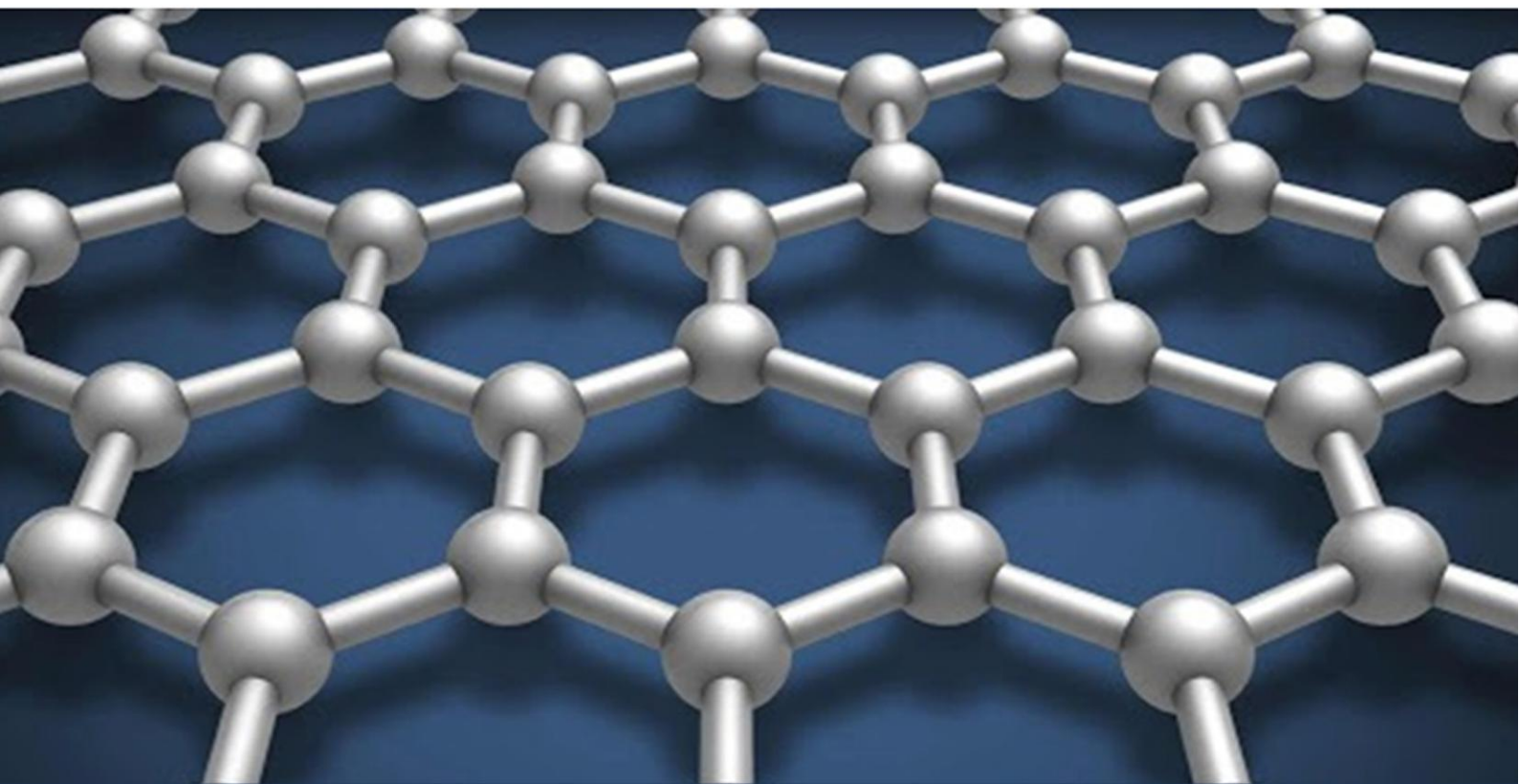


ISSN 2091-5527
№ 4/2025

Ўзбекистон

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Ўзбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнев А. Е. Технология эластомерных материалов: учебник. Москва: ИСТЕК, 2009. 502 с.
2. Карманова О.В., Попова Л.В., Поименова О.В. Создание активирующих систем для эффективной вулканизации эластомеров. [Creation of activating systems for effective vulcanization of elastomers] Вестник VGTUIT, 2014, no.3, pp. 126-129
3. Santhosh, A.A. Recent developments in crosslinking of elastomers / A.A. Santhosh, J. Kuruvila, T. Sabu // Rubber Chemistry and Technology. 2005. -V.78. - Is.3 - P. 458-488.
4. Shershnev V.A. Development of ideas about the role of activators of sulfuric vulcanization of hydrocarbon elastomers. [Development of representations of the role of activators sulfur cured hydrocarbon elastomers]. Part 1. Caoutchouc and rubber., 2012, No. 2. 1, p. 31-36. (In Russian).
5. Zaharescu, T. Assessment on radiochemical recycling of butyl rubber // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2012. - V.185. - P. 360-364.
6. Liu, J. Yu, K. Bikane, T. Chen, C. Ma, B. Wang, L. Sun, Rubber pyrolysis: kinetic modeling and vulcanization effects, Energy 155 (2018) 215–225. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124378
7. M. Wang, J. Zhu, S. Zhang, G. You, S. Wu, Influencing factors for vulcanization induction period of accelerator natural rubber composites: molecular simulation and experimental study, Polym. Test. 80 (2019) 1–6. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124378
8. Ibadullaev A., Techadaevf E.U., Vapaev M.D. Modification of mineral fillers and their influence on properties of rubbers // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences № 3-4 2016, March-April 125-128 s
9. Уральский М.Л., Горелик Р.А., Буканов А.М. Контроль и регулирование технологических свойств резиновых смесей.-М.: Химия, 1983.-126 с.
10. Востракнутов Е.Г., Новиков М.И., Новиков В.И., Прозоровская Н.Я. Переработка каучуков и резиновых смесей (реологические основы технология, оборудование). - М.: Химия, 1980. – 280 с.
- 11, Akhmadzhonov S.A., Teshabaeva E.U., Vapaev M.D. A.Ibadullaev. Investigation of modified angren caoline as filling and activator of vulcanization of some elastomeric compositions // Austrian Journal of Tech-nical and Natural Sciences Austria. 2018., №9-10, - С.29-33.
12. Тешабавеа Э.У., Вапаев М.Д. Свойства модельных резиновых смесей с модифицированным Ангренским каолином // Химия и химическая технология. Ташкент, № 3-2019.-, С. 48-52.
13. Teshabayeva E., Axmadjanov S., Turobdjonov S., & Tursunaliev M. Properties of elastomer compositions filled with a multifunctional filler. In AIP Conference Proceedings (Vol. 3045, p. 06007 No. 1). AIP Publishing. (2024).
14. Vapaev M.D., Teshabaeva E.U., Akhmadzhonov S.A., Ibodullayev A. Investigation of modified Angren caoline as filling and activator of vulkanization of some elastomeric compositions. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, № 9-10., 2018, 29-33.

ОРГАНОБЕНТОНИТЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА *APIS MELLIFERA* ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

¹Алиева Мукадас Туйчиевна, ¹Ихтиярова Гулнора Акмаловна,
²Ганибекова Махлиё Фарход кизи

¹Ташкентский государственный технический университет, г. Ташкент

²Ангренский университет Республики Узбекистан, г. Ангрен

Аннотация. В работе изучены процессы сорбции ионов металлов на органобентонитах (ДБ+ХЗ (2), ВВ+ХЗ (3), ПБМБ+ХЗ (5)) и органовермикулите (КВ+ХЗ (6)), полученных на основе хитозана *Apis Mellifera* из вермикулитовых глин Тебинбулок (КВ), Дехканабадской (ДБ), Навоийской (ВБ), Навбахорской (ПБМБ, ПБГ, ПБГ), расположенных в различных регионах Республики Узбекистан.

Проведено исследование зависимости сорбции металлов от рН среды, типа органовермикулита и органосорбента. Подробно изучены процессы сорбции и десорбции ионов переходных металлов.

Проанализирована зависимость статической обменной ёмкости органосорбентов от рН среды. Установлено важное значение цикла регенерации сорбента для практического применения органосорбентов.

Ключевые слова: переходные металлы, местное сырьё, бентонит, хитозан, сорбция, десорбция.

Введение. Стремительный рост населения и развитие обрабатывающей промышленности в мире ежегодно увеличивают потребность в эффективной очистке промышленных сточных вод. Как известно, промышленные предприятия по всему миру сбрасывают в сточные воды красители, тяжёлые металлы, органические

реагенты, поверхностно-активные вещества и другие химические соединения, концентрация которых часто превышает допустимые нормы [1–4].

В последние годы, в связи с ростом числа промышленных предприятий, всё больше внимания уделяется проблеме очистки сточных

вод от вредных веществ. Хотя минеральные глины являются доступным и эффективным сорбционным материалом, их практическое применение ограничено. Основными недостатками являются низкая удельная поверхность, трудности регенерации и ограниченная сорбционная ёмкость.

В связи с этим, исследования показали, что сточные воды могут эффективно очищаться с использованием биокомпозитов на основе хитозана и минеральных глин [5–7].

Материалы и методы. Для определения сорбции ионов цветных металлов из водных растворов были приготовлены искусственные растворы с использованием солей CuSO_4 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Изменения концентраций металлов после сорбции определялись спектрофотометрически. Использовался спектрофотометр UV 5100 (Metash, Китай).

В ходе исследований с использованием спектрофотометрического метода определяли изменение концентрации ионов металлов в растворе после сорбции синтезированными органосорбентами. Для этого были приготовлены стандартные растворы солей металлов с известной концентрацией и зарегистрированы их спектры поглощения. Измерения проводились с применением спектрофотометра UV 5100 (Metash, Китай).

При получении спектров использовались спектры поглощения ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в виде их комплексных соединений. В ходе экспериментов ионы Cu^{2+} в водных растворах определялись в форме медно-аммиачного комплекса. С целью обоснования применения органосорбентов для очистки сточных и технологических вод от ионов меди и никеля был разработан технический режим сорбции в динамических условиях. Для этого сорбент помещали в колонку с насыпной плотностью $0,2 \text{ г/см}^3$, активировали $0,1 \text{ н}$ раствором NaOH и пропускали через неё раствор CuSO_4 с концентрацией $0,1 \text{ г/л}$.

Результаты и обсуждение. Динамическая обменная ёмкость (ДОЕ) сорбента по ионам Cu^{2+} составила 175 мг/г при $\text{pH} = 4,2$ и достигала 330 мг/г при $\text{pH} = 12$. Анализ данных показал, что эффективность сорбции ионов меди зависит от значения pH среды, что связано с изменением ионного состояния Cu^{2+} .

Сорбция меди наблюдается и в кислой среде (ДОЕ = 175 мг/г при $\text{pH} = 4,4$), что обусловлено образованием хелатных комплексов между ионами меди и аминогруппами на поверхности органосорбента.

Учитывая это, была проведена серия исследований по изучению зависимости сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} от pH раствора с использованием синтезированных органобентонитов.

Полученные данные свидетельствуют о зависимости сорбции металлов от pH среды, типа органOVERМИКУЛИТА и органосорбента. Сорбция ионов металлов на органOVERМИКУЛИТЕ и органосорбентах возрастает при $\text{pH} = 4\text{--}5$.

По результатам исследования сорбции металлов, статическая обменная ёмкость органосорбентов в оптимальной среде (мг-экв/г) составляет:

$$\begin{aligned} \text{Ni}^{2+} &- 2,1 \text{ (при } \text{pH} = 5), \\ \text{Cu}^{2+} &- 2,5 \text{ (при } \text{pH} = 4). \end{aligned}$$

Также установлено, что степень сорбции ионов металлов при увеличении pH среды раствора проходит через максимум в интервале pH от 2 до 6. При дальнейшем повышении pH - от нейтральной до щелочной среды - степень сорбции уменьшается.

Это указывает на то, что при сорбции ионов металлов в кислой среде образуются кислотные комплексы различного состава, а также ионные ассоциации с протонированными активными функциональными группами органосорбентов.

Оптимальные значения pH для сорбции соответствуют значениям pH , при которых формируются кислотные комплексы соответствующих металлов. Соответственно, степень сорбции исследуемых ионов металлов на органосорбентах увеличивается в следующем порядке: $\text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$.

Органосорбенты содержат амино- и гидроксогруппы, причём в слабокислой среде эти группы активируются за счёт протонирования. В результате сорбция ионов металлов происходит за счёт образования ионных связей с активированными функциональными группами на поверхности органосорбентов.

При переходе раствора в щелочную среду ионы металлов выпадают в осадок в фазе органосорбента, образуя соответствующие гидроксиды, а в сильнощелочной среде — гидроксокомплексы.

По результатам исследования сорбции металлов органосорбентами, статическая обменная ёмкость (мг-экв/г) в оптимальной pH -среде составляет: Ni^{2+} — до $2,4\text{--}2,78$ (при $\text{pH} = 5$); Cu^{2+} — до $3,21\text{--}4,25$ (при $\text{pH} = 5$).

Отчётливо видно, что обменная ёмкость увеличивается. Степень сорбции ионов металлов достигает максимального уровня в диапазоне pH от 4 до 7. Это свидетельствует о том, что в слабокислой среде сорбция ионов

металлов сопровождается образованием кислотных комплексов различного состава, а также ионных ассоциаций с протонированными активными функциональными группами лиганда — аминогруппами.

Установлено, что время сорбции ионов меди и никеля на органосорбентах составляет: Cu^{2+} — 30–45 минут, Ni^{2+} — 50–60 минут.

Свойства исследуемых органосорбентов сравнивались с промышленными сорбентами. На основании полученных результатов установлено, что данные органосорбенты по своим характеристикам не уступают широко применяемым зарубежным сорбентам типа БАУ-А и КУ-2-8, которые эффективно используются в различных отраслях промышленности.

В настоящее время существует несколько методов удаления или снижения концентрации ионов металлов, содержащихся в сточных водах. Особое значение среди них имеет метод сорбции ионов металлов с использованием различных органосорбентов.

С учётом этого были изучены изотермы сорбции ионов меди и никеля на основе моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. По результатам моделирования, рассчитанные параметры изотерм Ленгмюра для сорбции ионов Cu^{2+} на органосорбентах, модифицированных хитозаном, составили: $q_{\max} = 181,8\text{--}212,7 \text{ мг/г}$, K_L — *соответствующие значения коэффициента Ленгмюра*.

Значения коэффициента Фрейндлиха K_F увеличились до $3,76\text{--}4,04$, что свидетельствует о повышенной сорбционной способности модифицированных органосорбентов.

Проведён анализ расчётных параметров кинетических моделей псевдопервого и псевдвторого порядка сорбции ионов Cu^{2+} на органосорбентах. При сравнении этих моделей установлено, что расчётное значение кинетического параметра псевдвторого порядка для ионов Cu^{2+} составляет $q_e = 153,8\text{--}172,4 \text{ мг/г}$. С использованием аналогичных методов были рассчитаны параметры кинетических моделей псевдопервого и псевдвторого порядка для сорбции ионов Ni^{2+} . На основании данных по процессу адсорбции ионов Cu^{2+} на органосорбентах произведён расчёт изменения термодинамических функций.

Термодинамические параметры процесса определялись на основе зависимости константы равновесия от температуры согласно уравнению: $\Delta G = -RT \ln K$. Поскольку $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, были рассчитаны значения ΔH и ΔS . Для этого строился график зависимости $\ln K$ от $1/T$, и по тангенсу угла наклона прямой

определялись значения ΔH и ΔS . С повышением температуры максимальная величина адсорбции органосорбентами увеличивается. При этом наблюдается неоднозначное изменение значения константы равновесия - в некоторых случаях она увеличивается, в других уменьшается.

Для органосорбентов значения термодинамических параметров составили: $\Delta H^0 = 1,95\text{--}5,0 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^0 = 7,97\text{--}17,45 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

Изменение константы равновесия с температурой связано с тем, что связывание ионов происходит не только за счёт ионного переноса, но и за счёт слабых физических взаимодействий. Поскольку такие взаимодействия ослабевают с повышением температуры, это приводит к снижению значения константы равновесия. На основании полученных изотерм установлено, что процесс адсорбции ионов Cu^{2+} на органосорбентах при различных температурах соответствует механизму мономолекулярной сорбции.

В настоящее время для практического применения органосорбентов важным показателем является возможность их многократного использования, то есть цикл регенерации.

Регенерация органосорбента проводилась с использованием 0,5 н раствора серной кислоты (H_2SO_4). Установлено, что органосорбент обладает высокой химической стабильностью и сохраняет сорбционные свойства при многократном использовании. Как показано в таблице ниже, динамическая обменная ёмкость (ДОЕ) изменялась всего на 5–10 % после 10 циклов сорбции-десорбции.

Для сравнения аналогичным образом были исследованы процессы сорбции-десорбции ионов Ni^{2+} .

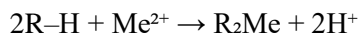
Таким образом, органOVERМИКУЛИТЫ и органобентониты, модифицированные вермикулитом и бентонитом на основе хитозана, могут эффективно применяться для очистки сточных вод от ионов меди (Cu^{2+}) и никеля (Ni^{2+}), а также для концентрирования технологических растворов.

В представленной выше таблице приведены результаты исследования влияния начальной концентрации ионов Cu^{2+} в растворе на динамическую обменную ёмкость (ДОЕ) органосорбента, а также зависимости степени сорбции от скорости протекания раствора через колонку, заполненную органосорбентом.

Таким образом, сорбционная ёмкость органосорбента остаётся высокой даже при увеличении скорости протекания раствора в 3–4

раза, что делает его перспективным для практического применения в системах водоподготовки.

В процессе сорбции ионы металлов обмениваются с ионами функциональных групп органосорбента по следующей ионно-обменной реакции:

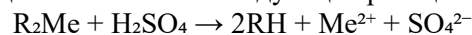


Одним из современных аналитических методов исследования сорбции ионов тяжёлых металлов из водных растворов является энергодисперсионный спектральный анализ (ЭДСА). С использованием данного метода были получены энергодисперсионные спектры бентонитовых глин и модифицированных на их основе органосорбентов, на основании которых был установлен элементный состав исследуемых образцов.

При сравнении состава исходных промышленных сточных вод и проб после их пропускания через колонку с органосорбентом установлено эффективное удаление следующих ионов металлов: железо (Fe) — 5,2–5,5 мг/л; титан (Ti) — 4 мг/л; калий (K) — 2 мг/л; кальций (Ca) — 5,9 мг/л. Кроме того, сорбируются даже такие радиоактивные элементы, как церий (Ce) — 4,13 мг/л; ванадий — удаляется в 3,9 раза

эффективнее; никель — на 0,12 %; марганец (Mn) — на 0,27 %; сера (S) — до 0,18 %.

Теоретически, в зависимости от концентрации металлов в десорбируемом (элюированном) растворе, формируются элюционные кривые, отражающие динамику выхода металлов из сорбента. Для построения таких кривых из полученного десорбата через определённые временные интервалы отбирались пробы, в которых определяли количественное содержание металлов. Процесс десорбции описывается следующей реакцией:



В заключение следует отметить, что среди исследованных органосорбентов, синтезированных на основе хитозана, наивысшей сорбционной способностью по отношению к радиоактивному элементу церию обладали образцы: ДБ+ХЗ (2), ВВ+ХЗ (3), ПБМБ+ХЗ (5), а также органOVERМИКУЛИТ КВ+ХЗ (6). Это позволяет рассматривать указанные сорбенты как эффективную альтернативу импортным материалам, с возможностью их локального производства и практического применения в системах очистки сточных вод.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Хадеми Ф., Салехи М.Б., Мортахед Х.Р. и др. Разработка и изготовление нанокomпозитного гидрогеля Co([CHITOSAN-AMPS-AA]/PEI-MBA) в качестве эффективного решения для удаления ионов олова и платины при очистке сточных вод: селективное восстановление платины // *J Polym Environ.* – 2024. – P. 10924. – DOI: 10.1007/s10924-024-03356-9.
2. Рахими Ш. и Ираннаджад М., Удаление сульфатов из кислотных шахтных дренажей с помощью модифицированного хитозаном красного шлама с использованием аналитических методов: изотермических, кинетических и термодинамических исследований. *Journal of Environmental Engineering.* 2024. Том 150, Выпуск 10. P.7304. DOI:10.1061/JOEEDU.EEENG- 7304.
3. Boceiri N. et.al. Preparation and antibacterial activity of new N-salicylideneaniline organomodified Algerian clays. *Applied Clay Science* 2023., (246) P.107184.
4. Aliyeva M.T., Xolturayeva N.R., Ikhtiyarova G.A. Obtaining compositions based on local raw materials for textile industrial wastewater treatment. *Австрский журнал технических и естественных наук. AJTNS.* 9-10. 2022. P. 36-40. DOI:/10.29013/AJT-22-9.10-36-40.
5. M. Aliyeva, G.A. Ikhtiyarova, N. R. Xolturayeva, D. Q. Shomurodov, O. A. Geldiyev// Obtaining an organosorbent based on Apis Mellifera chitosan and bentonite and using it in cleaning textile wastewater from dyes and metals. 2024. https://www.e3conferences.org/articles/e3sconf/abs/2024/27/e3sconf_icecae2024_03051/e3sconf_icecae2024_03051.html
6. E.Egamberdiyev, Kh. Khaydullaev, S. Abdurazzoqova, Q. Khoshimov, O. Muratkulov, Kh. Tilovov, B. Rakhimjonov, M. Alieva // Composite papers based on natural polymers. // 2024. https://www.e3conferences.org/articles/e3sconf/abs/2024/27/e3sconf_icecae2024_03031/e3sconf_icecae2024_03031.html.
7. Baxtiyor Shaykulov, Fayzulla Nurkulov, Abdulahat Djalilov/ Investigation of fire-resistant metal coatings/ *Science and innovation International Scientific journal* 5 may 2023, p. 162-165. (<https://oak.uz/pages/4802>).

СОДЕРЖАНИЕ

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокompозитов

- Хурсанов А.Х., Негматов Ж.Н., Курбонов У.М., Негматова К.С., Негматов С.С., Абед Н.С., Икрамова М.Э., Рахимов Х.Ю.** Исследование и разработка эффективных составов композиционных химических флотореагентов-вспенивателей на основе органо-неорганических ингредиентов для применения в процессе флотации цветных и благородных руд 3
- Абед Ф.Ж.** Разработка методов качественного и количественного анализа действующих веществ фотоплёнок на основе жидкого экстракта Алоэ и метилурацила 9
- Самандаров Х.О., Вапаев М.Д., Собиров Ж.С., Ибадуллаев А.С., Тешабаева Э.У.** Эластомерная композиция наполненных кизилгия Ангреноского месторождения для машиностроения 13
- Алиева М.Т., Ихтиярова Г.А., Ганибекова М.Ф.** Органобентониты на основе хитозана *Apis Mellifera* для сорбции ионов переходных металлов 17
- Содикова М.А., Шомуротов Ш.А., Каримов А.** Полимерные композиты на основе фиброина шелка и полиальдегиддекстрана 21
- Шакарова Д.Ш.** Оптимальный процесс синтеза гибридного нанокompозитного фиброин/кремнеземного адсорбента с применением золь-гель технологии 25
- Parpiyeva D.A., Doliyev G'.A., Mamajanov S.B.** Mahalliy xomashyolar asosida olingan surkov kompozitning fizik-kimyoviy tahlili 28
- Mardonqulov Sh.O', Karimov K.A., Turaxodjayev N.J., Turahujayeva Sh.N.** Eritmadagi alyuminiy oksidi konsentratsiyasining haroratga bog'liqligini eksponensial modellashtirish 32
- Абдуллаева Г.А.** Синтез, структурная характеристика комплексов кадмия(II) на основе 2-меркаптобензиотиазола 34

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

- Негматов С.С., Абед Н.С., Намозов С.С., Саидкулов С.А., Жовлиев Ш.Х., Негматова К.С., Султанов С.У., Негматов Ж.Н.** Исследование коррозионностойкости и физико-механических свойств ненаполненных полимерных материалов и покрытий из них для применения в машинах, механизмах и оборудовании скважин нефтегазовой и металлургической промышленности 39
- Мардонакулов Ш.У., Каримов К.А., Турахужаева Ш.Н., Махмудов Ф.М., Носирходжаев И.А., Тураходжаев Н.Д.** Флюсы, применяемые для снижения окисления при плавке алюминиевых сплавов 42
- Mirzaraximov A.A., Komilov Q.O', Kurbanova A.Dj., Muxamedov G'.I.** Modifikatsiyalangan karbamido-formaldegid oligomeri va fosfogips asosidagi kompozitsion materiallarning fizik-kimyoviy, mexanik va ekspluatatsion xossalari 44
- Негматов С.С., Холматов Э.А., Абед Н.С., Негматов Ж.Н., Косимов Ш.Б., Халимжанов Т.С.** Исследование физико-механических свойств физически модифицированных композиционных терморезистивных полимерных материалов и покрытий на их основе 47
- Мухамедов А.А., Гузашвили К.В., Инагамов У.Ш.** Практические возможности получения термодиффузионных слоев хрома 51
- Turakhujaeva Sh.N., Sharipov K.A., Mardonakulov Sh.U., Karimov K.A., Turakhujaeva A.N.** The effect of modifiers on the melt during the smelting of aluminum alloys in gas furnaces 54
- Хасанов С.М., Ўнгбоев А.М.** Окисление конструкционных обрабатываемых материалов при их намагничивании 55
- Бекмурзаев Н.Х.** Кинетика формирования борированного покрытия на поверхности стальной отливки... 58
- Казаков А.С., Исмадова Р.А., Амонов М.Р., Полатов Б.Б.** Изучение физико-механических показателей хлопчатобумажной пряжи, ошлихтованной полимерными композициями 62
- Каршиев М., Файзиев М.М.** Исследование объёмного износа деталей почвообрабатывающих сельскохозяйственных машин, полученных газопламенным напылением с последующим оплавлением ... 65