

POLISTIROL CHIQINDILARIDAN OLINGAN STIROL ASOSIDAGI KOMPOZITSION SORBENT YORDAMIDA MOLIBDEN ISHLAB CHIQARISHI TEXNOGEN ERITMALARIDAN RENIYNI AJRATIB OLISH

Subanova Zarnigor Abdinabi qizi¹,

¹Olmaliq davlat texnika instituti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: subanovazarnigor5@gmail.com ORCID: 0009-0007-6443-7024

Annotatsiya. Maqolada maishiy polistirol chiqindilarini termik destruksiyalab olingan stirol, akrilonitril va divinilbenzol sopolimeri asosida, ikkilamchi va uchlamchi aminlar bilan funkcionallashtirilgan kompozitsion anionit olish hamda uni molibden ishlab chiqarishining reniy saqllovchi texnogen eritmalaridan reniyni ajratib olishda qo'llash natijalari keltirilgan. Olingan stirolning elementar tarkibi (C 92,24 %, H 7,73 %) nazariy qiymatlarga mos keladi. Sorbentning umumiy almashinuv sig'imi 3,5–4,2 mg-ekv/g, ezilishga chidamliligi 92–96 %. Reniy sorbsiyasining maksimumi pH 3 da kuzatildi; pH 2–4 oralig'ida sorbsiya darajasi 85 % dan yuqori. SEM-EDS tahliliga ko'ra, reniy yutilgandan so'ng sorbent yuzasidagi reniy ulushi 64,0 mass. % ni tashkil etdi (Purolite SIM202/4408 da 39,0 %). Reniy 10–12 % li ammiak eritmasi bilan bir kontaktda 98 % gacha desorbsiyalanadi. Elyuatdan ikki marta qayta kristallash orqali tarkibida 69,1 % Re bo'lgan, GOST 31411-2009 ga mos AR-0 markali ammoniy perrenat olindi. Import sorbentni mahalliy sorbent bilan almashtirish bir korxonada yiliga 160 ming AQSh dollari tejash imkonini beradi.

Kalit so'zlar: reniy, kompozitsion sorbent, sorbsiya, perrenat-ion, polistirol chiqindisi, ammoniy perrenat, texnogen eritma, molibden ishlab chiqarishi.

Аннотация. Приведены результаты получения композиционного анионита на основе сополимера стирола, выделенного термической деструкцией бытовых отходов полистирола, акрилонитрила и дивинилбензола, функционализированного вторичными и третичными аминами, и его применения для извлечения рения из технологических растворов молибденового производства. Состав полученного стирола (С 92,24 %, Н 7,73 %) соответствует теоретическому. Полная обменная ёмкость сорбента 3,5–4,2 мг-экв/г, прочность на измельчение 92–96 %. Максимум

сорбции рения наблюдается при pH 3; в интервале pH 2–4 степень сорбции превышает 85 %. По данным СЭМ-ЭДС содержание рения на поверхности насыщенного сорбента составляет 64,0 мас. % (у Purolite SIM202/4408 – 39,0 %). Десорбция 10–12 %-ным раствором аммиака обеспечивает до 98 % извлечения рения за один контакт. После двукратной перекристаллизации получен перренат аммония марки AP-0 (69,1 % Re), соответствующий ГОСТ 31411-2009. Замена импортного сорбента позволяет экономить до 160 тыс. долл. США в год на одном предприятии.

Ключевые слова: рений, композиционный анионит, сорбция, перренат-ион, отходы полистирола, перренат аммония, техногенный раствор, молибденовое производство.

Abstract. The paper reports the preparation of a composite anion exchanger based on a copolymer of styrene (recovered by thermal degradation of household polystyrene waste), acrylonitrile and divinylbenzene, functionalized with secondary and tertiary amines, and its use for recovering rhenium from technogenic solutions of molybdenum production. The recovered styrene (C 92.24 %, H 7.73 %) matches the theoretical composition. The sorbent has a total exchange capacity of 3.5–4.2 meq/g and a crushing resistance of 92–96 %. Rhenium sorption peaks at pH 3 and exceeds 85 % at pH 2–4. SEM-EDS shows 64.0 wt % Re on the surface of the loaded sorbent versus 39.0 wt % for Purolite SIM202/4408. Elution with 10–12 % ammonia recovers up to 98 % of rhenium in a single contact. Double recrystallization of the eluate yields AR-0 grade ammonium pererrhenate (69.1 % Re) complying with GOST 31411-2009. Replacing the imported resin saves about USD 160,000 per year at a single plant.

Keywords: rhenium, composite anion exchanger, sorption, pererrhenate ion, polystyrene waste, ammonium pererrhenate, technogenic solution, molybdenum production.

KIRISH. Rений – yer qobig‘ida eng kam tarqalgan va eng qimmat metallardan biri bo‘lib, uning asosiy qismi aviatsiya gaz turbinalari uchun nikel asosidagi issiqbardosh qotishmalarda hamda neftni qayta ishlashning platina-reniyli katalizatorlarida ishlatiladi [1, 3]. Rенийning mustaqil sanoat konlari deyarli yo‘q; u asosan molibdenit va mis-

molibden rudalarini qayta ishlashda yoʻldosh komponent sifatida olinadi [1, 2]. Molibdenit konsentratini kuydirishda reniy Re_2O_7 koʻrinishida gaz fazasiga oʻtadi va chang-gaz tozalash tizimlarining yuvuvchi eritmalarida toʻplanadi.

Respublikamizda bunday eritmalar «Olmaliq KMK» AJ va «Oʻzbekiston texnologik metallar kombinati» (OʻzTMK) AJ korxonalarida hosil boʻladi. Ular sulfat kislotaga boy, tarkibidagi molibden miqdori reniydan bir necha baravar koʻp boʻlgan koʻp komponentli sistemalaridir. Bunday eritmalaridan reniyni ajratib olishning eng samarali usuli kuchsiz asosli anionitlarda perrenat-ionni (ReO_4^-) sorbsiyalashdir [4–6, 15].

Hozirda korxonalarda import Purolite SIM202/4408 sorbenti qoʻllanilmoqda. Uning narxi yuqori (1 t uchun taxminan 89 ming AQSh dollari), yetkazib berish esa valyuta xarajatlari va logistikaga bogʻliq. Mualliflarning avvalgi ishlarida mahalliy xomashyo va ishlab chiqarish chiqindilari asosida kompozitsion ion almashinuvchi sorbentlar olishning ilmiy asoslari va ularning fizik-kimyoviy xossalari bayon etilgan [7–13]. Biroq bunday sorbentlarning real texnogen eritmalaridagi koʻrsatkichlari va ulardan tovar ammoniy perrenat olish imkoniyati alohida tahlil qilinmagan.

Ishning maqsadi – maishiy polistirol chiqindilaridan olingan stirol asosida kompozitsion anionit olish, uning reniyga nisbatan sorbsion xossalarini aniqlash hamda molibden ishlab chiqarishi texnogen eritmalaridan GOST 31411-2009 ga mos ammoniy perrenat olish texnologiyasini asoslash.

MATERIALLAR VA USULLAR

Dastlabki eritma. Tadqiqot obyekti sifatida OʻzTMK AJ molibden ishlab chiqarishining reniy saqllovchi texnogen eritmasi olindi (1-jadval).

1-jadval

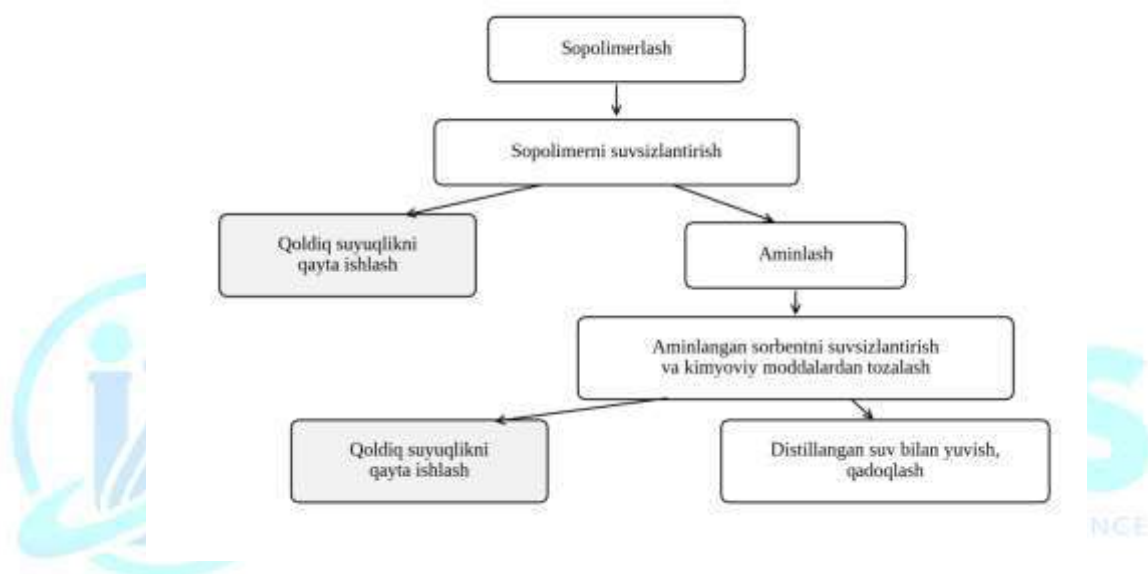
Reniyli dastlabki eritmaning kimyoviy tarkibi

Koʻrsatkich	Re, mg/l	Mo, g/l	H_2SO_4 , g/l
Qiymati	936	7,5	298

Polistirol chiqindisidan stirol olish. 100 g maishiy polistirol chiqindisi 500 ml li olovbardosh kolbaga solindi; kolba sovutgich va kondensat yigʻgichga germetik ulandi.

Qizdirish bosqichma-bosqich olib borildi: 30→100 °C (1 soat), 100→200 °C (0,5 soat), 200→300 °C (0,5 soat). Polistirol 150 °C da yumshadi, 250 °C da to‘liq suyuqlandi, 293–300 °C dan yuqorida bug‘lana boshladi. Stirol bug‘i sovutgichda kondensatlanib yig‘gichda to‘plandi.

Sorbent sintezi. Kompozitsion anionit stirol, akrilonitril va divinilbenzolni benzoil peroksid ishtirokida radikal sopolimerlash, sopolimerni ikkilamchi va uchlamchi aminlar aralashmasi bilan aminlash, so‘ngra suvsizlantirish va yuvish orqali olindi (1-rasm). Sorbent tarkibi 2-jadvalda keltirilgan.



1-rasm. Kompozitsion anionit olishning texnologik sxemasi

2-jadval

Kompozitsion anionitning tarkibi

Komponent	Vazifasi	Miqdori
Stirol (polistirol chiqindisidan)	monomer	29 %
Akrilonitril	monomer	51 %
Divinilbenzol	tikuvchi agent	19 %
Benzoil peroksid	initsiator	monomerlar massasining 1 %
Ikkilamchi va uchlamchi aminlar	funksional guruh manbai	monomerlarga nisbatan, mass. q.

Sorbsiya va desorbsiya tajribalari. Sorbsiya statik sharoitda $m = \dots$ g sorbent va $V = \dots$ ml eritma bilan $\dots$ min davomida, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ da olib borildi. Sorbsion sig‘im q (mg/g) va sorbsiya darajasi R (%) quyidagicha hisoblandi:

$$q = (C_0 - C_e) \cdot V / m \quad (1)$$

$$R = (C_0 - C_e) / C_0 \cdot 100 \% \quad (2)$$

bu yerda C_0 va C_e – reniyning boshlang‘ich va muvozanat konsentratsiyalari, mg/l; V – eritma hajmi, l; m – sorbent massasi, g. pH ta'siri 1–10 oralig‘ida o‘rganildi. Taqqoslash uchun Purolite SIM202/4408 sorbenti, eritmani molibdendan oldindan tozalash uchun Purolite A-100 anioniti ishlatildi. Desorbsiya 10–12 % li ammiak eritmasi bilan bajarildi.

Tahlil usullari. Kimyoviy tarkib ICP-MS, atom-absorbsion spektroskopiya va ES-20000R (Oxford Instruments) energodispersion spektrometrda aniqlandi. Fazaviy tarkib Panalytical Empyrean difraktometrda ($\text{Cu } K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) o‘rganildi; ma'lumotlar HighScore Plus 4.5 va Profex (Rietveld usuli) dasturlarida qayta ishlandi. Sopolimerning IQ spektri PerkinElmer Spectrum Furrye-IQ spektrometrda, ammoniy perrenat namunalarining IQ spektrlari MIRacle 10 (Dia/ZnSe) NBQA moslamali Furrye-IQ spektrometrda qayd etildi. Raman spektrlari inVia (Renishaw) spektrometrda 532 nm, 100 mVt lazer bilan olindi. Sorbent yuzasi SEM-EDS qurilmasi modeli skanerlovchi elektron mikroskopida o‘rganildi.

NATIJALAR VA MUHOKAMA

Ikkilamchi stirol sifati. Polistirol chiqindisidan olingan stirolning elementar tarkibi nazariy qiymatlardan 0,02 % dan ko‘p farq qilmaydi (3-jadval), ya'ni u sopolimerlashda birlamchi monomer o‘rnini bosa oladi.

3-jadval

Polistirol chiqindisidan olingan stirolning elementar tahlili (C_8H_8 , $M = 104,15$ g/mol)

Qiymat	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %
Nazariy	92,26	7,74	0,00	0,00	0,00
Amaliy	92,24	7,73	0,01	0,01	0,02

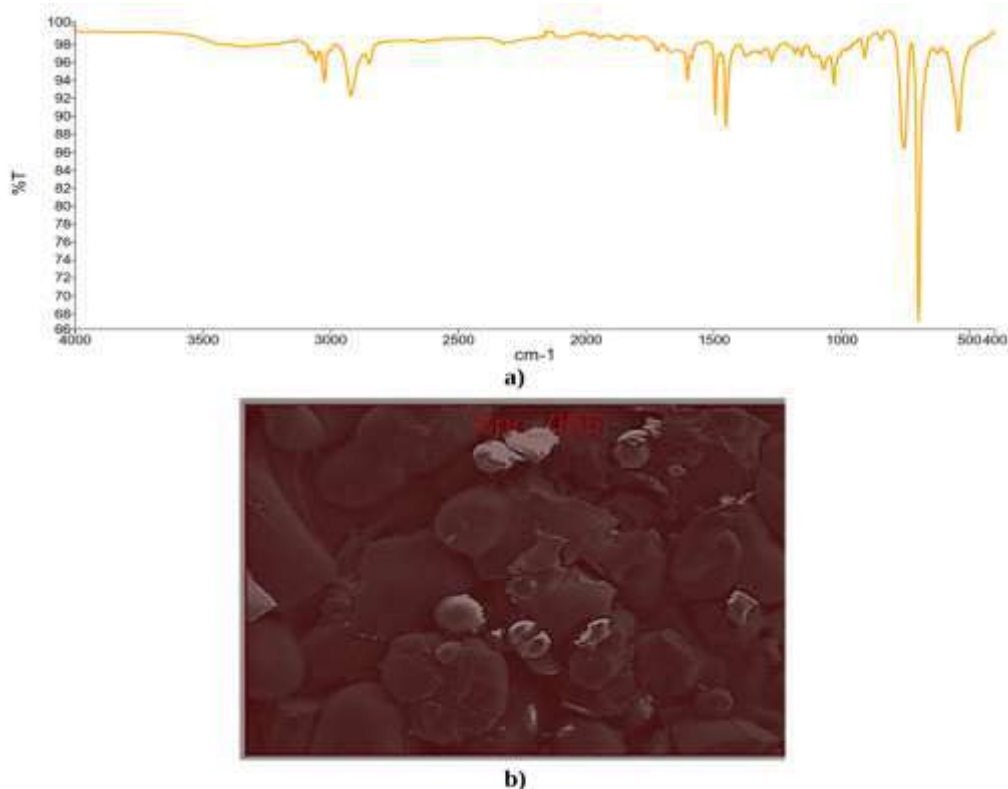
Sorbentning xossalari. Olingan anionit kislotali va kuchsiz ishqoriy muhitda barqaror hamda kolonnada ishlash uchun yetarli mexanik mustahkamlikka ega (4-jadval). Divinilbenzolning yuqori ulushi (19 %) sorbentning shishishini 8–12 % bilan cheklaydi.

4-jadval

Kompozitsion sorbentning asosiy ko'rsatkichlari

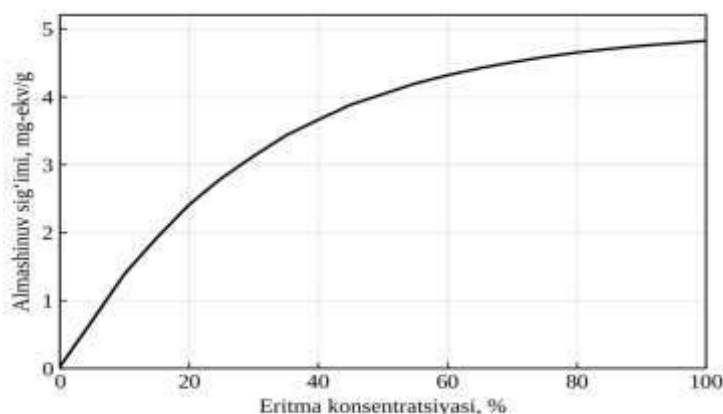
Ko'rsatkich	Qiymati
Umumiy almashinuv sig'imi, mg-ekv/g	3,5–4,2
Namlik, %	45–55
Shishish darajasi, %	8–12
Zichlik, g/sm ³	1,15–1,25
pH barqarorlik oralig'i	2–10
Ishchi harorat, °C	20–80
Ezilishga chidamlilik, %	92–96
Ishqalanishga chidamlilik, %	90–94
Kolonnadagi bosim yo'qotilishi, kPa	12–18

Sopolimerning IQ spektrida 3026, 2920 va 2850 sm^{-1} (aromatik va alifatik C–H valent tebranishlari), 1601, 1493 va 1452 sm^{-1} (benzol halqasining skelet tebranishlari), 757 va 698 sm^{-1} (monoalmashingan benzol halqasi) yutilish chiziqlari qayd etildi (2a-rasm). SEM tasvirida sopolimer donachalari ko'rinadi (2b-rasm).



2-rasm. Sopolimerning IQ spektri (a) va donachalarining SEM tasviri (b)

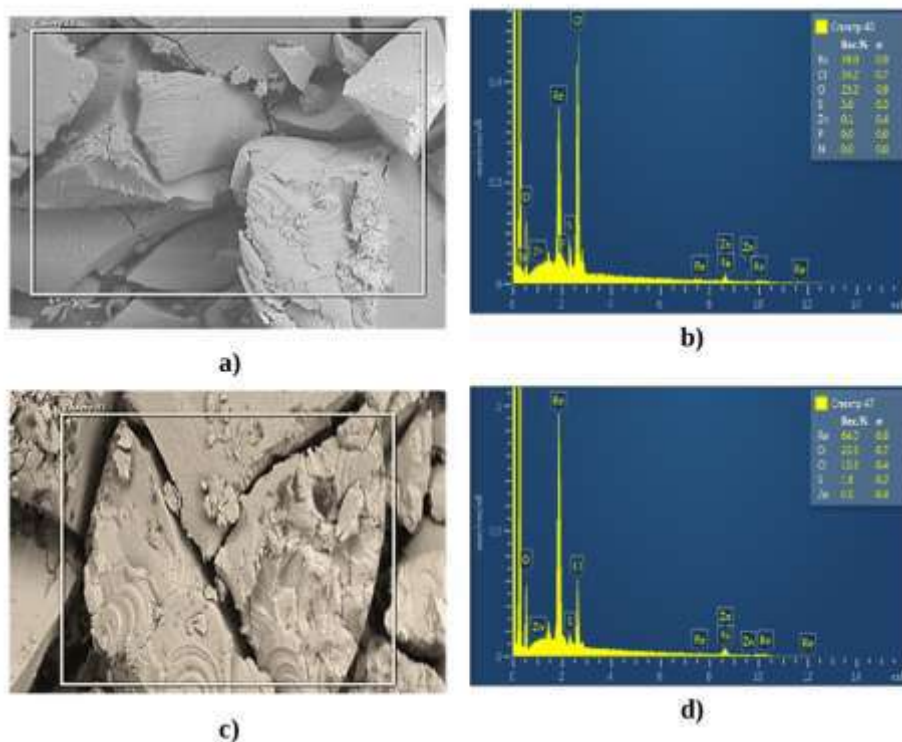
Almashinuv sig‘imining konsentratsiyaga bog‘liqligi. Eritma konsentratsiyasi ortishi bilan sorbentning almashinuv sig‘imi dastlab tez, so‘ngra sekinlashib ortadi va $\sim 4,8$ mg-ekv/g ga yaqinlashib to‘yinadi (3-rasm). Egri chiziqning shakli faol markazlari soni chekli bo‘lgan monomolekulyar sorbsiyaga xos Lengmyur tipidagi izotermaga mos keladi.



3-rasm. Almashinuv sig‘imining eritma konsentratsiyasiga bog‘liqligi

Sorbent yuzasining tahlili. Reniy yutilgandan keyingi SEM-EDS natijalariga ko‘ra, ishlab chiqilgan sorbent yuzasida Re ulushi 64,0 mass. %, Cl ulushi 10,3 % ni,

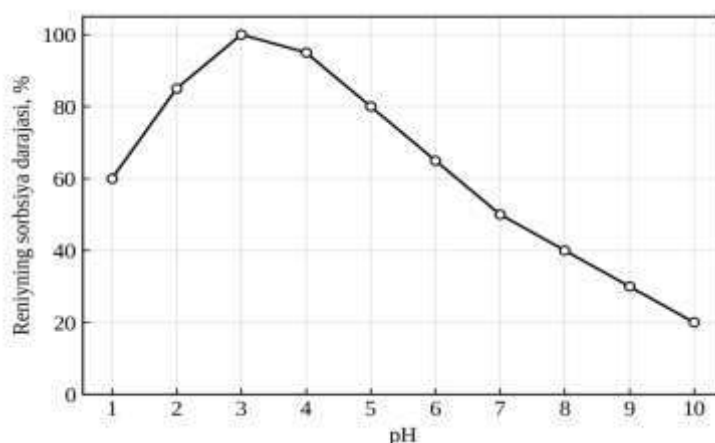
Purolite SIM202/4408 da esa mos ravishda 39,0 va 34,2 % ni tashkil etdi (4-rasm). Ishlab chiqilgan sorbentda xlorid-ionning perrenat-ionga almashinishi to‘liqroq kechgan. Rentgenfazaviy tahlil sorbent strukturasida amorf va qisman kristall fazalar mavjudligini ko‘rsatdi.



4-rasm. Reniy yutilgandan keyingi sorbentlar mikrostrukturasini va EDS spektrlari:

a, b – Purolite SIM202/4408; c, d – ishlab chiqilgan sorbent

pH ta'siri. Reniy sorbsiyasining maksimumi pH 3 da kuzatildi; pH 2–4 oralig‘ida sorbsiya darajasi 85 % dan yuqori, pH 10 da esa 20 % gacha pasayadi (5-rasm). Bu kuchsiz asosli aminoguruhlarning faqat protonlangan holatda anion almashinishga qodirligi bilan izohlanadi: pH ortishi bilan aminoguruhlar deprotonlanadi va faol markazlar soni kamayadi. pH 1 da sorbsiyaning pasayishi (60 %) HSO_4^- va SO_4^{2-} ionlarining raqobati bilan bog‘liq. Shu sababli sanoat eritmasining pH qiymatini sorbsiyadan oldin 2–3 gacha moslash maqsadga muvofiq.



5-rasm. pH ning reniy sorbsiyasiga ta'siri

Sorbsiya va desorbsiya mexanizmi. Kislotali eritmalarida reniy perrenat-ion ko'rinishida bo'ladi va protonlangan aminoguruh bilan ion almashinish orqali bog'lanadi:

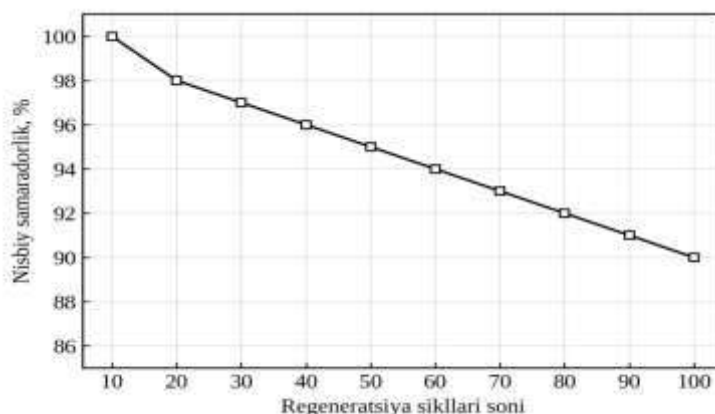


Perrenat-ion katta radiusli, kam gidratlangan bir zaryadli anion bo'lgani uchun polimer matritsaning gidrofob qismlariga yuqori moyillik ko'rsatadi; shu sababli sulfat va nitrat ionlari raqobatiga qaramay reniy yuqori darajada yutiladi. To'yingan sorbent distillangan suv bilan yuvilgach, reniy ammiak eritmasi bilan desorbsiyalanadi:



10–12 % li ammiak eritmasi bir kontaktda reniylarning 98 % gacha elyuatga o'tishini ta'minlaydi.

Regeneratsiya. 100 ta sorbsiya-regeneratsiya siklidan so'ng sorbentning nisbiy samaradorligi 90 % ni saqladi, ya'ni har 10 siklda taxminan 1 % ga kamaydi (6-rasm).



6-rasm. Sorbent samaradorligining regeneratsiya sikllari soniga bog'liqligi

Import analog bilan taqqoslash. Ishlab chiqilgan sorbent asosiy ko'rsatkichlari bo'yicha Purolite SIM202/4408 dan qolishmaydi, kislotaliroq muhitda ishlaydi va narxi 3,5 baravar past (5-jadval).

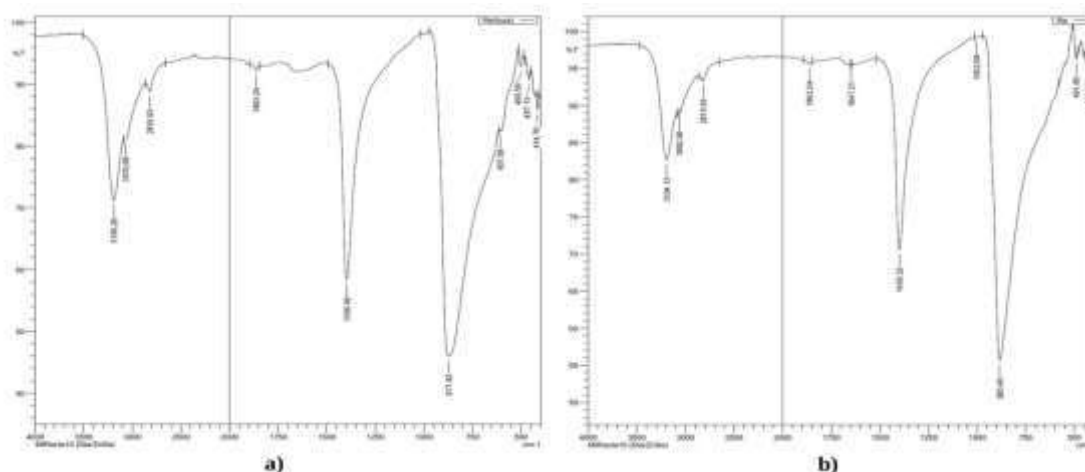
5-jadval

Ishlab chiqilgan sorbent va Purolite SIM202/4408 ning taqqoslanishi

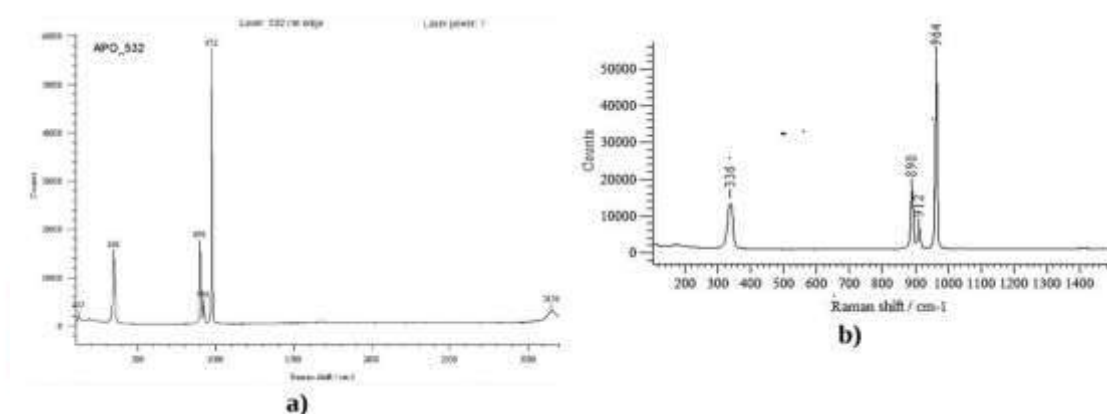
Ko'rsatkich	Ishlab chiqilgan sorbent	Purolite SIM202/4408
Reniy bo'yicha sorbsion sig'im, mg/g	70–100	60–90
Mexanik mustahkamlik, %	85–92	90–93
Optimal pH	2–4	3–6
Xomashyo	mahalliy, chiqindi	import
Narxi, AQSh doll./t	25 000	89 000

Ammoniy perrenat olish. Elyuat va yuvindi suvlar hajmining 50 % igacha bug'latildi, eritma sovutilib kristallandi. Ikkilamchi bug'latish va ammiakli suv bilan birinchi qayta kristallashdan so'ng tarkibida 68,7 % Re bo'lgan xomaki NH_4ReO_4 olindi. Ikkinchi qayta kristallashdan keyin reniy miqdori 69,1 % ga yetdi; «Olmaliq KMK» AJ Markaziy laboratoriyasi tahlili 69,2 % ni ko'rsatdi (NH_4ReO_4 dagi nazariy qiymat 69,42 %). Mahsulot GOST 31411-2009 bo'yicha AR-0 markasi talablariga javob beradi [14].

Olingan namuna va «Olmaliq KMK» AJ tovar mahsulotining IQ spektrlarida bir xil chiziqlar qayd etildi (7-rasm): $3190\text{--}3194\text{ cm}^{-1}$ (NH_4^+ ning N–H valent tebranishlari), $1396\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ (NH_4^+ ning deformatsion tebranishlari) va $872\text{--}883\text{ cm}^{-1}$ (ReO_4^- ning Re–O asimmetrik valent tebranishi). Raman spektrlarida tovar mahsulot uchun 972, 913, 890 va 342 cm^{-1} , olingan namuna uchun 964, 912, 890 va 336 cm^{-1} chiziqlari kuzatildi (8-rasm); ular ReO_4^- tetraedrining valent va deformatsion tebranishlariga mos keladi. Spektrlarning mosligi olingan mahsulot tarkibi tovar ammoniy perrenatnikiga mos ekanini tasdiqlaydi.



7-rasm. Ammoniy perrenatning IQ spektrlari: a – «Olmalik KMK» AJ tovar mahsuloti; b – ishlab chiqilgan sorbent yordamida olingan namuna



8-rasm. Ammoniy perrenatning Raman spektrlari: a – tovar mahsulot; b – olingan namuna

Texnologik sxema. Natijalar asosida reniyni ajratib olishning quyidagi ketma-ketligi taklif etildi:

1. Texnogen eritmani mexanik qo‘shimchalardan tozalash.
2. Molibdenni Purolite A-100 anionitida oldindan ajratish.
3. Eritmaning pH qiymatini 2–3 gacha moslash.
4. Kompozitsion anionit to‘ldirilgan kolonnada reniyni sorbsiyalash.
5. Sorbentni yuvish va 10–12 % li ammiak eritmasi bilan desorbsiyalash.
6. Elyuatni bug‘latish, kristallash va ikki marta qayta kristallash orqali NH_4ReO_4 olish.
7. Sorbentni regeneratsiyalab qayta ishlatish.

Iqtisodiy samaradorlik. «Olmalik KMK» AJ ning sorbentga yillik ehtiyoji 2,5 t. Import sorbent (89 000 doll./t) oʻrniga mahalliy sorbent (25 000 doll./t) qoʻllanganda bir tonnada 64 000 doll., yiliga esa $2,5 \times 64\,000 = 160\,000$ AQSh dollari tejraladi. Respublika boʻyicha yillik ehtiyoj taxminan 10 t ekanini hisobga olsak, tejamkorlik yiliga 640 000 AQSh dollarigacha yetadi.

XULOSA

1. Maishiy polistirol chiqindisini 300 °C gacha bosqichma-bosqich termik destruksiyalash orqali tarkibi nazariy qiymatlarga mos (C 92,24 %, H 7,73 %) stirol olindi; u kompozitsion sorbent sintezida birlamchi monomer oʻrnini bosadi.
2. Stirol (29 %), akrilonitril (51 %) va divinilbenzol (19 %) asosida aminlar bilan funkcionallashtirilgan kompozitsion sorbent olindi; uning almashinuv sigʻimi 3,5–4,2 mg-ekv/g, ezilishga chidamliligi 92–96 %.
3. Reniy sorbsiyasining optimal sharoiti pH 2–4 (maksimum pH 3 da). Reniy 10–12 % li ammiak eritmasi bilan bir kontaktda 98 % gacha desorbsiyalanadi; 100 sikldan soʻng sorbent samaradorligining 90 % i saqlanadi.
4. SEM-EDS ma'lumotlariga koʻra ishlab chiqilgan sorbent yuzasidagi reniy ulushi (64,0 %) Purolite SIM202/4408 nikidan (39,0 %) yuqori.
5. Molibden ishlab chiqarishining texnogen eritmalaridan tarkibida 69,1–69,2 % Re boʻlgan, GOST 31411-2009 ga mos AR-0 markali ammoniy perrenat olindi; texnologiya OʻzTMK AJ da amaliyotga joriy etilgan.
6. Import sorbentni mahalliy kompozitsion sorbent bilan almashtirish «Olmalik KMK» AJ miqyosida yiliga 160 ming, respublika miqyosida 640 ming AQSh dollarigacha tejash imkonini beradi.

ADABIYOTLAR

1. Негматов С.С., Эрниезов Н.Б., Бозоров А.Н., Негматова К.С., Икрамова М.Э., Абед Н.С., Субанова З.А., Раупова Д.Н., Негматов Ж.Н. Современное состояние ионообменных сорбентов для извлечение благородных металлов из пульпы.//«Композиционные материалы», Ташкент, 2023, №1, - С.205-213.

2. Негматов С.С., Бозоров А.Н., Абед Н.С., Эрниезов Н.Б., Субанова З.А., Асадова М.А., Жалилов Ш.Н., Каюмов Б.Б., Сафаров А.Р. Техногенные отходы металлургической отраслей и разработка технологии их переработки. //«Композиционные материалы», Ташкент, 2023, №4, -С.141-146.

3. Бозоров А., Асадова М., Жалилов Ш., Субанова З. Разработка способа и процесса переработки редкометалльного техногенного сырья. Журн. TECHSCIENCE.UZ. №1 (2)-2024. Актуальные вопросы технических наук. С.19-28.

