

Ўзбекистон

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Ўзбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

УДК: 544.72:546.65:678.743

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТА ДЛЯ СОРБЦИИ Mo(VI) НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Гафурова Дилфуза Анваровна, Юсупова Наргиза Махаммасиддик кизи,
Курбанов Хакимхон Голибович, Шахидова Дилбар Нематовна,
*Рустамов Махаммасиддик Куканбаевич, Гуломова Ирода Ботиржонова

*Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека
Узбекский комбинат технологических металлов, АО, Чирчик, Узбекистан

Аннотация. Разработан анионообменный сорбент (П-МДА-6) на основе модифицированного поливинилхлорида (ПВХ) гексаметилендиамином (ГМДА), для эффективного извлечения ионов молибдена (VI) из растворов. Методами ИК-спектроскопии, потенциометрии и электронной микроскопии установлено строение, кислотно-основные свойства синтезированного материала. По результатам исследования, сорбент Р-МДА-6 продемонстрировал эффективные результаты по сорбции ионов молибдена (VI) из растворов.

Ключевые слова: поливинилхлорид, гексаметилендиамин, анионит, сорбция, молибден (VI), модификация полимеров.

Введение. Молибден (VI) относится к стратегически важным элементам, применяемым в металлургии, катализе и химическом машиностроении. В связи с ростом объемов переработки молибденсодержащих концентратов и сточных вод промышленности актуальной задачей становится разработка эффективных, дешевых и экологически безопасных методов извлечения ионов Mo(VI). Сорбционные методы, особенно с применением ионообменных материалов, обладают рядом преимуществ: высокой избирательностью, возможностью регенерации сорбента и концентрирования ценных компонентов.

Создание новых сорбентов для извлечения ионов молибдена (VI) из технологических растворов и сточных вод является одной из актуальных задач физико-химии и технологии полимерных сорбентов. Сорбционные методы, основанные на использовании анионообменных материалов, отличаются высокой селективностью, простотой и возможностью многократного использования [1-3].

В мировой практике разработка сорбентов направлена на повышение эффективности и селективности при минимизации себестоимости. Работы зарубежных ученых [4-6] показали, что функционализация полимерных носителей азот-, серо- и фосфорсодержащими группами значительно усиливает сорбцию анионов металлов. Особенно перспективны полимеры с аминогруппами, образующими донорно-акцепторные связи с ионами Mo(VI). В работах [7-8] показано, что азотсодержащие сополимеры и модифицированные ПВХ-матрицы проявляют высокие значения обменной ёмкости и устойчивость в кислых средах. ПВХ является доступным полимером, который при модификации азотсодержащими соединениями приобретает анионообменные свойства.

Таким образом, анализ литературы показывает, что модификация ПВХ с гексаметилендиамином (ГМДА) перспективный путь получения эффективных анионитов для сорбции Mo(VI). Исследования отечественных авторов дополнили мировой опыт, показав возможность промышленного внедрения подобных материалов.

Материалы и методики. Исходный суспензионный поливинилхлорид (ПВХ) марки С-7059 является промышленный многотоннажным полимером. Выбор данного материала обусловлен следующими факторами, во-первых, доступностью и во-вторых, дешевизной объекта исследования (ПВХ). И из него в дальнейшем был получен гранульный ПВХ с размером частиц 1-1,2 мм, которого модифицировали гексаметилендиамином.

Результаты и обсуждение. Известно, что растворитель выступает в роли активного участника химического процесса, оказывая существенное влияние на скорость, селективность, а иногда и направление реакции. Было исследовано влияние концентрации ГМДА на реакцию модификации ПВХ на значение статической обменной ёмкости полученных анионитов. Результаты изучения влияния концентрации ГМДА на СОЕ модифицированного ПВХ приведены на рис. 1.

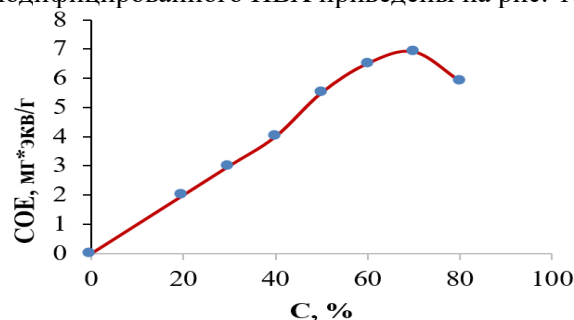


Рис. 1. Зависимость статической обменной ёмкости от концентрации ГМДА ($\tau=8$ часов; $T=433$ К)

Как видно из рис.1 повышение концентрации модифицирующего агента положительно влияет на процесс модификации ПВХ, о чем свидетельствует увеличение значения СОЕ полученных анионитов, который косвенно указывает на процент модификации полимера. Таким образом, наиболее подходящей концентрацией для проведения реакции модификации ПВХ гексаметилендиамином был использован 70%-ый раствор последнего. Дальнейшее повышение концентрации ГМДА (80%) приводит к частичному растворению полимера.

После оценки влияния концентрации модифицирующего агента на значение СОЕ синтезированных анионитов было установлено, что оптимальной концентрацией ГМДА при модификации ПВХ является 70% раствор ГМДА в глицерине. Следующим этапом исследований было выявление наиболее приемлемой температуры реакции модификации ПВХ гексаметилендиамином. Реакцию проводили взаимодействием исходного поливинилхлорида 70% раствором ГМДА в глицерине при T=408, 418, 428, 438, 448 К, в течении 8 часов. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Влияние температуры на химическую модификацию ПВХ гексаметилендиамином (С_{ГМДА}=70%; τ=8 часов)

Температура, К	408	418	428	438	448
СОЕ, мг*эquiv/г	3,1	4,3	5,7	6,9	6,5

Как видно из табл. 1 с увеличением температуры реакции до 438 К увеличивается статическая обменная ёмкость синтезированных ионитов. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению степени модификации полимера. Это объясняется процессом деструкции ПВХ при температуре выше 433 К. Это предположение подтверждается уменьшением СОЕ получаемых продуктов при повышении температуры реакции более 438 К (табл.1).

Влияние продолжительности реакции на ход реакции модифицирования ПВХ гексаметилендиамином представлено в табл. 2.

Таблица 2.

Влияние продолжительности реакции на химическую модификацию ПВХ ГМДА (С=25%; T=438 К)

Время, τ	6	8	10	12
СОЕ, мг*эquiv/г	5,5	7,0	7,0	7,0

Из табл. 2 видно, что с увеличением продолжительности реакции модификация ПВХ гексаметилендиамином СОЕ полученных анионитов увеличивается и после достижения времени больше 8 часов дальнейшее ее увеличение в незначительной степени влияет на

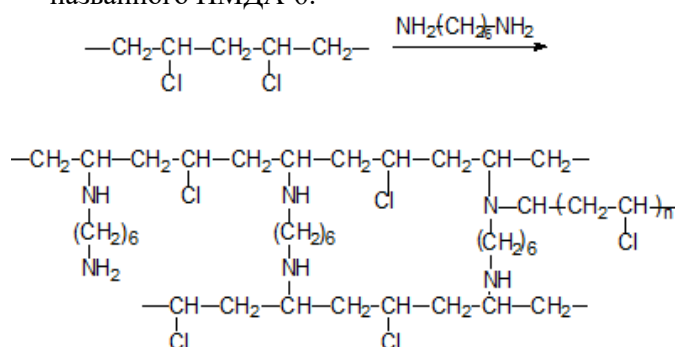
значение СОЕ полученного анионита. Таким образом, проведение реакции модификации в данной системе в течение 8 часов является необходимым и достаточным.

Таким образом, проведённые исследования показали, что наиболее оптимальными условиями получения анионообменного материала при модификации ПВХ гексаметилендиамином являются: проведение реакции при температуре 438 К, при продолжительности реакции 8 часов, при концентрации ГМДА 70%. При этом максимальное значение СОЕ по HCl составило 6,8-7,2 мг-эquiv/г. Таким образом, видно, что этот важнейший физико-химический параметр, характеризующий ионообменные материалы по своей величине не уступает значениям этого параметра, наблюдаемого для известных ионитов.

Для характеристики химического строения полученных полимеров были проведены ИК-спектроскопические исследования. На ИК-спектрах модифицированного ПВХ гексаметилендиамином, наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 550-850 см⁻¹ свидетельствует о расхождении -Cl групп полимера. Появление новых полос поглощения при 1600 см⁻¹ и уширение полос поглощения в области 3300-3500 см⁻¹ свидетельствует об образовании >N-H и -NH₂ групп в полимере. В ИК-спектрах продукта модификации наблюдается увеличение полос поглощения при 2853 см⁻¹ относящейся к деформационным колебаниям метиленовых групп гексаметиледиамин.

Кислотно-основные свойства исследованы потенциометрическим титрованием. Определены две ступени ионизации (pK₁=5,5; pK₂=6,7), что указывает на присутствие первичных и вторичных аминогрупп.

Таким образом, по данным ИК-спектроскопических исследований и потенциометрического титрования функциональных групп продукта модификации поливинилхлорида гексаметилендиамином было установлено предполагаемое химическое строение полимеров (схема), условно названного ПМДА-6:



Данная предполагаемая структура также подтверждается сохранением механической прочности анионита при взаимодействии различных растворов кислот и щелочей.

Кинетика сорбции Mo(VI) исследовалась в статических условиях при температурах 298–318 К. Установлено, что равновесие достигается в течение 120 минут. Рост температуры приводит к увеличению скорости сорбции, что указывает на эндотермический характер процесса.

Построены изотермы сорбции Mo(VI), описываемые уравнением Ленгмюра (рис.2). Максимальная сорбционная емкость П-МДА-6 составляет 80 мг/г.

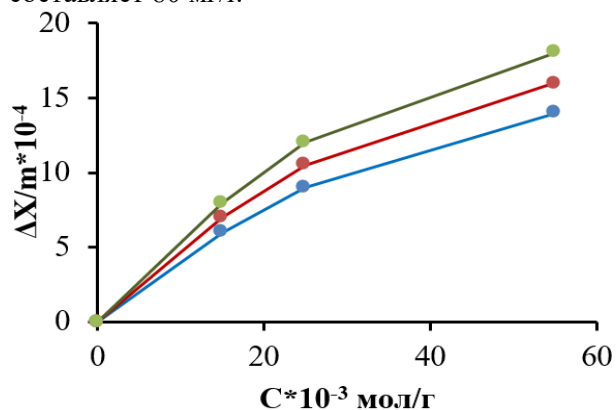


Рис. 2. Изотерма сорбции Mo(VI) на сорбенте П-МДА-6 (по Ленгмюру). 1, 2, 3 - температура сорбции 298, 308, 318К соответственно

Термодинамические параметры процесса сорбции представлены в табл.3. Отрицательные значения ΔG свидетельствуют о самопроизвольности, а положительные ΔH об эндотермическом характере сорбции.

Химическая стойкость сорбента проверена в растворах кислот и щелочей различной

концентрации. После 25 циклов сорбции-десорбции сорбционная емкость сохранялась на уровне 95% исходной.

Таблица 3.

Термодинамические параметры сорбции Mo(VI) на сорбенте ПВХ модифицированном гексаметилендиамином П-МДА-6

T, К	$-\Delta G$, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
298	20.9	15.0	120.7
308	21.2		117.6
318	21.4		114.5

Эти результаты подтверждают эффективность химической модификации ПВХ гексаметилендиамином и перспективность применения сорбента П-МДА-6 в процессах извлечения и концентрирования ионов молибдена из промышленных растворов.

Выводы. Разработан новый анионообменный сорбент П-МДА-6 на основе модифицированного поливинилхлорида. Установлены структурные, кислотно-основные и сорбционные характеристики материала, определяющие его высокую эффективность при извлечении Mo(VI) из водных растворов. Максимальная сорбционная ёмкость составляет 80 мг/г; процесс описывается кинетической моделью псевдо-второго порядка и характеризуется отрицательными значениями ΔG и положительным ΔH , что свидетельствует о самопроизвольности и эндотермичности сорбции. Материал демонстрирует устойчивость в кислых средах и стабильность при многократной регенерации. Полученные результаты подтверждают перспективность использования П-МДА-6 в технологических процессах очистки и концентрирования молибдена.

ЛИТЕРАТУРА

- Inamuddin and Luqman Ion Exchange Technology I: Theory and Materials, M., Eds., New York: Springer, 2012.
- Inamuddin and Luqman, Ion Exchange Technology II: Applications M., Eds., New York: Springer, 2012.
- Vatsadze, S. Z., et al. Not all carbon-carbon bonds are equivalent: anomeric effect of sp-hybridized carbon atom. // Russian Chemical Bulletin, 2024. 73(2), 363-371.
- Lieberzeit P., Bekchanov D., Mukhamediev M. Polyvinyl chloride modifications, properties, and applications: Review. Polymers for Advanced Technologies. Open source preview, 2022, 33(6), P. 1809–1820.
- H.E. Rizk, I.M. Ahmed, S.S. Metwally Selective sorption and separation of molybdenum ion from some fission products by impregnated perlite. // Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, Volume 124, 2018, Pages 131-136, ISSN 0255-2701, <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2017.12.014>.
- Tomohito Kameda, Masahiko Ono, Guido Grause, Tadaaki Mizoguchi, Toshiaki Yoshioka, Chemical modification of poly(vinyl chloride) by nucleophilic substitution, Polymer Degradation and Stability, Volume 94, Issue 1, 2009, Pages 107-112, ISSN 0141-3910, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.006>.
- R. Gamal, S.E. Rizk, N.E. El-Hefny. The adsorptive removal of Mo (VI) from aqueous solution by a synthetic magnetic chromium ferrite nanocomposite using a nonionic surfactant // Journal of Alloys and Compounds, Volume 853, 2021, 157039, ISSN 0925-8388. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157039>.
- Roxanne Brion-Roby, Jonathan Gagnon, Somayyeh Nosrati, Jean-Sébastien Deschênes, Bruno Chabot. Adsorption and desorption of molybdenum (VI) in contaminated water using a chitosan sorbent // Journal of Water Process Engineering, Volume 23, 2018, Pages 13-19, ISSN 2214-7144, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.016>.

- Rasulov A.X., Abdulhaqova Sh.B.** Mahalliy xomashyolardan foydalanib mashinasozlik detallari uchun polimer kompozit materiallarni ishlab chiqarish texnologiyasini takomillashtirish 67
- Panjiev O.X., Salimova S.A., Negmatov S.S., Talipov N.H.** Kompozitsion yengillashtirilgan tamponaj materiallari olish va ularning xususiyatlarini o'rganish 71
- Абед Ф.Ж., Иногамов С.Е., Туреева Г.А.** Разработка оптимального состава фито-плёнок на основе жидкого экстракта Алоэ и метилурацила 74
- Тухтаев Ф.С., Нурназарова Г.У., Маматова М.Х., Негматов С.С.** Получение композиционных активированных сорбентов на основе скорлупы арахиса и древесной щепы айланта и исследование их адсорбционных свойств 78
- Хожамбергенов Б.Е., Бегдуллаев А.К., Шамуратов Ш.Т., Кошанова Б.Т., Эркаева Н.А., Туракулов Б.Б., Эркаев А.У.** Комплексная очистка Караумбетской рапы дистиллированной жидкостью и известковым молоком с оптимизацией технологических параметров процесса 82
- Halikulov U., Ubaydullaev M., Ruklinskaya E., Musayev E, Muxametjanova Sh.A.** Morphology of phase constituents and their structural-functional implementation in chromium-molybdenum steel after various thermal treatments 85
- Гафурова Д.А., Юсупова Н.М., Курбанов Х.Г., Шахидова Д.Н., Рустамов М.К., Гуломова И.Б.** Получение сорбента для сорбции Mo(VI) на основе модифицированного поливинилхлорида 88
- Shodiyev A.N., Voxidov B.R., Saidaxmedov A.A., Turobov Sh.N., Abdullayev Z.O.** Mis kuporosi tashlandiq eritmasidan nikelni cho'ktirishni tadqiq qilish 91
- 4. Прикладные, экономические и экологические аспекты применения композиционных материалов**
- Umirova Sh.Sh., Amonov M.R.** Mahalliy gil kukunlari asosida samarali sorbentlar olish va ularni tadqiq qilish.. 96
- Kodirov O.Sh., Mardiev U.K., Isakulova M.Sh., Sharifov A.X.** Chiroqchi tumani dala shpatlarining kimyoviy–minerologik tarkibi va ularning seolit sintezidagi qo'llanilishi 99
- Yakubov M.M., Jumaeva X.Yu., Yoqubov O.M., Maksudxodjaeva M.S.** Yoshlik I karyerining mis-porfirli rudalarini qayta ishlashning kombinatsiyalangan flotatsiya sxemasi 101
- Бозорова Г.Т., Икрамов А., Тураев Т.Б., Рахимов Х.Н.** Очистка растворов диэтанолamina от коррозионно-активных веществ методами ионного обмена и фильтрации 104
- Негматова К.С., Мусабеков Д.Х., Негматов С.С., Раупова Д.Н., Рахимов Х.Ю.** Проведение опытно-лабораторных испытаний композиционного деэмульгатора, созданного на основе местного сырья, в объектах АО “Узметкомбинат” 109
- Parpiyev M.M., Saydakhmedov R.Kh., Saidakhmedova G.R., Vinod S.** Improving operational efficiency through the robotization (automation) of the termoplast 1300T WIZ machine 111
- Жумаева А.А., Амонов М.Р.** Модификацияланган базальт билан тўлдирилган ПВХ композицияларини қайта ишлашда уларнинг технологик хоссаларини тадқиқ қилиш 114
- Ташбаева Ш.К., Курбанова Л.М.** Структурообразование в концентрированных суспензиях Навбахорских глин в присутствии высокогидролизованного полиакрилонитрила модифицированного глицерином (препарат РС -2 -3) 116
- Бозоров Б., Мухамедбаева З.А., Эшмуратова Р.Р., Алиева Р.А.** Об эффективности использования твердых отходов промышленности в роли комплексной добавки к портландцементу 119
- 5. Методы исследования, приборов и оборудования композиционных материалов**
- Негматов С.С., Мусабеков Д.Х., Негматова К.С., Раупова Д.Н., Рахимов Х.Ю.** Микроскопическое исследование механизма разрушения водомасляной эмульсии и коалесценции капель под действием композиционного деэмульгатора 122
- Комолова Г.К., Юсупова Л.А.** Газохроматографическое исследование фракций пиролизного дистиллята, разделённых методом сухой экстракции при различных температурах 125
- Munosibov Sh.M., Ixamov M.A., Matkarimov S.T., Karimjonov B.R., Maksudov Sh.A.** Po'lat eritish changlari tarkibidagi temir asosli birikmalarni vodorod yordamida tiklash jarayonining tadqiqoti 129