONa	91	2,56	6,36				
3	1:1,5	90		82	2,61	6,1				
4	1:2	100		78	2,58	6,2				
5	1:2,5	110		74	2,52	6,1				
			ДГТ+П	ЭПА						
1	1:0,5	70	$-NH_2 = NH; =S$	71	2,14	6,2				
2	1:1	80	■N	97	2,12	6,4				
3	1:1,5	90		72	2,12	5,8				
4	1:2	10 0		76	2,21	5,85				
5	1:2,5	11 0		73	2,24	5,8				

	ДГТ+М								
1	1:0,5	70	—NH₂;=NH; ==S;	79	1,24	4,8			
2	1:1	80	===S;	95	1,23	4,75			
3	1:1,5	90		73	1,25	4,6			
4	1:2	100		72	1,26	4,65			
5	1:2,5	110		70	1,28	4,6			
			ДГТ+ГИІ	ТАН					
1	1:0,5	70	; H NN	70	2,40	6,6			
2	1:1	80		93	2,46	6,5			
3	1:1,5	90		78	2,51	6,55			
4	1:2	100		75	2,48	6,5			
5	1:2,5	110		74,5	2,50	6,5			

Диглицидилкарбамид, диглицидилтиокарбамид (ДГК, ДГТ) нинг ПЭПА, меламин ва ГИПАН билан сувли хамда органик мухитда ўз-ўзидан полимерланиш жараёни унча юқори бўлмаган хароратда содир бўлади (1-жадвал). Бу жараённи тадкик этиш, яъни полимерланиш жараёнида эпихлоргидриндаги эпокси гурухнинг очилиш механизми, шунингдек аминогурух табиатининг реакция кинетикаси ва хосил бўлган полимерлар хоссаларига таъсирини ўрганиш шубхасиз, қизикиш уйғотди.

ДГТ+ПЭПА таъсирлашиш реакцияси дастлабки моддалар ва охирги махсулотларнинг ИК-спектрлари ёрдамида ўрганилган. ДГТ+ПЭПА асосида синтез килинган комплекс хосил килувчи анионитнинг ИК — спектрида эпоксид гурухга хос ютилиш чизиклари кайд этилмаган. Унда -760 см⁻¹ сохада С — NH боғи ва 1625-1658-3414 см⁻¹ сохадаги частоталарда аминогурухлар учун хос ютилиш чизиклари кузатилган. Олинган спектрларда С—С боғи 973-1071, СН ва СН2 гурухларининг валент тебраниши -2829-2946 ва 1455 см⁻¹ сохасида, С=О, С=Ѕ боғи ютилиш чизиклари 1400-1650 см⁻¹ сохада кўринади. Бу эса олинган полимерда С=О, С=Ѕ боғи сакланиб колганидан далолат беради. ИК-спектроскопик тадкикотлар ва элемент тахлил натижалари асосида, шунингдек, адабиётлардаги маълумотларни тахлил килиб, диглицидилкарбамид хамда диглицидилтиокарбамиднинг аминобирикмалар билан полимерланиш реакцияси тенгламаси куйидагича таклиф килинган: 1. Диглицидилкарбамид ва

диглицидилтиокарбамиднинг хосил бўлиши: Диглицидилкарбамид ва диглицидилтиокарбамиднинг ПЭПА билан ўзаро реакцияси асосида тўрсимон махсулот хосил бўлиши:



ДГТ+ПЭПА нинг ўз-ўзидан полимерланиш кинетикасини тадқиқ қилиш учун дастлабки реагентларнинг турли моль нисбатлари ўрганилганда, полимерланиш реакциясида компонентлар эквимоляр нисбатларда олинганда унум максимумга эришилади.

12

Утказилган тадқиқотлар натижасида синтезнинг ҳарорат режими маҳсулот таркибига катта таъсир кўрсатиши аниқланди. Ҳарорат 60°C дан 100°C гача ошганда реагентларнинг ўзгармас нисбатида полимер тузилиш улуши 11 дан 33% гача ошган, ҳарорат яна оширилганда полимернинг молекуляр массаси ортган. Бу эса ҳарорат ортиши билан олинган маҳсулот молекуляр массасининг ортишидан далолат беради.

Диссертациянинг «Синтез қилинган ионитларнинг физик-кимёвий ва комплекс хосил қилиш хоссалари» деб номланган учинчи бобида олинган ионитларнинг асосий физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш натижалари келтирилган.

Ионитларнинг алохида массалари ОН⁻ шаклга ўтказилиб, статик шароитда ионит: эритманинг 1:100 масса нисбатида хона хароратида потенциометрик титрлаш усули ёрдамида ионитларнинг алмашиниш сиғими аниқланди.

2-жадвал Синтез килинган ионитларнинг статик алмашиниш сиғимлари

Кўрсат-	Сочил	OH –		CAC		Механик
кичлар, Ионитлар	ув чан оғирлиг и, г/мл	формадаги бўккан ионитнинг солиштир ма ҳажми, мл/г	0,1н HCl эритма си , мг-экв/	0,1н HNОз эритмас и, мг экв/г	0,1н H2SO4 эритмас и, мг экв/г	мустах камлиг и, %
ДГТ+ПЭПА	0,60	2,4	6,2-7,0	6,0	6,2	99,7
ДГТ+М	0,65	3,8	4,6-4,9	4,2	4,3	99,8
ДГТ+ГИПАН	0,65	4,2	6,5-7	6,2	5,1	99,9

ДГТ+ФК	0,45	2,0	4,2-4,5	3,8	4,1	97,8
ДМТ+ПЭПА	0,60	2,2	4,3-4,5	4,0	4,1	99,7
ДМТ+М	0,65	3,6	6,0-6,5	5,4	5,8	99,7
ДМТ+ГИПАН	0,75	4,0	6,5-7	6,0	5,0	99,8
ДМТ+ФК	0,40	2,0	4,2-4,4	3,9	4,2	97,9
ДГК+ПЭПА	0,65	2,6	4,4-4,8	4,4	4,5	99,7
ДГК+М	0,65	3,8	5,7-6,0	6,2	6,0	99,4
ДГК+ГИПАН	0,70	4,3	6-6,7	6,2	5,1	99,8
ДГК+ФК	0,45	2,2	4,0-4,2	3,8	4,2	97,7
ДМК+ПЭПА	0,65	1,9	4,2-4,7	4,0	4,1	99,6
ДМК+М	0,55	3,2	6,0-6,5	5,5	6,0	99,5
ДМК+ГИПАН	0,70	4,2	6,5-7	6,0	5,0	99,8
ДМК+ФК	0,40	2,3	4,2-4,4	3,9	4,2	97,9
ЭДЭ-10П	0,60	4-4,5	7,5	-	8,5	97,7
AH-31	0,55	3,2	3,7	-	7,5	99,8
АН-2Ф	0,55	4,5-5	6,2	-	6	-
AB-16	0,65	4,5	3,4	-	-	-

Синтез қилинган ионитларнинг статик алмашиниш сиғимлари саноатда кўлланилаётган ЭДЭ-10П, АН-2Ф, АВ-16 ва АН-31 каби поликонденсацион ионитларнинг статик алмашиниш сиғимлари билан солиштирилди (2-жадвал).

Олинган ионитлар сорбцион қобилиятининг муҳит рН и ва ионоген гуруҳларнинг дастлабки шаклига боғлиқлиги потенциометрик титрлаб тадқиқ қилинди. Натижалар 3- жадвалда келтирилган.

13

Ионитларнинг ионалмашиниш сиғими билан бир қаторда, ионалмашинишнинг бориш тезлиги ва жараён кинетикаси ҳам муҳим амалий аҳамиятга эга. Олинган ионитларда: сульфат, нитрат ва хлорид ионлари сорбцияси тезлиги 0,1 н. сульфат, нитрат ва хлорид кислоталар эритмаларида статик шароитда ўрганилди.

3-жадвал Олинган ионитларнинг потенциометрик тадкикоти натижалари

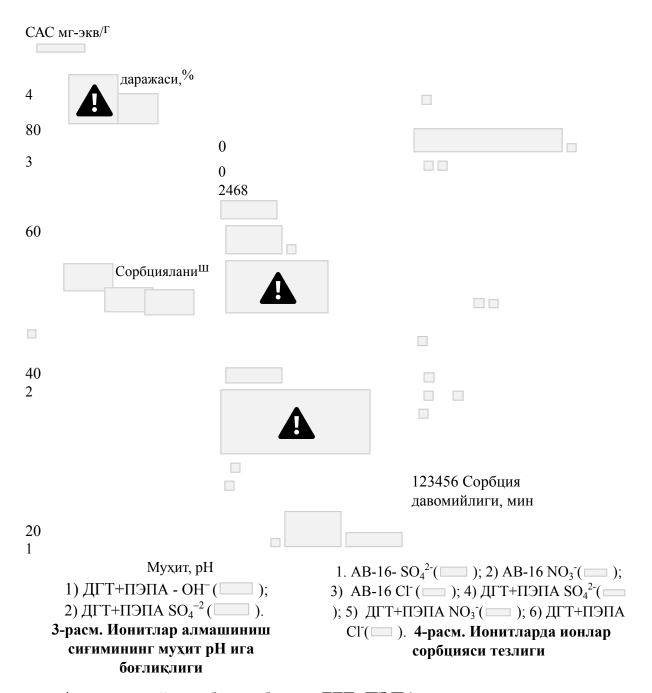
Ионитлар САС 0,1 н НС1	Потенциометрик титрлаш эгриси бўйича АС, мг-экв/г	рКон
---------------------------	---	------

	эритмасида, мг-экв/г	ОН⁻ – форма	SO ₄ ²⁻ – форма	
ДГТ+ПЭПА	6,5	6,0	4,5	9,5
ДГТ+М	4,8	4,10	3,3	8,4
ДГТ+ГИПАН	6,5	5,7	2,7	8,5
ДГТ+ФК	4,3	4,1	2,1	7,5
ДМТ+ПЭПА	4,3	4,0	4,3	9,0
ДМТ+М	6,0	5,6	3,1	8,2
ДМТ+ГИПАН	6,5	6,1	2,8	8,0
ДМТ+ФК	4,2	4,1	2,2	7,0
ДГК+ПЭПА	4,4	4,2	4,2	9,2
ДГК+М	5,7	5,5	3,0	8,0
ДГК+ГИПАН	6	5,7	3,0	8,3
ДГК+ФК	4,0	3,8	2,3	6,5
ДМК+ПЭПА	4,2	4,0	4,3	9,4
ДМК+М	6,0	5,7	3,2	8,3
ДМК+ГИПАН	6,5	6,2	2,9	8,5
ДМК+ФК	4,2	4,0	2,4	6,8
ЭДЭ-10П	5,5	4,2	4,5	-
AH-31	3,7	3,2	4,2	-
АН-2Ф	6	2,1	3,9	-
AB-16	3,4	3,2	4,0	-

3-жадвалда келтирилган маълумотлар тадқиқ қилинган ионитларнинг кучсиз асосли гуруҳга тегишли эканини тасдиқлайди. Потенциометрик титрлаш эгриларига асосан ўрганилган анионларнинг ионитларга ютилиши кучсиз кислотали муҳитларда содир бўлади.

3-расмдан кўриниб турибдики, OH^- ва SO_4^{-2} шаклдаги ионитлар титрлаш эгриларининг ўзгариш хусусияти уларнинг кучсиз асосли эканини ифодалайди.

Олинган натижалар AB-16 ионити хоссалари билан таққосланди. 4-расмда F-т координатларидаги тажриба натижалари тасвирланган. F-мувозанатга эришиш даражаси; %, т-сорбция давомийлиги, соат.



4-расмдан кўриниб турибдики, ДГТ+ПЭПА ионити синалган ионитларга нисбатан ионларни тезрок ютади. АВ-16 эса шу шароитда бирмунча паст кинетик хоссани намоён қилади.

Ионитларнинг механик чидамлилигини аниқлаш учун 100 г ионит шарли тегирмонда 10 дақиқа пўлат шарлар билан айлантирилганда, синган заррачалар миқдори 5,8% эканлиги аниқланган. Ионитнинг юқори механик чидамлилиги (99%) ва 8-25% ли сульфат кислота эритмасида тўлиқ қайта тикланиши уни саноатда мис ва кумушни эритмалардан сорбциялашда қўллаш имконини беради.

4-жадвал Сув буғи билан қайта ишланган ионитларнинг термик турғунлиги (кизнирин уарарати 140°С на 10 соот парамина рH=5.5.6)

(қиздириш харорати 140°С да 10 соат давомида рН=5,5-6)							
Ионитлар	САС (мг·экв/г) 0,1 н.ли эритма, мг экв/г				Бўккан ионитларн солиштирма ҳажм млг/г		
	1 *	- I -		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		Термик қайта	
	NaOH	HC1	NaOH	HC1	ишлашгача	ишлашдан кейин	
ДГТ+ПЭПА	8	5,5-6	7,8	5,0-5,5	1,73	1,73	
ДГТ +М	7,5-8	4,5	8,2-8,5	6,2	2,4	2,6	
ДГТ +ГИПАН	8-8,5	6,5	9,2	5,5	2,1	1,9	
ДГТ +ФК	7,5	4,5	7	4-4,2	2,2	2,0	
ДМТ+ПЭПА	7,5-8	4-4,5	7,0-7,2	5,0-5,5	1,73	1,73	
ДМТ+М	7-7,5	6-6,5	7	6,2	2,4	2,2	
ДМТ+ГИПАН	8,5	4,5	8,5	5,5	2,1	1,9	
ДМТ+ФК	7-7,5	5	7,1	4,5	2,0	1,8	

Синтез қилинган ионитларнинг кимёвий барқарорлиги 5 н. NaOH ва H₂SO₄ эритмалари билан қайта ишланғандан сўнг алмашиниш хажми, механик мустахкамлиги ва бўкувчанлигининг ўзгариши бўйича аникланган. Ионитларнинг термик барқарорлиги эса иссиқ хаво оқими ва сув иштирокида дифференциал термик анализ усули ёрдамида ўрганилган.

Ионитларнинг термогидролизга барқарорлигини аниқлаш учун ионит ампулага жойлаштирилиб, дистилланган сув қуйилди ва кавшарланиб беркитилди, сўнгра 100°C хароратда 48 соат ушлаб турилди. Иссиклик билан ишлангандан сўнг, ионит ажратиб олиниб, тарозида тортилди. Олинган

ионитнинг алмашиниш сиғими, солиштирма ҳажми ва сочилувчан оғирлиги

аникланди.

Ионит сувда қиздирилганда унинг алмашиниш сиғимининг камайиши ўтиб гидролизланиши фазага хисобига аминогурухнинг сувли дезаминланиш жараёни содир бўлиши билан тушунтирилади. Шунинг учун термогидролиз жараёнида сувли фаза рНининг ионитлар чидамлилигига таъсири ўрганилган ва натижалар 5-жадвалда берилган.

5-жадвал

15

Ионитлар	48 соат термик қайта ишлашдан кейин					
	Сувли сўрим рН и	Сувли сўрим таркибидаги аминогурух микдори, мг экв/г	Масса йўқотилиши, %			
ДГТ+ПЭПА	8,5	0,84	3,8			
ДГТ+М	8,0	1,4	2,1			
ДГТ+ГИПАН	9,5	1,5	2,5			
ДГТ+ФК	6,4	0,70	2,0			
ДМТ+ПЭПА	8,0	0,81	3,4			
ДМТ+М	7,6	1,2	2,4			
ДМТ+ГИПАН	9,0	1,4	2,5			
ДМТ+ФК	6,2	0,65	2,3			
ЭДЭ-10П	9,5	1,7	8,5			
АН-2Ф	9,4	1,6	10,9			
AH-31	8,9	1,8	9,2			
AB-16	9,3	1,5	11,2			

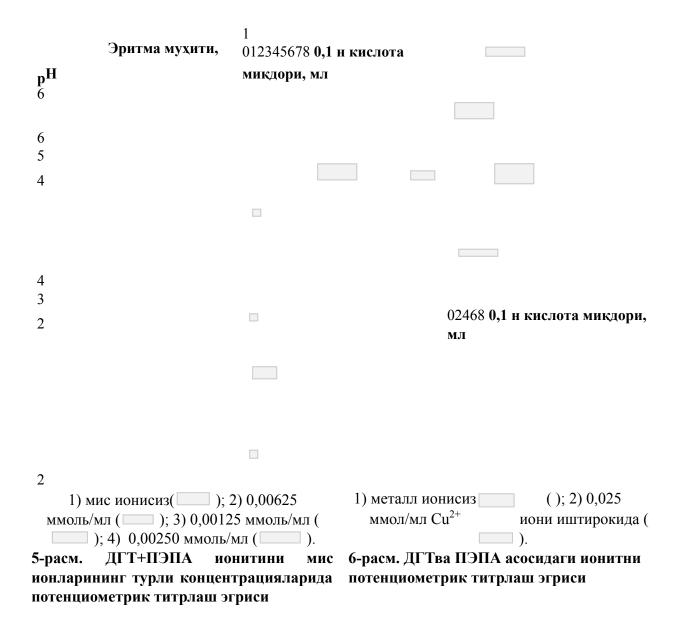
Олинган натижалар шундан далолат берадики, ДГТ ва ДМТ асосидаги ионитларни турли металл ионларини сорбциялаш жараёнида нафакат нормал, балки, юкори ҳароратда ҳам қўллаш мумкинлиги аникланган.

Ионитларни металлар иштирокида ва металларсиз потенциометрик титрлаганда, координацион бирикма ҳосил бўлиши эритманинг ион кучи, металл табиати ва унинг концентрациясига боғлиқлиги кўрсатиб берилган. Доимий ион кучига 0,1 н NaCl эритмаси ёрдамида эришилган (µ=0,1).

5-расмдан кўриниб турибдики, металл ионлари концентрациясининг 0,00625 дан 0,025 мол/мл гача ортиши ионит асослигини камайтирган. Бу эса комплекс хосил қилувчи металл иони концентрацияси қанча ошса, комплекс хосил бўлиш жараёнида аминогурухнинг гидрофиллиги ўз навбатида камайиб боришини кўрсатади.

16

8



Комплекс бирикма барқарорлигини аниқлашда турли металло-комплекс хосил қилувчилар иштирокида олинган потенциометрик титрлаш эгрилари катионлар табиатига боғлиқ бўлади. 6-расмда тасвирланганидек, титрлаш эгрисидаги максимал синиш мис ионлари иштирокида кузатилади ва бунда, нисбатан барқарор комплекс бирикма хосил бўлган.

Ионит фазасида гидрат шаклдаги аминогурухларнинг ортиши ва эритма концентрациясининг камайиши рН<5 бўлганда, металл 2-3 та аминогурух билан координацияланишини кўрсатади. Ионитнинг уч ўлчамли тузилиши металл ионларининг кўп сондаги аминогурухлар билан координацияланишига тўскинлик килади.

Турли металл ионларининг ионит билан комплекс бирикмалар ҳосил қилиши ўрганилганда, мис ионлари иштирокида нисбатан барқарор комплекс бирикма ҳосил бўлиши потенциометрик титрлаш усули ёрдамида аниқланган.

Синтез қилинган ионитларнинг Cu^{2+} иони билан ҳосил қилган комплекс бирикмаси барқарорлик доимийсининг қиймати икки хил усулда ҳисобланган (6-жадвал).

хосил қилиш кўрсаткичларининг тавсифи

Ионитлар	CAC	Бьеррум бўйича			Салдадзе бўйича		
	МГ Э кв ∕Г	lgK1	lgK2	lgKn	lgK1	lgK2	lgKn
ДГТ+ПЭПА	4,35	4,48	3,53	8,06	6,00	2,95	8,98
ДГТ+М	4,0	4,10	3,45	7,92	5,5	2,75	8,34
AH-31	4,10	4,47	4,48	7,45	7,33	3,96	9,69

Синтез қилинган ионитлар учун металлар комплекс бирикмаларининг барқарорлик доимийсининг қиймати нисбатан паст бўлиши нафақат азот асослигининг камайиши, балки фазовий мураккаблик натижасида ҳам юзага келади. ИҚ – спектрал усул ёрдамида сорбентлар функционал гуруҳларининг

металл ионлари билан тўйиниш даражаси ва кислота-асос мувозанатининг ўзгариши (рН нинг 2-10 интервалида) ўрганилди. Ионитларнинг ИҚ — спектрларида ионлашган олтингугурт тутган гурухларнинг симметрик ва ассимметрик тебранишига тўғри келувчи 2000-1600 см⁻¹ ва 800-660 см⁻¹ соҳаларидаги ютилиш чизиклари интенсивлиги ўзгариши содир бўлади. (1650-1380 см⁻¹ соҳадаги ютилиш чизиклари йўқолади, 1400-1070 см⁻¹ соҳадаги ютилиш чизиклари кенгаяди). Металл — ионит комплексларининг ҳаммасида N→Ме боғи учун хос бўлган 1400-1300 см⁻¹ соҳада ютилиш чизиклари мавжуд.

Ионитларнинг сорбцион қобилиятини ўрганиш натижалари шуни кўрсатдики, мис (II) нинг комплекс бирикма хосил килиши рН=3-5 бўлганда максимал кийматга эришади (7- ва 8-расмлар). Мухит кўпрок ишкорий бўлганда, комплекс бирикма хосил бўлиши билан бир каторда, гидроксид ва асосли тузлар хосил бўлиб, ионитнинг каттик фазасига чўкиши кузатилган.

02468 Мухит, рН 4 CAC, $M\Gamma$ -3KB/ Γ CAC, $M\Gamma$ - $3KB/\Gamma$ 1 1234 2 2 3 1 02468 Мухит, рН 0 0 1) $Cu^{2+}(\square)$; 2) $Zn^{2+}(\square)$; 1) Cu²⁺ (); 2) Zn²⁺ (); 3) Cd²⁺ (3) $Cd^{2+}(\square)$; $Pb^{2+}(\square)$.); Pb²⁺(). **7-расм.** ДГТ+ПЭПА

асосидаги ионит сорбцион 8-расм. ДГТ+М асосидаги ионит сорбцион кобилиятининг мухит рН ига боғликлиги

Ўлчашлар статик шароитда ўтказилди. Металл ионлари бўйича алмашиниш сиғимини аниқлашда мис (0,05 н, pH=3,5-3,8), никель (0,1 н,

17

рH=6,5), кобальт (0,1 н, pH=5,5), рух (0,1 н, pH=5,5), кадмий (0,1 н, pH=5,5) сульфат эритмаларидан фойдаланилди. Дастлабки ва мувозанат эритмалар таркибидаги металл катионлари микдори трилонометрик титрлаш (Cd^{2+} , Zn^{2+}), фотоколориметрия (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) ва атом-абсорбцион спектрометрия (Au^{3+} , Ag^+) усуллари ёрдамида аникланди. Эритмаларнинг ионитлар билан контакт вактининг давомийлиги 1 сутка бўлиб, эритмалар рН и потенциометрик усулда аникланди.

Диссертациянинг тўртинчи бобида «Комплекс хосил қилувчи ионитларни олиш технологияси ва техник-иқтисодий асослари» келтирилган. ТКТИТИ ДУК да янги комплекс хосил қилувчи ионитлар ва ионалмашинувчи смолалар ишлаб чиқаришнинг технологик жараёнлари ишлаб чиқилди.



1-2-бошланғич хом-ашё учун сиғим; 3-реактор; 4-майдалагичли сетка ва тозалаш қурилмаси; 5-кўп полкали қуритгич; 6-тайёр маҳсулот учун сиғим.

12-расм. ТЭП-1 маркали комплекс хосил қилувчи ионит олишнинг технологик схемаси

ТЭП-1 маркали комплекс хосил қилувчи ионит синтези юқоридаги технологик схема бўйича амалга оширилиши кўзда тутилган (12-расм). Шунингдек, ТФП-1 маркали комплекс хосил қилувчи ионитни ишлаб чиқаришнинг турли тармоқларида қўллашнинг техник-иқтисодий самарадорлиги ишлаб чиқилди. Ушбу ионит асосан арзон махаллий хом ашёлардан олинганлиги учун бошқа саноат поликонденсацион ионитларига нисбатан иқтисодий жиҳатдан самарадорликка эга эканлиги исботланди.

- 1.Диглицидил(тио)карбамид ва диметилол(тио)карбамиднинг полиэтиленполиамин, меламин, гидролизланган полиакрилонитрил ва ортофосфат кислота билан поликонденсатланиш реакцияларида хосил бўлган махсулотлар таркиби хамда хоссаларига, дастлабки моддалар нисбатининг таъсири, реакция тезлиги ва полимер унумининг ишлатиладиган эритувчи табиатига боғлиқлиги, шунингдек, комплекс бирикмалар хосил қилувчи ионитлар олиш технологик жараёни кўрсатгичлари таклиф этилди.
- 2.Синтез қилинган бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва индивидуаллиги ИҚ-спектрал, элемент таҳлили, дифференциал термогравиметрия каби замонавий тадқиқот усуллари ёрдамида исботланди.
- 3.Олинган ионитларнинг алмашиниш сиғими, турли металл ионлари (Cu^{2^+} , Ni^{2^+} , Zn^{2^+} , Cd^{2^+} , Pb^{2^+} , Co^{2^+} , Ag^+) га нисбатан сорбцион хоссалари, бўкувчанлиги, термик ва кимёвий барқарорлиги кўрсатилади.

4.ТЭП-1 ва ТФП-1 маркали ионитлар олишнинг технологик схемаси таклиф этилди. Олинган ионитларнинг сорбцион хоссалари асосида уларнинг саноатда қўлланилиш соҳалари ҳамда имкониятлари аниқланди, уларни гидрометаллургия ва заргарлик корхоналари чиқиндилари таркибидан жуда кам миқдордаги рангли ва нодир металларни ажратишда, саноат сувларини тозалаш ҳамда юмшатишда қўллаш тавсия этилди.

19

ЭШКУРБОНОВ ФУРКАТ БОЗОРОВИЧ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ИОНИТОВ

02.00.14-Технология органических веществ и материалы на их основе

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD) ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ

Ташкент-2017

21

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2017.1.PhD/K3.

Диссертация выполнена в Термезском государственном университете и государственном унитарном предприятии Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме))

размещен на веб-странице по адресу www. tkti.uz. и информационно-образовательном портале «Ziyonet» по адресу www.ziyonet.uz.

Научный руководитель: Тураев Хайит Худайназарович доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Кодиров Тулкин Жумаевич

доктор технических наук, профессор

Рафиков Адхам Салимович доктор химических наук, профессор

Ведущая организация: Национальный Университет Узбекистана

Защита диссертации состоится «_____» 2017 г.в часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.Т.04.01 при Ташкентском химико-технологическом институте. (Адрес: 100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-21; факс: (99871) 244-79-17; e-mail: tkti_info@edu.uz.

Диссертация зарегистирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института за №____, с которой можно ознакомиться в ИРЦ. (100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871)244-79-21).

Автореферат диссе	ртации разослан		2017 года.
(протокол рассылки	и №от	2	017 года).

С.М.Туробжонов

Председатель научного совета по присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

А.С. Ибодуллаев

Ученый секретарь научного совета по присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

Г. Рахмонбердиев

Председатель научного семинара при научном совете по присуждению учёных степеней, д.х.н., профессор

22

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Производство синтетических ионитов в мировом масштабе по сравнению с прошлым десятилетием увеличилось в два раза. Страны СНГ в мире занимают второе место по производству ионитов и 65 процентов из этих ионитов применяются в целях концентрирования и извлечения металлов в гидрометаллургической промышленности, получении обессоленных и очищаемых вод, применяемых в различных отраслях народного хозяйства. Также, 15% производственных ионитов используется в ТЭС, АЭС и для очищения промышленных отходов, 9%

- в химической технологии, 6% в пищевой и фармацевтической промышленностях, остальные - в других областях¹. Иониты позволяют эффективно извлекать металлы с селективной сорбционностью из различных сред индивидуальных и сложных растворов. Поэтому, многие научные работы направлены на синтез новых ионитов, исследование физико-химических свойств и создание технологии их применения в процессах сорбции.

В годы независимости в Республике Узбекистан уделяется большое внимание развитию научных исследований в области химической промышленности, производства новых видов продукции и их реализации, и при этом достигнуты определенные результаты по удовлетворению местного рынка в импортозамещающих химических реагентах. В связи с этим, можно особенно подчеркнуть привлеченные научные работы по исследованию синтезированных эффективно сорбирующих ионов драгоценных металлов из растворов, термических и химически устойчивых на основе местного сырья, механически прочных комплексообразующих ионитов, содержащих серо-, азот-, кислород- и фосфорные донорные атомы.

На сегодняшний день во всем мире актуальной задачей является синтез новых видов ионитов, определение сорбционных свойств по отношению ионов металлов и создание технологии по извлечению ионов драгоценных металлов с их помощью из растворов. Для проведения исследовательских работ по созданию комплексообразующих ионитов, основе местного сырья синтеза ионитов, содержащих в составе сера, фосфор, кислород, азотдонорные атомы и обладающих комплексообразующими свойствами с различными ионами металлов в растворах, и разработка методов эффективного концентрирования и извлечения с их помощью редких и благородных металлов являются актуальной проблемой.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011-2015 годах», утверждённых постановлением Президента Республики Узбекистан №1442 от 15 декабря 2010 года и постановлением №1071 от 11 марта 2009 года «О программе мер по ускорению строительства и освоению производства новых видов химической продукции», а также и других нормативно-правовых документов, принятых в данной сфере.

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

Степень изученности проблемы. В мире научным исследованиям по синтезу и исследованию ионитов были посвящены работы М.А. Аскарова, А.Т. Джалилова, Х.Т. Шарипова, У.Н. Мусаева, С.С. Зайнутдинова, З.А. Таджиходжаева, Х.Х. Тураева, А.Б. Пашкова, И.П. Лосева, Е.Б. Тростянской, А.С. Тевлиной, А.Б. Даванкова, В.М. Лауфера, Ф.Т. Шостака, И.Ф. Самборский, Е.Е. Ергожина, К.М. Салдадзе, И.Л. Хмельницкая, С.А. Маранджева, Е.И.

Люстгартена, В.Д. Копыловой, А.А. Ваишейдта, А.А. Васильева, Н.Н. Кузнецовой, R.P. Kusy, G. Martines, I.S. Ahamed, S. Aoki, F.A.Long и др.

Развитие технологии синтеза ионитов направлено на синтез ионитов на основе тиокарбамида, карбамида тиосемикарбазида, тиофосфатов, меламина, смолой госсипола, формалина, эпихлоргидрина и волокна полиакрилонитрила, обладающих свойствами эффективного извлечения металлов ионов из растворов. Кроме этого, ведутся научные исследования по синтезу новых комплексообразующих ионитов для введения с их помощью новых мономеров с функциональными группами для существующих ионитов.

Вместе с тем, приоритетными направлениями синтеза эффективных импортозамещающих ионитов на основе местного сырья для драгоценных металлов является синтез ионитов на основе азот-, сера-, кислород- и фосфорсодержащих мономеров, исследование их состава, строения, свойств, технологии получения и с помощью ионитов эффективного извлечения различных металлов ионов.

Связь диссертационного исследования научно c планами исследовательских работ образовательного научно высшего или где исследовательского учреждения, выполнена диссертация. Диссертационное исследование научно выполнено В рамках плана исследовательских работ Термезского государственного университета инновационному гранту «Разработка технологии концентрирования и выделения серебра и меди полиметаллической руды Хандизинского месторождения» 6, (ИДК-№ 2008-2010 Tr.) прикладному «Применение И ПО гранту ядерно-физических методов для разработки основ процессов извлечения благородных металлов из хвостовых растворов гидрометаллургии» (№ А13-054+(КА9-003), 2010-2012 гг), а также по фундаментальным грантам «Синтез кислород-, серо- и фосфор- содержащих экстрагентов и их координационные соединения с благородными металлами» (ОТ-Ф3-081, 2007-2011 гг.) и «Синтез бинарных экстрагентов на основе четвертичных азот- и фосфорных соединений и их координационных соединений с благородными металлами» (№ Ф-7-28, 2012-2016 гг.) .

Целью исследования является синтез новых высокоэффективных полифункциональных комплексообразующих ионитов и внедрение их в

24

процесс сорбции ионов благородных и цветных металлов из индивидуальных и смешанных растворов.

Задачи исследования:

разработка способа получения новых высокоэффективных полифункциональных комплексообразующих ионитов с серо-, азот-, кислород и фосфорсодержащими функциональными группами и определение оптимальных условий их синтеза;

определение состава синтезированных комплексообразующих ионитов и физико-химических характеристик;

изучение строения серо-, азот-, кислород- и фосфорсодержащих комплексообразующих ионитов и их комплексных соединений с ионами

благородных и цветных металлов;

определение последовательности извлечения серебра из технологических растворов;

исследование физико-химических закономерностей процессов сорбции и десорбции изучаемых ионов металлов, определение механизма сорбции, условий и параметров сорбции ионов металлов в синтезированных комплексообразующих ионитах, составление ряда сорбируемости;

фосфор, разработка получения азот, технологии кислород И серосодержащих комплексообразующих ионитов на основе диглицидилкарбамида, диглицидилтиокарбамида, диметилолкарбамида диметилолтиокарбамида.

Объектом исследования являются эпихлоргидрин, формальдегид, карбамид, тиокарбамид, ПЭПА, меламин, ГИПАН, ортофосфорная кислота, комплексообразующие иониты на их основе, водные растворы, содержащие цветные, редкие и благородные ионы металлов.

Предметом исследования является изучение составов, строения и свойств синтезированных комплексообразующих ионитов и их комплексных соединений с цветными, редкими и благородными ионами металлов с помощью современных физико-химических методов.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы ИК - спектроскопия, дифференциально-термические, атомно-адсорбционная спектроскопия, потенциометрия, фотоколориметрия, трилонометрия, алкалометрия и элементные анализы.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

получены селективные, термохимические устойчивые, полифункциональные азот-, фосфор-, кислород- и серосодержащие комплексообразующие иониты на основе эпихлоргидрина-карбамида (тиокарбамида) и формалина-карбамида (тиокарбамида) с полиэтилен полиамином, меламином, ГИПАНом и ортофосфорной кислотой;

синтезированы новые эффективные и дешевые комплексообразующие полифункциональные иониты взаимодействием диметилолкарбадмида и диметилолтиокарбамида с ГИПАНом и ортофосфорной кислотой на основе местного сырья;

определена зависимость константы скорости реакции, энергии активации, физико-химических свойств полученных ионитов от температуры, концентрации исходных веществ и исследование кинетических процессов синтеза;

определена зависимость основных химических и физико-химических свойств (сорбция металлов серебра, кобальта, цинка, никеля, меди, свинца, сорбционная емкость, степень диссоциации функциональных групп) импортозамещающих, комплексообразующих ионитов от химических составов и физико-химических свойств исходных веществ;

разработана технология получения комплексообразующих ионитов на основе диметилолкарбамида (диметилолтиокарбамида) и диглицидил карбамида

25

(диглицидилтиокарбамида).

Практические результаты исследования:

разработаны способы получения азот-, cepo-, кислород-И фосфорсодержащих комплексообразующих взаимодействием ионитов диглицидил(тио)карбамида И диметилол(тио)карбамида полиэтилен полиамином, меламином, ГИПАНом и ортофосфорной кислотой;

определена зависимость реакции образования ионитов от соотношения исходных мономеров, продолжительности, температуры и среды реакции; разработана технология получения ионитов на основе диглицидил(тио)карбамида и диметилол(тио)карбамида, усовершенствована технология сорбции металлов в металлургической промышленности и очистка производственных сточных вод.

Достоверность результатов исследования; обосновывается тем, что при идентификации полученных соединений были использованы современные физические и химические методы, полученные результаты объясняются в соответствии с практическим производством.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследований определяется выявлением способов получения с применением новых комплексообразующих ионитов из диглицидил(тио)карбамида, диметилол(тио)карбамида, меламина, полиэтиленполиамина, ГИПАН и ортофосфорной кислоты, предложением оптимальных условий синтеза, определением повышения сорбции комплексообразующих ионитов.

Практическая значимость результатов исследования заключается в синтезе высокосорбционных комплексообразующих ионитов, применении их в гидрометаллургической промышленности республики при извлечении благородных и цветных металлов из отходящих малоколичественных сточных вод и в очистке сточных вод.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов исследования и применения технологии синтеза комплексообразующих ионитов:

Эти комплексообразующие иониты внедрены для очистки и умягчения сточных вод на предприятиях при АО «Узкимёсаноат» (справка № 05-3583/М АО «Узкимёсаноат» от 4 ноября 2016 года). В результате применения новых

26 синтезированных ионитов разработанный способ извлечения благородных и редких металлов даёт возможность рекомендовать их для концентрирования и извлечения ионов драгоценных металлов из сточных вод гидрометаллургической промышленности.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены, в том числе, на 4 международных и 5 республиканских научно-практических конференциях.

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 19 научных работ. Из них 4 научных статей, в том числе, 3 в Республиканских и 1-в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией Республики Узбекистан для публикации основных

научных результатов докторских диссертаций.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

В первой главе диссертации «Современное состояние и перспективы развития комплексообразующих ионитов и их получение», проведена сравнительная характеристика анализов физико-химических основ синтеза азот-, серо-, кислород- и фосфорсодержащих комплексообразующих ионитов на эпихлоргидрина формальдегида, также И приведены литературных материалов по изучению сорбции ионов цветных, благородных и редких комплексообразующих металлов помощью ионитов технологических растворов.

Во второй главе диссертации «Исходные вещества и синтез азот-, серо-, кислород- и фосфорсодержащих комплексообразующих ионитов» приведены результаты по исследованию синтеза диглицидилкарбамида и диглицидилтиокарбамида на основе реакций взаимодействия карбамида и тиокарбамида с эпихлоргидрином и синтез комплексообразующих ионитов в результате взаимодействия их с некоторыми аминосоединениями и гидролизованным полиакрилонитрилом.

Реакции взаимодействия карбамида и тиокарбамида с эпихлоргидрином характеризуются сложным развитием процесса, обусловленным присутствием различных реакционноспособных функциональных групп.

27

Реакцию между тиокарбамидом и эпихлоргидрином проводили при комнатной температуре и различных соотношениях исходных компонентов. Смесь реагентов интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки, так как она гетерогенна и нестабильна. В процессе реакции рН раствора снижается от

10-11 до 4-6, а температура возрастает от комнатной до 50-100°С. Эти параметры контролировали с помощью иономера ЭВ-74. При этом его электроды вместе с термометром были помещены в реакционную среду.

Реакционная смесь сама разогревается после индукционного периода, длительность которого зависит от соотношения компонентов и общей концентрации. Наибольший выход полимера (65%) получен при 1:2 соотношении (карбамида) тиокарбамида и эпихлоргидрина. Реакцию проводили

в спиртовом растворе при температуре 40-80 °C и различных мольных соотношениях исходных компонентов. Для изучения кинетики процесса определяли изменение концентрации ионов хлора в реакционной массе. При этом повышение температуры до 80, как видно из рис.1 и 2 приводит к углублению реакции.

100	40	100 выхо д	40
Выход продукта,	20	продукта, [%]	20
80	0	продукта,	0
60	1 2 3	80	1 2 3
		взаимодейств эпихлоргидрином пр разных те 1) 40 °C (); 2)). Рис. 2. Кы взаимодейства эпихлоргидрином	нетические кривые вия карбамида с ри соотношении 1:2 при смпературах. 60°С (); 3)80°С (пнетические кривые ия тиокарбамида с при соотношении 1:2 к температурах.

1) 40 °C (); 2) 60 °C (); 3) 80 °C (

Результаты исследований показывают, что с повышением температуры скорость реакции увеличивается в 1,13-1,32 раза. Для получения диглицидилкарбамида и диглицидилтиокарбамида с высоким выходом требуется получить (карбамида) тиокарбамида и эпихлоргидрина при соотношении (1)1:2, как изображено на рис.1 и 2.

комнатной Тиокарбамид при температуре взаимодействует бурно, эпихлоргидрином Для c выделением тепла. снижения экзотермичности И равномерного течения реакции поликонденсации тиокарбамида с эпихлоргидрином проводили в присутствии растворителя. В качестве последнего были использованы: этиловый, изоамиловый спирты, диметилформамид, толуол.

28

Таблица 1 Условия получения и основные физико-химические характеристики ионитов

№	Мольное соотношен ие мономеров	T, °C	Функциона ль но активные группы ионитов	Выход полимер ов, %	Набухаемос ть ионитов	СОЕ 0,1 н НСІ мг∙экв/г
---	---	----------	---	---------------------------	--------------------------	------------------------------

ДГК+ПЭПА							
1	1:0,5	70	– NH2; =NH;	84	1,24	4,2	
2	1:1	80	= O; ≡ N	96	1,32	4,5	
3	1:1,5	90		85	1,40	4,0	
4	1:2	100		81	1,21	3,8	
5	1:2,5	110		79	1,24	3,7	
			ДГК	+M			
1	1:0,5	70	- NH ₂ ; =NH;	81	1,02	4,8	
2	1:1	80	= O; ≡ N	93	1,03	5,1	
3	1:1,5	90		78	1,05	5,7	
4	1:2	100		84	1,06	5,6	
5	1:2,5	110		81	1,02	5,6	
			ДГК+ГІ	ИПАН			
1	1:0,5	70	- NH ₂ ; =NH;	80	2,45	6,3	
2	1:1	80	= O; ≡ N; COOH; COONa	91	2,56	6,36	
3	1:1,5	90		82	2,61	6,1	
4	1:2	100		78	2,58	6,2	
5	1:2,5	110		74	2,52	6,1	
			ДГТ+Г	ІЭПА			
1	1:0,5	70		71	2,14	6,2	
2	1:1	80		97	2,12	6,4	
3	1:1,5	90		72	2,12	5,8	
4	1:2	100		76	2,21	5,85	
5	1:2,5	110		73	2,24	5,8	
			ДГТ	+M			
1	1:0,5	70		79	1,24	4,8	
2	1:1	80		95	1,23	4,75	
3	1:1,5	90		73	1,25	4,6	
4	1:2	100		72	1,26	4,65	
5	1:2,5	110		70	1,28	4,6	
ДГТ+ГИПАН							

1	1:0,5	70	70	2,40	6,6
2	1:1	80	93	2,46	6,5
3	1:1,5	90	78	2,51	6,55
4	1:2	100	75	2,48	6,5
5	1:2,5	110	74,5	2,50	6,5

Наибольший выход полимера достигается при использовании изоамилового спирта и диметилформамида. Скорость реакции и выход полимера значительно зависят от количества применяемого растворителя. Изучено влияние различного (0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5) весового соотношения растворителя и (карбамида) тиокарбамида на продолжительность поликонденсации и свойства продуктов. Использование 0.5-0.6 весовых частей растворителя на одну весовую часть тиокарбамида приводит к бурному течению реакции поликонденсации, при этом получается хрупкий полимер с низкой механической прочностью.

29

В связи с изложенным было установлено, что при взаимодействии диглицидилтиокарбамида диглицидилкарбамида (ДГК, полиэтиленполиамином, меламином и ГИПАНом в водной и органической средах протекает процесс самопроизвольной полимеризации при невысокой температуре (таблица 1). Исследование ЭТОГО процесса представляет несомненный интерес, так как позволяет выяснить механизм раскрытия эпоксигруппы эпихлоргидрина в процессе полимеризации, а также влияние природы аминогруппы на кинетику реакции и на свойства образующихся полимеров.

Реакция взаимодействия ДГТ+ПЭПА изучена при помощи ИК — спектроскопии исходных веществ и конечных продуктов. На ИК-спектрах синтезированных комплексообразующих ионитов на основе ДГТ+ПЭПА, характерные полосы поглощения эпоксидных групп в области 1278 см $^{-1}$ отсутствуют. В них проявляются частоты C — NH связи в области 760 см $^{-1}$ и аминогрупп в области 1625-1658, 3414 см $^{-1}$. В указанных спектрах проявляются частоты C—C связи в области 973-1071, CH и CH $_2$ группы в области 2829-2946 и 1455 см $^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям, проявляются полосы поглощения C = O, C = S в области 1400-1650 см $^{-1}$, что свидетельствует о сохранении связи C = O, C = S в полимеров.

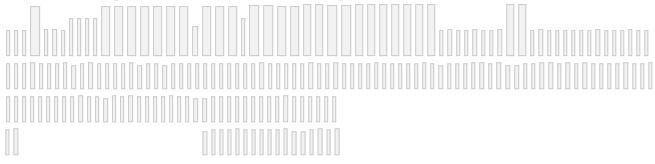
Результаты ИК-спектроскопии и элементного анализа, а также литературные данные показывают, что реакция полимеризации диглицидил карбамида и диглицидилтиокарбамида с аминосоединениями идёт по следующим предложенным схемам:

1.



ооразование диплицидилкароамида и диплицидилтиокароамида.

2. Образование сшитого продукта в результате взаимодействия диглицидилкарбамида и диглицидилтиокарбамида с ПЭПА:



30 здесь X=О и S

Исследование самопроизвольной полимеризации ДГТ+ПЭПА при различных молярных соотношениях исходных компонентов показало, что наибольший выход полимера достигается при эквимолярном соотношении исходных мономеров.

Однако, проведенные исследования показали, что температурный режим синтеза значительно влияет на их соотношение в конечном продукте. Так повышение температуры реакции от 60 °C до 100 °C при постоянном соотношении реагентов привело к увеличению доли полимера структуры с 11 до 33%, дальнейшее увеличение температуры способствует увеличению молекулярной массы полимера. Это означает, что повышение температуры приводит к повышению молекулярной массы.

В третьей главе "Физико-химические и комплексообразующие свойства синтезированных ионитов" приведены результаты изучения основных физико-химических свойств полученных ионитов.

Потенциометрическое титрование ионитов в OH^- - форме проводили методом отдельных навесок, в статистических условиях при весовом соотношении ионит:раствор = 1:100, при комнатной температуре.

Статические обменные емкости полученных ионитов сопоставляли с такими поликонденсационными, промышленными ионитами, как ЭДЭ-10П, АН-2Ф, АВ-16 и АН-31 (табл. 2).

 Таблица 2

 Основные свойства испытуемых ионитов

Показатели, ————————————————————————————————————	Насыпн ой вес, г/мл	Удельный объем набухшего ионита в ОН – форме, мл/г	СОЕ по 0,1н раство ру HCl, мг экв/г	СОЕ по 0,1н раствору HNО3, мг экв/г	СОЕ по 0,1н раствору H2SO4, мг-экв/г	Механи ческая прочнос ть, %
ДГТ+ПЭПА	0,60	2,4	6,2-7,0	6,0	6,2	99,7
ДГТ+М	0,65	3,8	4,6-4,9	4,2	4,3	99,8

ДГТ+ГИПАН	0,65	4,2	6,5-7	6,2	5,1	99,9
ДГТ+ФК	0,45	2,0	4,2-4,5	3,8	4,1	97,8
ДМТ+ПЭПА	0,60	2,2	4,3-4,5	4,0	4,1	99,7
ДМТ+М	0,65	3,6	6,0-6,5	5,4	5,8	99,7
ДМТ+ГИПАН	0,75	4,0	6,5-7	6,0	5,0	99,8
ДМТ+ФК	0,40	2,0	4,2-4,4	3,9	4,2	97,9
ДГК+ПЭПА	0,65	2,6	4,4-4,8	4,4	4,5	99,7
ДГК+М	0,65	3,8	5,7-6,0	6,2	6,0	99,4
ДГК+ГИПАН	0,70	4,3	6-6,7	6,2	5,1	99,8
ДГК+ФК	0,45	2,2	4,0-4,2	3,8	4,2	97,7
ДМК+ПЭПА	0,65	1,9	4,2-4,7	4,0	4,1	99,6
ДМК+М	0,55	3,2	6,0-6,5	5,5	6,0	99,5
ДМК+ГИПАН	0,70	4,2	6,5-7	6,0	5,0	99,8
ДМК+ФК	0,40	2,3	4,2-4,4	3,9	4,2	97,9
ЭДЭ-10П	0,60	4-4,5	7,5	-	8,5	97,7
AH-31	0,55	3,2	3,7	-	7,5	99,8
АН-2Ф	0,55	4,5-5	6,2	-	6	-
AB-16	0,65	4,5	3,4	-	-	-

31

В работе также исследована зависимость обменной способности полученных ионитов от рН среды и исходной формы ионогенных групп с использованием метода потенциометрического титрования. Результаты представлены в табл.3.

Наряду с ионообменной емкостью ионитов практическое значение имеет и скорость протекания ионного обмена - кинетика процесса. На полученных ионитах скорость сорбции ионов сульфатов, нитратов и хлоридов изучали по 0.1н растворам серной, азотной, соляной кислот в статических условиях.

Результаты потенциометрических исследований полученных ионитов

Иониты	СОЕ по 0,1 н раствору НСІ мг-экв/г	ОЕ по кривым потенциометрического титрования, мг-экв/г		рКон
		ОН – форма	SO4 – форма	
ДГТ+ПЭПА	6,5	6,0	4,5	9,5

ДГТ+М	4,8	4,10	3,3	8,4
ДГТ+ГИПАН	6,5	5,7	2,7	8,5
ДГТ+ФК	4,3	4,1	2,1	7,5
ДМТ+ПЭПА	4,3	4,0	4,3	9,0
ДМТ+М	6,0	5,6	3,1	8,2
ДМТ+ГИПАН	6,5	6,1	2,8	8,0
ДМТ+ФК	4,2	4,1	2,2	7,0
ДГК+ПЭПА	4,4	4,2	4,2	9,2
ДГК+М	5,7	5,5	3,0	8,0
ДГК+ГИПАН	6	5,7	3,0	8,3
ДГК+ФК	4,0	3,8	2,3	6,5
ДМК+ПЭПА	4,2	4,0	4,3	9,4
ДМК+М	6,0	5,7	3,2	8,3
ДМК+ГИПАН	6,5	6,2	2,9	8,5
ДМК+ФК	4,2	4,0	2,4	6,8
ЭДЭ-10П	5,5	4,2	4,5	-
AH-31	3,7	3,2	4,2	-
АН-2Ф	6	2,1	3,9	-
AB-16	3,4	3,2	4,0	-

Таблица 3 также подтверждает принадлежность испытуемых ионитов к группе слабоосновных. На основании кривых потенциометрического титрования было установлено, что поглощение анионов, в основном, происходит в слабокислых средах.

Из анализа кривых рисунка 3 следует, что характер изменения кривых титрования ионитов в ${\rm OH}^{\text{-}}$ и ${\rm SO_4}^{\text{--}2}$ формах одинаков и позволяет отнести их к группе слабоосновных ионитов.

Для сравнения также исследовали свойства ионита AB-16. На рис.4. приведены результаты опытов в координатах F- τ , где: F – степень достижения равновесия, %, τ -продолжительность сорбции, час.



Из рис.4. видно, что ионит ДГТ+ПЭПА быстро сорбирует ионов, чем промышленные иониты. AB-16 в этих условиях проявляет пониженные кинетические свойства.

Испытания на износоустойчивость предлагаемого сорбента проводят в шаровой мельнице со стальными шарами прокручиванием 100 г сорбента в течение 10 минут. Количество разрушенных частиц составляет 5,8 %. Высокая механическая прочность (99%), практически полная регенерируемость 8-25% - ными растворами кислот дают возможность применять иониты для промышленной сорбции меди и серебра из растворов.

Химическую стойкость исследуемых ионитов определяли по изменению обменной емкости, относительной потери механической прочности и набухаемости после обработки 5 н. растворами NaOH и H2SO4. Термостойкость ионитов определяли методом дифференциально-термического анализа в присутствии воды и горячего воздуха.

Таблица 4 Термическая устойчивость ионитов, обработанных водяным паром (температура нагрева 140°C в течение 10 часов)

Иониты	CO	ОЕ (мг∙экв	/г) по 0,1 в	Н.	Удельный объем набухших ионитов		
	до термообработки		после термообработки		до термооб	после термообр	
	NaOH	HC1	NaOH	HC1	ра ботки	аб отки	
ДГТ+ПЭПА	8	5,5-6	7,8	5,0-5,5	1,73	1,73	
ДГТ +М	7,5-8	4,5	8,2-8,5	6,2	2,4	2,6	
ДГТ +ГИПАН	8-8,5	6,5	9,2	5,5	2,1	1,9	
ДГТ +ФК	7,5	4,5	7	4-4,2	2,2	2,0	
ДМТ+ПЭПА	7,5-8	4-4,5	7,0-7,2	5,0-5,5	1,73	1,73	

ДМТ+М	7-7,5	6-6,5	7	6,2	2,4	2,2
ДМТ+ГИПАН	8,5	4,5	8,5	5,5	2,1	1,9
ДМТ+ФК	7-7,5	5	7,1	4,5	2,0	1,8

33

Устойчивость ионитов к термогидролизу определяли следующим образом: навеску ионита помещали в ампулы, заливали дистиллированной водой, ампулы запаивали и выдерживали при температуре 100°С в течение 48 часов. После термообработки ампулы вскрывали, ионит отделяли от водяной вытяжки, сушили до воздушно-сухого состояния, взвешивали и определяли обменную емкость, удельный объем и насыпной вес.

Уменьшение обменной емкости при нагревании ионита в воде объясняется происхождением процесса термической дезаминизации за счёт гидролизованных аминогрупп в водяной фазе. Поэтому проведено изучение влияния рН водной фазы на стойкость ионитов в процессе термогидролиза и результаты приведены в таблице 5.

Таблица 5 Исследование водных вытяжек ионитов после термообработки

Иониты	Водные вытяжки после термообработки в течение 48 часов					
	рН водной вытяжки	Содержание аминогрупп в водной вытяжке, мг экв/г	Потеря веса, %			
ДГТ+ПЭПА	8,5	0,84	3,8			
ДГТ+М	8,0	1,4	2,1			
ДГТ+ГИПАН	9,5	1,5	2,5			
ДГТ+ФК	6,4	0,70	2,0			
ДМТ+ПЭПА	8,0	0,81	3,4			
ДМТ+М	7,6	1,2	2,4			
ДМТ+ГИПАН	9,0	1,4	2,5			
ДМТ+ФК	6,2	0,65	2,3			
ЭДЭ-10П	9,5	1,7	8,5			
АН-2Ф	9,4	1,6	10,9			
AH-31	8,9	1,8	9,2			
AB-16	9,3	1,5	11,2			

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования ионитов ДГТ и ДМТ в процессах сорбции различных ионов не только при нормальной, но и при повышенной температуре.

Потенциометрические исследования ионитов в присутствии металлов и без них показали, что ход кривых титрования и образования координационных соединений зависит от ионной силы раствора, природы металла и его концентрации. Постоянная ионная сила (μ =0,1) создавалась введением 0,1 н NaCl.

Как видно из рисунка 5, увеличение концентрации ионов металла от 0,00625 до 0,0250 моль/л приводит к снижению основности ионита, что является следствием понижения гидрофильности аминогрупп в процессе комплексообразования, и тем значительнее, чем больше концентрация металла - комплексообразователя.

В присутствии различных металло-комплексообразователей, ход потенциометрической кривой зависит от природы катиона, которая определяет прочность комплекса. На рисунке 6 видно, что максимальный сдвиг кривой

34

наблюдается в присутствии ионов меди, и при этом образуется наиболее прочный комплекс. 1) без ионов металла (_____); 2) 0,00625 ионов меди. (); 3) 0,0125 (); 4) 0,0250 (1) без ионов металла (); **Периода** (моль/мл). **Рис.5. Кривые** 2) (0,025 мол/мл) меди (_____). Рис. 6. Кривые потенциометрического потенциометрического титрования ионитов на основе титрования ионита ДГТ+ПЭПА при различной концентрации ДГТ+ПЭПА

Увеличение в фазе ионита аминогрупп в гидратной форме и уменьшение концентрации раствора приводит к тому, что металл координирует максимально 2-3 аминогруппы при рН не более 5. Это является следствием того, что координации металлом большого числа аминогрупп препятствует трехмерная структура ионитов.

При изучении образования комплексных соединений ионитов с ионами разных металлов определено образование стабильных комплексных соединений с ионами меди методом потенциометрического титрования.

Значения констант устойчивости комплексов полученных ионитов с ионами Cu^{2+} , рассчитанные двумя методами, приведены в табл.6.

Таблица 6 Характеристика некоторых показателей комплексообразующей способности ионитов меди (II)

Иониты	COE	По Бьерруму			По Салдадзе		
	МΓ ЭКВ∕Г	lgK1	lgK2	lgKn	lgK1	lgK2	lgKn
ДГТ+ПЭПА	4,35	4,48	3,53	8,06	6,00	2,95	8,98
ДГТ+М	4,0	4,10	3,45	7,92	5,5	2,75	8,34
ДГТ+ГИПАН	4,55	4,76	4,61	9,07	6,55	5,24	11,49
AH-31	4,10	4,47	4,48	7,45	7,33	3,96	9,69

Сравнительно низкие значения констант устойчивости комплексов с металлами для ионитов обуславливаются не только изменением основности азота, но и пространственными затруднениями. Методом ИК-спектроскопии изучено изменение кислотно-основного равновесия (в интервале значений рН 2-10), степени заполнения функциональных групп сорбентов изученными ионами. В ИК-спектрах ионитов происходит изменение интенсивности полос поглощения в области 2000-1600 и 800-660 см⁻¹ (исчезновение полосы

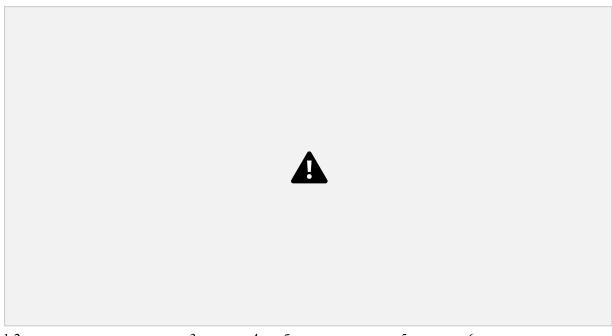
35 поглощения при 1650-1380 см⁻¹, уширение полосы при 1400-1070 см⁻¹), ответственных за асимметричные и симметричные колебания ионизированных серосодержащих групп. Об образовании комплексов ионит – металлов свидетельствуют данные ИК – спектроскопии. Во всех случаях в спектрах имеются характеристические полосы (1400 – 1300 см⁻¹) связи N – Me.

Результаты сорбционной способности ионитов показывают, что закомплексованность меди(II) возрастает и достигает максимального поглощения при рН, равном 3-5 (рис.7 и 8). В более щелочной среде, наряду с комплексообразованием, наблюдается образование осадков гидроокисей и основных солей из-за высокого значения рН в твердой фазе ионита.

```
3) Cd^{2+}(\square); Pb^{2+}(\square).
                                 3
4
                                 COE, мг-экв/\Gamma
COE, M\Gamma-3KB/\Gamma
                                 2
                                                                  1234
                                 2
                                 3
2
                                 1
                                                                  02468 Среда, рН
                                 4
1
                                                                  1) Cu<sup>2+</sup> ( ); 2) Zn<sup>2+</sup> (
                                                                  ); 3) Cd<sup>2+</sup>( ); Pb<sup>2+</sup>( )
0
                                 02468 Среда, рН
                                 1) Cu^{2+}(\square); 2) Zn^{2+}(\square
                                                       Рис. 8. Зависимость сорбционной
           Рис.7. Зависимость
       сорбционной способности
                                                        способности ионитов на основе
    ионитов на основе ДГТ+ПЭПА
                                                               ДГТ+М от рН среды
               от рН среды.
```

Исследование проводили в статических условиях из растворов сульфата меди (0,05 н, pH=3,5-3,8), никеля (0.1 н, pH=6,5), кобальта (0.1 н, pH=5,5), цинка (0.1 н, pH=5,5), кадмия (0.1 н, pH=5,5). Исходный и равновесный раствор анализировали на содержание в них катионов металлов методом трилонометрии (Cd²⁺, Zn²⁺), фотоколориметрии (Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺) и атомно-абсорбционной спектрометрии (Au³⁺, Ag⁺). Поглощенное количество ионов металлов (mм_е) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций. Продолжительность контакта ионитов с растворами - 5 суток, pH растворов определяли потенциометрическим методом.

В четвёртой главе диссертации приведёны "Технико экономическое обоснование и технология получения комплексообразующих ионитов" и разработан технологический процесс производства новых ионообменных смол и комплексообразующих ионитов в ГУП ТНИИХТ.



1-2-мерники исходных веществ; 3-реактор; 4-дробилка и очиститель; 5-сушилка; 6-емкость для готового продукта.

Рис. 12. Технологическая схема получения комплексообразующего ионита марки ТЭП-1.

Осуществлен и предложен синтез комплексообразующих ионитов марок ТЭП-1 по следующей технологической схеме (рис.12).

Кроме этого, разработано технико-экономическое обоснование и эффективность применения комплексообразующего ионита марки ТФП-1 в различных отраслях производства. Данный ионит изготовлен из дешевого местного сырья, экономически эффективен по сравнению с другими промышленными поликонденсационными ионитами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1. Предложены показатели технологического процесса, определяющие влияние соотношения исходных веществ на состав и свойства образованных продуктов в реакции поликонденсации диглицидилди(тио)-карбамида и диметилол(тио)карбамида с полиэтиленполиамином, меламином, гидролизованным полиакрилонитрилом и ортофосфорной кислотой, зависимость скорости реакции и выхода полимера от природы применяемых растворителей, а также установлены оптимальные условия синтеза комплексообразующих ионитов.
- 2. Установлен состав, строение и индивидуальность синтезированных соединений с помощью современных физико-химических методов анализов, таких как ИК-спектральный, элементный, дифференциальный термогравиметрический и химический.
- 3. Изучены набухание, термическая и химическая устойчивость, обменная емкость ионитов, сорбционные характеристики к ионам металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ag^+).

4. Рекомендована технологическая схема получения комплексообразующих ионитов марки ТЭП-1 и ТФП-1. Определена область применения и возможности использования полученных ионитов на основе химических, физико-химических и сорбционных свойств, а также рекомендовано к применению для извлечения благородных и цветных металлов из отходов гидрометаллургической и ювелирной промышленности, очистки и смягчения промышленных вод.

DSc.27.06.2017.T.04.01 AT TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

TERMEZ STATE UNIVERSITY SUE TASHKENT SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE CHEMICAL TECHNOLOGY

ESHKURBONOV FURKAT BOZOROVICH

SYNTHESIS AND RESEARCH OF NEW EFFICIENT COMPLEXING IONITES

02.00.14— Technology of organic substances and materials on their basis

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

Tashkent – 2017

The dissertation has been carried out at the Termez the state university and the state unitary enterprise of the Tashkent research institute of chemical-technology.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online www.tkti.uz andon the website of "ZiyoNET" information-educational portal www.ziyonet.uz.

Scientific supervisor: Turayev Hayit Hudaynazarovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Official opponents: Kadirov Tulkin Jumayevich

Doctor of Technical Sciences, Professor

Rafikov Adkham Salimovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Leading organization: National University of Uzbekistan

The defense of the dissertation will take place on «___» ____2017 in «____» at the meeting of Scientifical councel DSc.27.06.2017.T.04.01 at the Tashkent chemical-technological institute (Address: 100011, Uzbekistan, Tashkent, A. Navoi str.,32. Ph.: (99871) 244-79-21; fax: (99871) 244-7917; e-mail: tkti_info@mail.ru.).

The dissertation has been registreded at the Informational Resource Centre of Tashkent chemical-technological institute under № (Address: 100011, Uzbekistan, Tashkent, A. Navoi str.,32. Ph.: (99871) 244-79-21).

The abstract of the dissertation	has been distr	ributed or	n «»	_2017 year
Protocol at the register №	dated «	»	2017 year	

S.M.Turobjonov

Chairman of the Scientific Council for awardingof the scientific degrees, Doctor of Technical Sciences, Professor

A.S.Ibodullaev

Scientific Secretary of the Scientific Council for awarding the scientific degrees, Doctor of Technical Sciences, Professor

G. Rakhmonberdiyev

Chairman of the Scientific Seminar under Scientific Council for awarding the scientific degrees, Doctor of Chemical Sciences, Professor

40

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of research work is synthesis of new high performance multifunctional complexing ionites and their application in the course of a sorption of

noble and non-ferrous metals of ions from individual and mixed solutions.

The object of the research work are epichlorohydrin, formaldehyde, carbamide, thiourea, PEPA, cyanotriamide, hydrolyzed polyacrylonitrile, orthophosphoric acid, complexing ionites on their basis, the aqueous solutions containing color, infrequent and noble ions of metals.

Scientific novelty of the research work is as follows:

obtained selective, thermochemical resistance, polyfunctional nitrogen-, phosphorus-, oxygen- and sulfur-containing complexing resins based on epichlorohydrin-urea (thiourea), and formalin-urea (thiourea) with polyethylene polyamine, melamine, phosphoric acid and hydrolyzed polyacrylonitrile;

synthesized new effective and cheap complex-forming polyfunctional ion exchangers by the interaction of dimethylcarbodamide and dimethylolthiourea with hydrolyzed polyacrylonitrile and orthophosphoric acid on the basis of local raw materials;

determined the dependence of the reaction rate constant, the activation energy, the physicochemical properties of the obtained ion exchangers on temperature, the concentration of the initial substances and study of the kinetic synthesis processes;

determined the dependence of the basic chemical and physical-chemical properties (sorption of metals of silver, cobalt, zinc, nickel, copper, lead, sorption capacity, the degree of dissociation of functional groups) of import-substituting, complexing ion exchangers from chemical compounds and physicochemical properties of starting materials;

developed a technology for the preparation of complexing ion exchangers based on dimethyl-carbamide (dimethylolthiocarbamide) and diglycidyl-carbamide (diglycidylthiourea).

Implementation of the research results. On the basis of results of a research and development of technology of synthesis of complexing ionites: These complexing ionites are made at the Tashkent research institute of engineering chemistry at JSC Uzkimyosanoat and applied at a sewage disposal of the enterprises. (the reference No. 05-3583/M of JSC Uzkimyosanoat from 2016 on November 4). As a result the developed way of extraction of noble and rare metals with application of the synthesized new complexing ionites gives the chance to recommend them for concentrating and extraction of ions of precious metals from hydrometallurgical industry sewage.

The structure and volume of the thesis. The thesis consists of an introduction, four chapters, conclusion and bibliography. The volume of the thesis is 120 pages.

- 1. Джалилов А.Т., Эшкурбонов Ф.Б. Изучение термической устойчивости синтезированного комплексообразующего ионита и кинетики сорбции некоторых металлов. // Кимё ва кимё технологияси. Ташкент, 2013. №4. С.56-58. (02.00.00, №3);
- 2. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Эргашева Н.Н., Эшкурбонов Ф.Б. Исследование сорбции некоторых металлов на синтезированных комплексообразующих ионитах. // Узбекский химический журнал. Ташкент. 2013. №4. С.36-39. (02.00.00, №6);
- 3. Джалилов А.Т., Ширинов Ш.Д., Эшкурбонов Ф.Б. Янги кўпфункцияли гидрогеллар синтези ва уларнинг айрим металлар сорбциясида қўлланилишини ўрганиш. // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. Тошкент, 2014. №3. С. 63-67. (02.00.00, №8);
- 4. Djalilov A.T., Turaev H.H., Eshkurbonov F.B. The study of sorption and physico-chemical properties of the anion exchangers. // Journal «European applied sciences". –Germany. -№10. 2015. –P. 80-85. (02.00.00, №4);

II бўлим (II часть; II part)

- 5. Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Касимов Ш.А., Эшкурбонов Ф.Б.Синтез и свойства новых ионообменных смол. // Ёш олимлар, аспирантлар, магистрантлар ва тадкикотчиларнинг ІІ-анъанавий илмий амалий конференциялари материаллари тўплами. Термиз, 2012. 81 б.
- 6. Джалилов А.Т., Эшкурбонов Ф.Б. Синтез и свойства новых комплексообразующих ионитов. // III международная конференция по химии и химической технологии. Ереван. 2013. С. 444-446
- 7. Тураев Х.Х., ДжалиловА.Т., Касимов Ш А., Эргашева Н Н., Эшкурбонов Ф.Б. Изучение физико-химических свойств синтезированного комплексообразующего анионита. // III международная конференция по химии и химической технологии. -Ереван. 2013. С. 450-452.
- 8. Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Касимов Ш.А., Эргашева Н.Н., Эшкурбонов Ф.Б. Исследование сорбции некоторых металлов на синтезированных комплексообразующих ионитах. // III международная конференция по химии и химической технологии. -Ереван. 2013. С. 453-455.
- 9. Тураев Х. Х., Джалилов А.Т., Эшкурбонов Ф.Б. Синтез и свойства ионообменных смол. // III международная конференция по химии и химической технологии. -Ереван. 2013. С. 457-459
- 10. Джалилов А.Т., Эшқурбонов Ф.Б. ИК-спектроскопическое исследование синтезированных комплексообразующих ионитов. // III международная конференция по химии и химической технологии. -Ереван. 2013. С. 460-462.
 - 11. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Эшкараев С.Ч., Кенжаев Д.Р.,
- 42 Эшқурбонов Ф.Б. Исследование сорбции платиновых металлов с ионообменним сорбентом. // XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов.-Красноярск. -2013. С. 120.
- 12. Эшқурбонов Ф.Б., Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Қосимов Ш.А., Иззатиллаев Н.А. Эпихлоргидрин асосида олинган олигомерларнинг ИҚ –

- спектроскопик тахлили. // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» IV Республика илмий-амалий анжумани. II кисм .-Термиз-2014. —243-244 б.
- 13. Эшкурбонов Ф.Б., Тураев Х.Х., Қосимов Ш.А., Расулов А.А. Эпихлоргидрин асосида олинган ионитлар ёрдамида мис (II) нинг сорбциясини ўрганиш. // // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» IV- Республика илмий-амалий анжумани. II қисм.- Термиз.-2014. —245-246 б.
- 14. Эшқурбонов Ф.Б., Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Қосимов Ш.А., Абдималиков И.И. Эпихлоргидрин асосида синтез қилинган ионитларнинг алмашиниш сиғимини ўрганиш. // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» IV- Республика илмий-амалий анжумани. II қисм.- Термиз.-2014. –247-248 б.
- 15. Эшқурбонов Ф.Б. Ионитлар ёрдамида кумуш (I) металлини чуктириб ажратиш усулини урганиш. // Ёш олимлар ва талабаларнинг «ХХІ АСР ИНТЕЛЛЕКТУАЛ АВЛОД АСРИ" шиори остида утказилаётган республика илмий-амалий конференцияси. Бухоро. 2014. 84-86 б.
- 16. Эшкурбонов Ф.Б. Хонжиза полиметалл рудасидан металларни сорбцион ажратиш. // Ёш олимлар ва талабаларнинг «ХХІ АСР ИНТЕЛЛЕКТУАЛ АВЛОД АСРИ" шиори остида ўтказилаётган республика илмий-амалий конференцияси. Тошкент. 2015. 210-213 б.
- 17. Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Холбоева А.И. ИК спектроскопического идентификации полученного сорбентов. // «Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения». Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. -Уфа. 2015. С. 186-189.
- 18. Эшкурбонов Ф.Б., Джалилов А.Т. Сорбция ионов цветных металлов новыми анионитами на основе олигомера эпихлоргидрина и тиомочевина. // XI Международная Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт-Петербург. 2015. С. 405-409.
- 19. Эшкурбонов Ф.Б. Ионитларни синтез қилиш. // XXI —аср технологиялари. Тошкент. 2015. №4(29). 28-30 б.

Бичими $60x84^{1/16}$. Ризограф босма усули. Times гарнитураси. Шартли босма табоғи:6т. Адади 100. Буюртма № 22.

«ЎзР Фанлар Академияси Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилган. Босмахона манзили: 100170, Тошкент ш., Зиёлилар кўчаси, 13-уй.