

**Анвар АКРАМОВ,**

Ташкентский химико-технологический институт, соискатель.

E-mail: akratovanvarmirzo@gmail.com

**Санобар КУРБАНБАЕВА,**

Нукусский филиал Навоинского горного института соискатель,

E-mail: sanobarkurban@mail.ru

**Хасан КАДИРОВ,**

Ташкентский химико-технологический институт, профессор.

E-mail: tkti.kodirov@mail.ru

**Бунёд ХОЛИКУЛОВ,**

Ташкентский химико-технологический институт, PhD

E-mail: bunyod\_xoliqulov@mail.ru

*Kimyo fanlari doktori T.Abdullayev taqrizi asosida*

## MELAMINE-CONTAINING WASTE OF THIOUREA PRODUCTION, CLEANING, PROCESSING AND APPLICATION

Annotation

Based on waste from the production of thiourea, new products with ion-exchange properties were obtained. It has been established that when melamine-containing waste is mixed with urea-formaldehyde resin and heat treatment, amine derivatives of melamine, thiourea and dicyandiamide are formed, which were tested as ion exchangers. Using chemical methods of analysis, the structure and properties of the resulting products were studied. The kinetic characteristics of the obtained ion exchangers were studied using diffusion equations.

**Key words:** thiourea production technology, melamine-containing waste, amino derivatives, ion exchangers, sorption, ion exchange kinetics, KU-2.8a

## МЕЛАМИНСОДЕРЖАЩИЙ ОТХОД ПРОИЗВОДСТВА ТИОМОЧЕВИНЫ, ОЧИСТКА, ПЕРЕРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ

Аннотация

На основе отхода производства тиомочевина, получены новые продукт с ионообменными свойствами. Установлено, что при смешении меламина содержащего отхода с карбамидно-формальдегидной смолой и термообработки, образуются аминопроизводные меламина, тиомочевина и дициандиамида, которые были испытаны в качестве ионитов. С применением химических методов анализа, исследована структура и свойства полученных продуктов. Исследованы кинетические характеристики полученных ионитов с использованием уравнений диффузии.

**Ключевые слова:** технология производства тиомочевина, меламинасодержащий отход, аминопроизводные, иониты, сорбция, кинетика ионного обмена, КУ-2,8а

## ТИОМОЧЕВИНА ИШЛАБ ЧИҚАРИШДАГИ МЕЛАМИНСАҚЛОВЧИ ЧИҚИНДИ, ТОЗАЛАШ, ҚАЙТА ИШЛАШ ВА ҚЎЛЛАШ

Аннотация

Тиокарбамид ишлаб чиқариш чиқиндилари асосида ион алмашиниш хусусиятига эга янги маҳсулотлар олинди. Аниқланишича, таркибида меламина бўлган чиқиндиларни карбамид-формалдегид смоласи билан конденсатлаш ва иссиқлик билан ишлов бериш натижасида меламина, тиокарбамид ва дициандиамиднинг амин ҳосилалари олинди, ион алмашинувчи сифатида синовдан ўтказилди. Таҳлилнинг кимёвий усулларидан фойдаланиб, олинган маҳсулотларнинг тузилиши ва хоссалари ўрганилди. Олинган ион алмашинувчининг кинетик характеристикалари диффузия тенгламалари ёрдамида ўрганилди.

**Таянч сўзлар:** тиокарбамид ишлаб чиқариш технологияси, таркибида меламина бўлган чиқиндилар, аминокислоталар, ион алмашинувчилар, сорбция, ион алмашинувчи кинетикаси, КУ-2.8а

**Введение.** Ионообменные смолы - иониты нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства - гидрометаллургии, энергетике, медицине, водоподготовке и водоснабжении, хроматографии, очистке. Сахарных соков и различных гидролизатов производство антибиотиков, чистых реактивов и др. [1] и др. Ионообменная технология нашла особо важное значение в гидрометаллургии при извлечении ионов редких, рассеянных и благородных элементов из сильноразбавленных растворов, при деминерализации воды и др.

В промышленности иониты применяют для очистки или выделения продуктов органического и неорганического синтеза, в качестве катализаторов, как средство аналитического контроля технологических процессов. В пищевой промышленности иониты используют при рафинировании для улучшения качества вин и соков, в производстве витаминов и лекарственных препаратов. С их помощью из растительного и животного сырья извлекают ценные продукты биологического синтеза, консервируют плазму крови, лечат некоторые заболевания. иониты все шире применяют в производственной практике, науке и быту.

**Литературный обзор.** В настоящее время в мировой литературе описаны ионообменные смолы несколько тысячи наименований. Однако. В промышленности нашли применение ионообменные смолы около ста наименований. По принципу действия ионообменные смолы делятся на катиониты, аниониты и амфолиты.

В литературе приводится большое количество работ по синтезу ионитов. Среди катионитов нашли широкое промышленное применение катиониты серии КУ - КУ-1; КУ-2; КУ-2-8а и др., которые получают конденсацией производных фенолов с формальдегидом. Конденсация пара-фенол-сульфо кислоты с формальдегидом - один из широко распространенных методов получения катионитов.

КБ-4, КБ-4П2 представляет собой монофункциональные карбоксильные катиониты слабокислотного типа. Единственная активная группа –COOH. Они получаютсоя сополимеризацией метилметакрилата с дивинил бензолом в 1 - 4 % ном растворе поливинилового спирта с последующим щелочным омылением эфирных групп под давлением. Эти катиониты обладают высокой механической прочностью и химической устойчивостью и сохраняют работоспособность ранее при температуре 180-200 °С. Среди анионитов нашли широкое промышленное применения такие аниониты: АН-1, АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АВ-16, АН-17, АН-31, ПЭК и др. Синтез свойства технология производства ионообменных смол описаны в книгах [2 - 4].

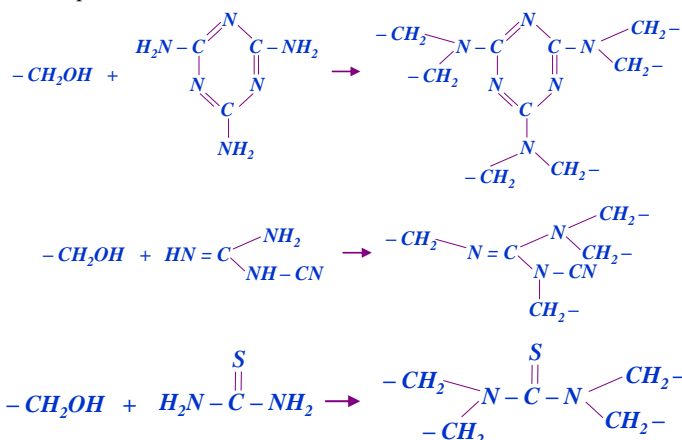
Изучено реакция совместной конденсации мочевины (тиомочевины) с формальдегидом и фурфуролом [5 - 7]. Полученный продукт был использован в качестве ионообменных смол для извлечения ионов Cu, Ag, Au, Pt, Pd и др. элементов из кислых растворов. При этом установлено. Что степень сорбции в основном зависит от концентрации HNO<sub>3</sub>, и достигается 89-90% при концентрации последних 2-4 моль.

Известно, что активированные угли широко применяется в качестве сорбентов при извлечении ионов редких, рассеянных и благородных металлов.

**Обсуждение результатов.** При производстве тиомочевины образуется отход, содержащий в своем составе активированный уголь, диамин, дициандиамида и др. в количестве более 2600 тонн в год, состава, % масс:

роданистый аммоний, NH <sub>4</sub> SCN	2.85	тиомочевина (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	0.98
сульфат бария, BaSO <sub>4</sub>	5.05	гидроксид железа, Fe(OH) <sub>3</sub>	0.4
активированный уголь	33.98	меламин, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub>	23.2
дициандиамида, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	2.58	перлит	2.58
вода	остальное		

На основе меламинасодержащих отходов производства тиомочевины получены ряд новых продуктов с ионитными свойствами. Меламинсодержащий отход был обработан с карбамидо-формальдегидной смолой (КФС) и смешан с бентонитом, просушен температуре 100±5 °С. При смешении меламина содержащего отхода с карбамидо-формальдегидной смолой и термообработки, аминогруппы меламина, тиомочевины и дициандиамида реагируют с гидроксидом метилольных групп КФС и образуется трехмерносшитые олигомеры по схеме:



Структура и свойства полученных продуктов были установлены методом ИК- и хромато-масс-спектрометрическими методами и элементным анализом.

На основе чистого меламина, по идентичной схеме получен ионит ИА-1, а из меламинасодержащего отхода был получен ионит ИА-2.

Результаты сорбции ионов серебра из искусственных растворов азотнокислого серебра продуктами (ИА-1 и ИА-2) приведены в табл.1.

Таблица 1

Сорбция ионов серебра, продуктами ИА и ИА-1

Ионит	Концентрация ионов серебра, г/л		Степень сорбции, %
	До сорбции	После сорбции	
ИА-1	2,0	0,015	99,25
ИА-2	2,0	0,012	99,4
ИА-1	3,0	0	100
ИА-2	3,0	0	100
ИА-1	4,0	0,001	99,97
ИА-2	4,0	0	100

Как видно из данных таблицы ионит ИА-1 полученный из чистого меламина, а также ионит ИА-2, полученный из меламинасодержащего отхода дали практически идентичные результаты.

Наряду с ионообменной емкостью ионитов, практически важное значение имеет скорость протекания ионного обмена - кинетика процесса. Многие иониты, обладая высокой обменной емкостью, но не имеют достаточно хороших кинетических свойств. Существуют несколько методов изучения скорости ионного обмена на ионитах: статический, динамический и др. Самым простым и удобным является статический метод. Скорость протекания ионного обмена на полученном продукте ИА-2 характеризовали поглощенным количеством ионов кальция из 0,1N растворов CaCl<sub>2</sub> (мг·экв/г) в единицу времени (минуты) в статических условиях. Для сравнения исследовали кинетические свойства промышленного полимеризационного катионита КУ-2,8а.

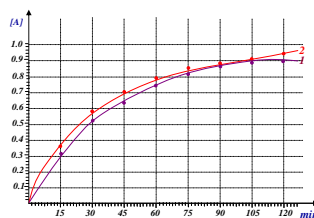


Рис.1. Скорость сорбции ионов кальция катионитами: 1- ИА-2; 2- КУ-2,8а.

Были определены полные обменные емкости указанных катионитов в Na-форме по 0.1N раствору  $\text{CaCl}_2$ : КУ-2,8а – 5,4 мг·экв/г, ИА-2 – 3,6 мг·экв/г.

Из кинетических кривых (рис.1) видно, что степень насыщения катионита КУ-2,8а за 30 мин протекания процесса сорбции составляла 2,8 мг·экв/г, а на катионите ИА-1 3,4 мг·экв/г, т.е. полученный катионит по своим кинетическим свойствам не уступает известному универсальному катиониту КУ-2,8а.

С целью уточнения механизма обмена ионов натрия на кальций использовали известные зависимости скорости ионного обмена от времени. На основании экспериментальных и расчетных данных были построены кинетические кривые, представленные на рис.2 и 3.

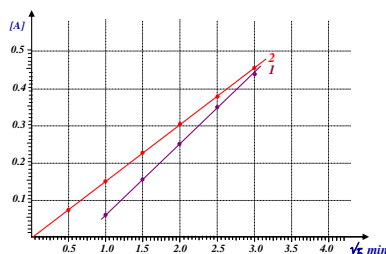


Рис.2. Кинетические кривые зависимости уравнения диффузии к поглощению ионов кальция: 1 - ИА-2, 2 - КУ-2,8а

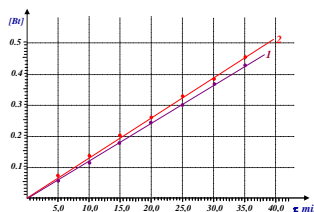


Рис.3. Кинетические кривые зависимости уравнения диффузии к обмену ионов  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  на катионитах: 1 - ИА-2, 2 - КУ-2,8а

При построении графика зависимости  $\lg(1-A)$  от  $\tau$ -экспериментальные точки для испытываемых катионитов не укладываются на прямую линию. Очевидно, что на скорость сорбции доминирующее влияние оказывает внутридиффузионный механизм кинетики. О лимитирующем влиянии гелевой кинетики можно судить также, по линейной зависимости в координатах  $A$  от  $\sqrt{\tau}$  для начальной стадии процесса, когда  $A < 0.4$  (рис.2) и по кривым зависимости  $Bt$  от  $\tau$  для всего хода процесса, где в первом приближении экспериментальные точки укладываются на прямые линии (рис.3),  $Bt$  - безразмерная величина, является функцией от  $A$ .

**Выводы.** С применением химических методов анализа в сочетании ИК-спектроскопией, потенциометрией, фотокалориметрией и др. исследована структура и свойства полученных катионитов. Исследованы кинетические характеристики полученных ионитов с использованием уравнений диффузии. Полученные иониты характеризуется повышенной стойкостью к химическим и термическим воздействиям в воде, в водных растворах кислот и щелочей по сравнению с промышленными.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hwang Gab-Jin, Ohya Haruhiko, Nagai Toshiyuki. Ion exchange membrane based on block copolymers. J. Membr. Sci. N 1, 1999, т.156, стр.61-65
2. Schauer Jan, Kosmala Barbara. Ion-exchange membranes prepared by blending of sulfonated poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with polyalkylanilines or polybenzimidazole. EUROMEMBRANE 2000, стр.128.
3. Vyas Punita V., Shah B. G., Trivedi G. S., Ray P., Adhikary S. K., Rangarajan R. Studies on heterogeneous cation-exchange membranes. React. and Funct. Polym. N 2, 2000, т.44, стр.101-110
4. Enjun Song, Yuhe Chen, Anbang Li, Yuxiang Sun, Rui Yang, Jing Wang, Hao Zhang, Jingyi Li, Dong Zhang. (2017) Preparation and adsorbing performance of calcium titanate with template method. Materials and Manufacturing Processes 32:12, pages 1428-1434. <https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1198017>
5. Steven J. Duranceau and Javier Miguel Ochando-Pulido. Membranes 2021, 11(5), 358; <https://doi.org/10.3390/membranes11050358>
6. Kim, D.-H., & Kang, M.-S. (2018). Development and Applications of Pore-filled Ion-exchange Membranes. Membrane Journal, 28(5), 307–319. [https://doi.org/10.14579/membrane\\_journal.2018.28.5.307](https://doi.org/10.14579/membrane_journal.2018.28.5.307)
7. Turobjonov S.M., Rakhimova L.S. Synthesis of phosphoric acid cation- exchange polymer of polycondensation type // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – Vienna, 2016. - №1-2. – P.111-114.

