



UO'K: 541.64: 546.302:54.19:546.72

ПОЛУЧЕНИЕ АНИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛ ХЛОРИДА ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ МОЛИБДЕНА (VI)**SYNTHESIS OF ANION EXCHANGERS BASED ON POLYVINYL CHLORIDE FOR THE SORPTION OF MOLYBDENUM (VI) IONS****POLIVINILXLORID ASOSIDA MOLIBDEN (VI) IONLARINI SORBTSIYALOVCHI ANI-ONITLARNING OLINISHI****Гафурова Дилфуза Анваровна¹** ¹Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, д.х.н., профессор**Курбанов Хакимхон Галибович²** ²Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, PhD**Рустамов Мухаммасидик Куканбаевич³** ³АО «Узбекистанский комбинат технологических металлов», PhD**Юсупова Наргиза Махаммасидиковна⁴** ⁴Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, PhD**Шахидова Дилбар Нематовна⁵** ⁵Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, PhD**Аннотация**

Синтезирован новый анионообменный материал P-MDA-1 методом химической модификации поливинилхлорида (ПВХ) аммиаком. Подобраны благоприятные условия синтеза. Методом ИК-спектроскопического анализа установлено, что замещение атомов хлора в макромолекуле ПВХ приводит к образованию первичных и вторичных аминогрупп. В статье показано, что данный сорбент эффективно сорбирует ионы Mo(VI) при pH=4-6 и может быть рекомендован для очистки сточных вод гальванических и металлургических производств, а также для извлечения ионов тяжелых металлов из технологических растворов.

Abstract

A new anion-exchange material, P-MDA-1, was synthesized by chemically modifying polyvinyl chloride (PVC) with ammonia. Favorable synthesis conditions were selected. IR spectroscopic analysis revealed that substitution of chlorine atoms in the PVC macromolecule leads to the formation of primary and secondary amino groups. The article demonstrates that this sorbent effectively sorbs Mo(VI) ions at pH 4-6 and can be recommended for treating wastewater from galvanic and metallurgical industries, as well as for extracting heavy metal ions from process solutions.

Annotatsiya

Polivinilxloridni (PVX) ammiak bilan kimyoviy modifikatsiyalash orqali yangi anion almashinuv materiali P-MDA-1 olindi. Sintez qilishning qulay sharoitlari ko'rsatildi. IQ-spektroskopik tahlil natijasi asosida, PVX makromolekulasida xlor atomlarining almashinishi natijasida birlamchi va ikkilamchi amino guruhlarning hosil bo'lishiga olib kelishi ko'rsatildi. Maqolada ushbu sorbentga Mo(VI) ionlari pH=4-6 bo'lganda samarali yutilishi ko'rsatilgan va uni galvanik va metallurgiya sanoatidagi oqava suvlarni tozalash, shuningdek, texnologik eritmalardan og'ir metall ionlarini ajratib olish uchun tavsiya etilishi mumkinligi ko'rsatilgan.

Ключевые слова: поливинилхлорид, аммиак, модификация, анионит, ионы молибдена (VI), сорбция, ИК-спектроскопия.

Key words: polyvinyl chloride, ammonia, modification, anion exchanger, ions molybdenum (VI), sorption, IR spectroscopy.

Kalit so'zlar: polivinilxlorid (PVX), ammiak, modifikatsiya, anionit, ion almashinish, sorbsiya, molibden(VI) ionlari, IQ-spektroskopiya.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из актуальных задач прикладной и экологической химии является разработка эффективных сорбентов и ионообменных материалов для селективного удаления токсичных ионов тяжёлых металлов из сточных вод промышленных производств. Особый интерес представляют полимерные аниониты, способные сочетать высокую химическую устойчивость, механическую прочность и регенерируемость с высокой сорбционной ёмкостью и селективностью по отношению к определённым анионам.

Извлечение ионов молибдена (VI) из водных растворов является важной задачей гидрометаллургии, аналитической химии и охраны окружающей среды. Широкое применение молибдена в металлургии, химической и каталитической промышленности приводит к присутствию его соединений в сточных водах[1]. Высокая токсичность ионных форм молибдена при превышении допустимых концентраций требует эффективных методов их удаления из водных систем[2]. Одним из наиболее перспективных направлений является использование анионообменных сорбентов (анионитов), способных селективно извлекать ионы молибдата и полимолибдатов из растворов различной кислотности[3]. В последние годы активно исследуются органические и полимерные аниониты, основанные на полиакрилонитриле, полистироле, полиакриламиде, а также модифицированные карбамидом, гексаметилендиамином и аминными группами[4-5]. Эти материалы характеризуются высокой сорбционной ёмкостью, химической стойкостью и возможностью регенерации.

Согласно литературным данным, наиболее эффективными анионитами для сорбции молибдена (VI) являются кватернизированные полиамиды и полиакрилатные сополимеры, содержащие функциональные группы $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CONH}-$ и $-\text{NR}_3^+$ [6-9]. Их активные центры способны образовывать комплексные соединения с ионами MoO_4^{2-} и HMoO_4^- , обеспечивая высокую степень сорбции даже при низких концентрациях металла в растворе[10]. Важную роль играет структура и морфология полимера, определяющая доступность активных центров. Исследования показали, что введение гидрофильных добавок и межмолекулярных сшивающих агентов (например, этиленгликольдиметакрилата) повышает устойчивость ионообменных гранул к набуханию и механическим воздействиям[11]. Модификация поверхности анионитов с использованием органических аминов позволяет регулировать селективность сорбции по отношению к молибдену на фоне других анионов, таких как WO_4^{2-} , SO_4^{2-} и PO_4^{3-} [12]. Кроме того, современные работы посвящены исследованию кинетики и термодинамики сорбции молибдена (VI). Было установлено, что процесс адсорбции описывается моделями псевдо-второго порядка и изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха[13]. Это подтверждает химическую природу взаимодействия и возможность образования прочных координационных связей между функциональными группами анионита и ионами молибдата.

Таким образом, Обзор литературы свидетельствует о том, что, направление синтеза и модификации анионитов для селективной сорбции ионов молибдена (VI) остаётся актуальным. Разработка новых композитных материалов на основе полиакрилонитрила и карбамида, обладающих улучшенными физико-химическими характеристиками, представляет собой перспективный путь повышения эффективности очистки сточных вод и концентрирования редких металлов.

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из наиболее доступных и химически устойчивых синтетических полимеров, обладающим широкими возможностями для химической модификации. Благодаря наличию реакционноспособных атомов хлора в макромолекуле, ПВХ может подвергаться различным процессам функционализации с введением новых активных групп, что открывает возможности для синтеза широкого спектра ионообменных материалов. Особый интерес представляет взаимодействие ПВХ с азотсодержащими соединениями, в частности с аммиаком, приводящее к замещению атомов хлора и образованию аминогрупп, ответственных за ионообменные свойства.

Ранее было показано, что обработка ПВХ аммиаком при повышенных температурах (373–413К) способствует частичному дегидрохлорированию полимера с формированием первичных и вторичных аминогрупп. Это обеспечивает появление на поверхности полимера активных центров, способных вступать в ионообменные и комплексообразующие взаимо-

действия с анионами тяжёлых металлов. Полученные таким образом модифицированные материалы проявляют свойства слабых оснований и могут быть отнесены к анионообменным смолам основного типа.

Создание анионитов на основе ПВХ и аммиака представляет собой перспективное направление, так как оно позволяет использовать дешёвое и доступное сырьё для получения новых эффективных ионообменных материалов. Модификация структуры полимера приводит не только к изменению химического состава, но и к существенному влиянию на морфологию, гидрофильность и пористость материала, что, в свою очередь, определяет его сорбционные свойства.

Исследования последних лет [14–18] показывают, что эффективность анионитов во многом зависит от плотности и природы функциональных групп, а также от степени сшивки и распределения активных центров. Для оптимизации свойств ионообменников требуется комплексный подход, включающий изучение химического строения, физико-химических характеристик, кислотно-основных свойств и сорбционной активности по отношению к ионам различных металлов.

В настоящей работе синтезирован анионит марки П–МДА–1 на основе модифицированного поливинилхлорида, обработанного аммиаком, выполненный на основе модификации ПВХ аммиаком, представляет собой оригинальное решение, направленное на создание материала с высокими показателями обменной ёмкости, химической стойкости и регенерационной способности. Предварительные исследования показали, что данный анионит обладает стабильной структурой и значительной сорбционной ёмкостью по отношению к ионам Mo(VI), что делает его перспективным для очистки сточных вод гидрометаллургических производств.

Цель настоящей работы заключается в разработке и исследовании анионита П–МДА–1, полученного модификацией поливинилхлорида аммиаком, а также в установлении взаимосвязи между его структурой, составом и сорбционными характеристиками по отношению к ионам молибдена (VI).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применяли суспензионный поливинилхлорид марки ПВХ-С-70. Модификация ПВХ проводилась обработкой газообразным аммиаком в гетерофазных условиях. Реакцию осуществляли в реакторе из нержавеющей стали при постоянном механическом перемешивании, температуре 373–413 К и давлении 0,5–0,8 МПа. Время взаимодействия составляло 3–5 часов.

В результате реакции происходило частичное замещение атомов хлора в макромолекуле ПВХ на аминогруппы, сопровождающееся дегидрохлорированием и формированием структурных фрагментов с сопряжёнными двойными связями. Это придавало материалу повышенную химическую активность и способность к ионообменным процессам.

После завершения реакции полученный анионит промывали последовательно горячей и холодной дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион (с раствором AgNO_3), затем сушили при 323 К до постоянной массы. Полученный материал марки П–МДА–1 представлял собой светло-коричневые гранулы размером 0,3–0,5 мм.

Сорбционные свойства исследовали в статических условиях. Растворы ионов Mo(VI) готовили из $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Концентрация исходных растворов составляла $1\cdot 10^{-3}$ моль/л. Объём каждой пробы — 50мл, масса анионита — 0,1 г. После достижения равновесия (24 ч при 298 К) определяли остаточную концентрацию ионов фотокolorиметрическим методом.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез анионита П–МДА–1 проводили взаимодействием исходного поливинилхлорида с 5, 10, 15, 20, 25, 30% водным раствором аммиака при температуре 433 К, в течение 6 часов. Для подтверждения наличия ионогенных групп в полученном продукте модификации определяли его статическую обменную ёмкость (СОЕ) по отношению к раствору HCl.

Результаты изучения влияния концентрации аммиака на СОЕ модифицированного ПВХ представлены на рисунке 1.

Как показано на рисунке 1, увеличение концентрации реакционной среды приводит к росту значения статической обменной ёмкости (СОЕ) синтезированных анионитов. Однако при концентрации аммиака выше 25 % процесс модификации достигает предельной стадии, и дальнейшее повышение концентрации практически не влияет на величину СОЕ. Следовательно, оптимальной для проведения модификации ПВХ является 25 %-ная концентрация аммиака. Стабилизация значения СОЕ при более высоких концентрациях, вероятно, обусловлена снижением степени сшивки вследствие частичного растворения полимера, обладающего повышенной обменной способностью.

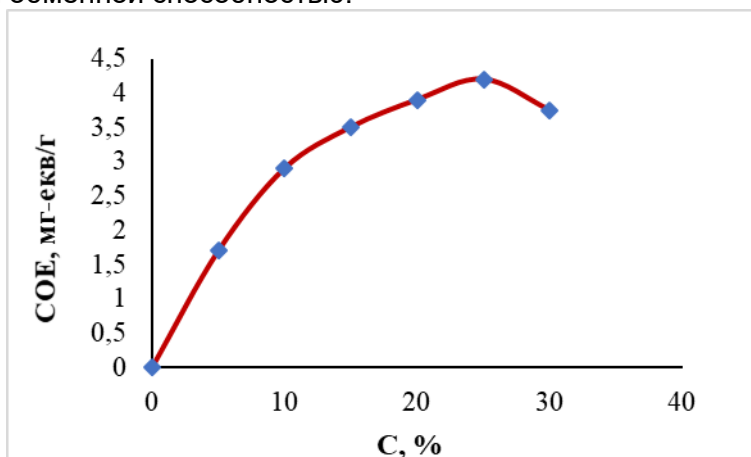


Рисунок 1. Зависимость статической обменной ёмкости П-МДА-1 от концентрации аммиака
($\tau = 6$ часов, $T = 160$ °С)

Процесс модификации ПВХ аммиаком протекает в гетерогенной системе, где, как известно, скорость реакции определяется главным образом концентрацией реагента, находящегося в жидкой или газовой фазе. На основе экспериментальных данных, представленных на рисунке 1, был построен график логарифмической зависимости степени превращения от концентрации аммиака (рис. 2). По углу наклона полученной прямой рассчитан порядок реакции по аммиаку, который составил 0,6. Следовательно, зависимость степени превращения от концентрации описывается выражением: $\gamma = K \cdot C^{0,6}$. Полученное значение порядка реакции ($n < 1$) согласуется с литературными данными, характерными для процессов, протекающих в гетерогенных условиях.

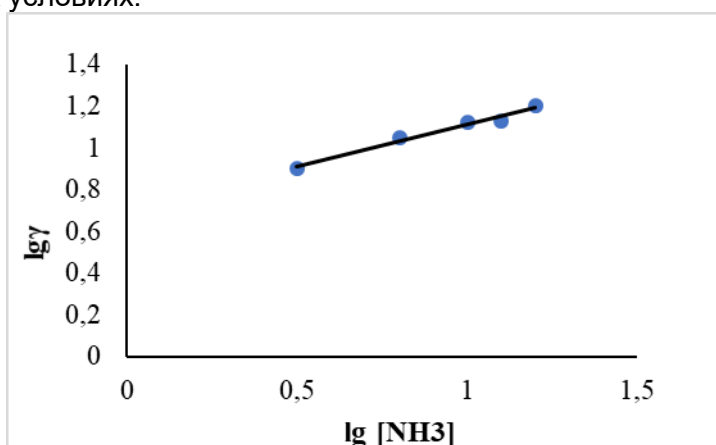


Рисунок 2. Логарифмическая зависимость степени превращения реакции модификации ПВХ аммиаком от концентрации аммиака ($T = 430$ К, $\tau = 6$ часов).

После изучения влияния концентрации модифицирующего агента на процесс получения анионита установлено, что оптимальной концентрацией аммиака при модификации ПВХ является 25%-ный водный раствор. На следующем этапе работы исследовали влияние температуры на протекание реакции модификации ПВХ аммиаком. Эксперименты проводили при взаимодействии исходного поливинилхлорида с 25%-ным раствором аммиака при тем-

пературах 413, 428, 433, 438 и 443 К в течение 6 часов. Полученные результаты сведены в таблицу 1.

Таблица 1.

Влияние температуры на химическую модификацию ПВХ аммиаком ($C_{NH_3}=25\%$; $\tau=6$ часов, модуль ванны 2:30)

Температура, К	413	428	433	438	443
СОЕ, мг*эquiv/г	1,7	3,1	4,4	4,4	4,3

Как следует из данных таблицы 1, повышение температуры реакции приводит к увеличению статической обменной ёмкости полученных ионитов, что свидетельствует об усилении степени модификации ПВХ. Однако при температурах выше 433 К наблюдается снижение степени модификации, что, вероятно, связано с началом термической деструкции полимера [5]. Это предположение подтверждается уменьшением значения СОЕ синтезированных образцов при дальнейшем повышении температуры выше 438 К.

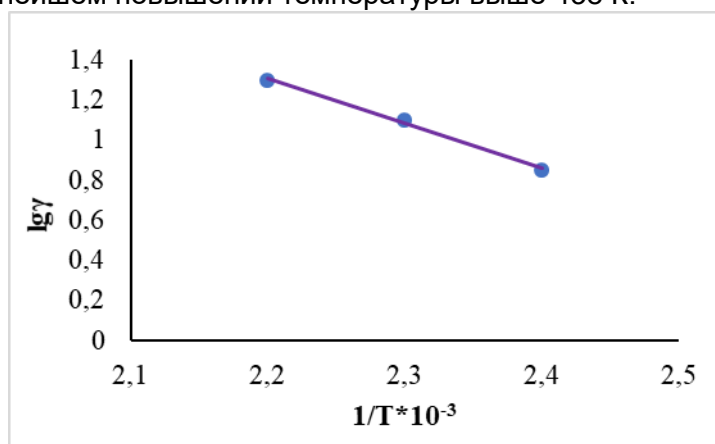


Рисунок 3. Зависимость логарифма степени превращения реакции синтеза анионита П-МДА-1 от обратной температуры

На основании экспериментальных данных была построена графическая зависимость степени превращения от обратной температуры (рис. 3). Из значения тангенса угла наклона прямой ($\operatorname{tg} \alpha$) и по уравнению $E = -R \cdot (\operatorname{tg} \alpha)$, где R — универсальная газовая постоянная, рассчитана энергия активации исследуемой системы, которая составила 15,37 кДж/моль. Полученная величина энергии активации указывает на относительно небольшой стерический фактор.

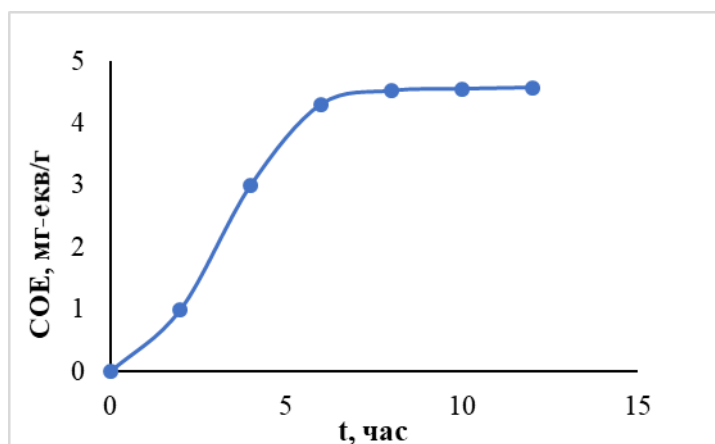


Рисунок 4. Зависимость СОЕ анионита П-МДА-1 от продолжительности реакции ($C_{NH_3}=25\%$; $T=433$ К)

Для подбора оптимальных условий синтеза ионообменных материалов дополнительно изучено влияние продолжительности реакции на процесс модификации. Зависимость степени превращения хлоридных групп ПВХ в аминные при взаимодействии с аммиаком

представлена на рисунке 4. Контроль степени превращения осуществляли по значениям статической обменной ёмкости (СОЕ) полученных продуктов.

Как видно из рисунка 4, увеличение продолжительности реакции приводит к росту степени модификации ПВХ аммиаком, что выражается в повышении статической обменной ёмкости (СОЕ) синтезированных анионитов. После достижения времени реакции в 6 часов дальнейшее её увеличение оказывает незначительное влияние на значение СОЕ образца П-МДА-1. Следовательно, оптимальная продолжительность процесса модификации составляет 6 часов, что является достаточным для полного протекания реакции.

Известно, что растворитель играет активную роль в химических процессах, влияя на скорость, избирательность и даже направление реакции. В течение более чем столетия изучение влияния среды (эффекта растворителя) остаётся одной из ключевых задач химической кинетики и физико-химии.

В данной работе также исследовано влияние природы растворителя на процесс модификации поливинилхлорида аммиаком и, соответственно, на величину статической обменной ёмкости полученных анионитов. В качестве растворителей использовались вода, этиленгликоль и глицерин. Максимальное значение СОЕ было зафиксировано при применении глицерина в качестве растворителя (таблица 2).

Таблица 2.

Влияние природы растворителя на СОЕ продуктов модификации ПВХ аммиаком
(C=25%; τ =6 часов, T=433 К)

Растворитель	Вода	этиленгликоль	глицерин
СОЕ, мг*экв/г	4,7	5,1	5,3

Данные приведённые в таблице свидетельствуют о том, что увеличение гидрофобности растворителя положительно влияет на реакцию модификации ПВХ аммиаком, что, по-видимому, можно объяснить увеличением доступности функциональных групп макроцепи из-за набухания, то есть проникновением в глубину полимера молекул глицерина.

Одним из технических показателей проведения реакции модификации является модуль ванны. В связи с этим в работе было изучено влияние модуля ванны на процесс модификации поливинилхлорида аммиаком. Полученные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Влияние модуля ванны на химическую модификацию ПВХ аммиаком
(C=25%; τ =6 часов, T=433 К.)

Модуль ванны	3:8	1:5	2:15	1:15
СОЕ, мг*экв/г	3,6	3,7	4,1	5,0

Таким образом, результаты проведённых экспериментов показали, что оптимальные условия синтеза анионообменных материалов на основе поливинилхлорида при его модификации аммиаком достигаются при температуре 433 К, продолжительности реакции 6 часов, концентрации аммиака 25% и модуле ванны 1:15. В этих условиях максимальное значение статической обменной ёмкости по HCl составляет 5,0 мг-экв/г.

Для подтверждения структуры и идентификации полученного анионообменного материала были выполнены ИК-спектроскопические исследования. На рисунках 5 и 6 представлены спектры исходного ПВХ и образца, модифицированного аммиаком.

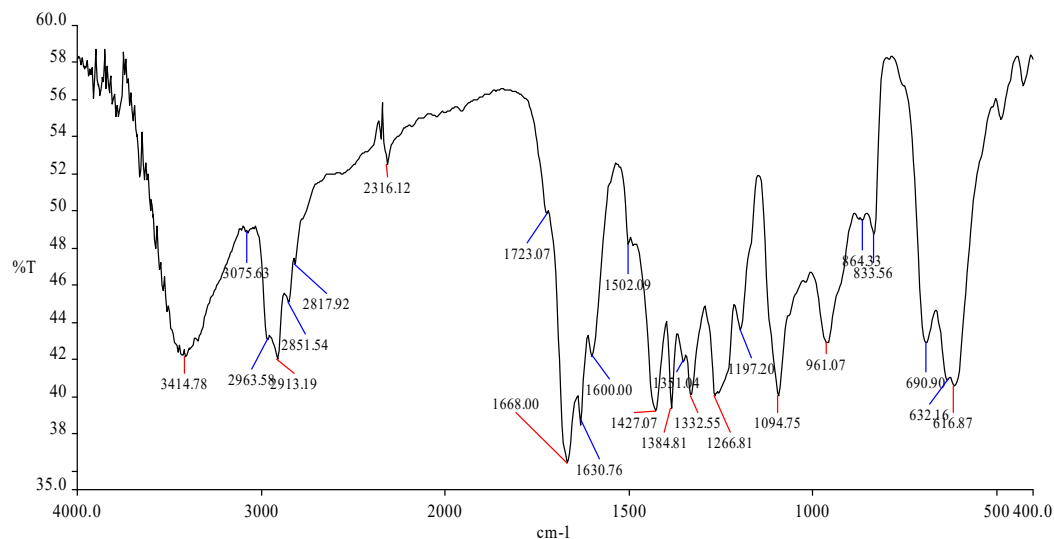


Рисунок 5. ИК-спектры исходного ПВХ

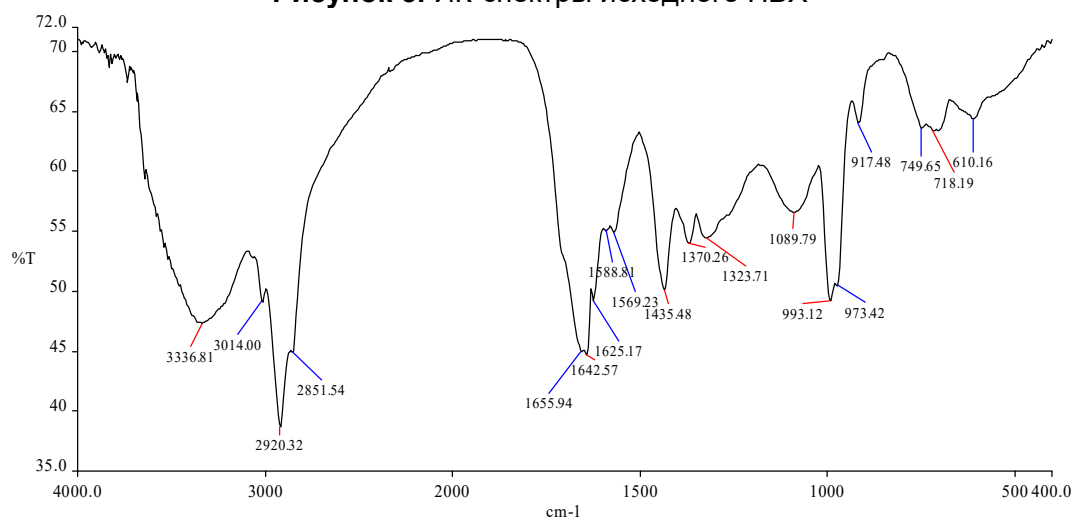


Рисунок 6. ИК-спектры ПВХ после модификации с аммиаком

Полученные ИК-спектры образцов П-МДА-1 подтверждают успешное протекание реакции модификации ПВХ аммиаком. На спектрах наблюдается характерное снижение интенсивности полосы при 606 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связей C–Cl, что указывает на частичное замещение атомов хлора в полимерной цепи.

Появление новых интенсивных полос в области $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, характерных для валентных колебаний связей N–H, и полос при $1650\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ (C=N, C=C) свидетельствуют о формировании аминоксодержащих и сопряжённых фрагментов. Это доказывает введение азотсодержащих функциональных групп, ответственных за ионообменные свойства.

Таблица 4.

Основные полосы поглощения в ИК-спектре анионита П-МДА-1

Частота, см^{-1}	Характеристика колебаний	Назначение
3300–3500	Валентные колебания N–H	Первичные и вторичные амины
1650–1670	Валентные колебания C=N, C=C	Сопряжённые фрагменты
1430–1470	Деформационные колебания CH_2	Основная цепь ПВХ
1240–1270	Колебания C–N	Аминогруппы
606	Валентные колебания C–Cl	Исходная структура ПВХ

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают глубокие структурные изменения в макромолекуле ПВХ при модификации аммиаком, а также образование азотсодержащих функциональных групп, способных к ионообменным реакциям.

Как показано выше, анионит П-МДА-1 содержит первичные и вторичные аминогруппы, обладающие основными свойствами. Сорбцию ионов молибдена (VI) изучали в статических условиях. Количество сорбируемого металла определяли по калибровочной зависимости оптической плотности раствора от концентрации ионов Mo(VI).

При исследовании сорбции установлено, что анионит П-МДА-1 эффективно поглощает ионы молибдата в слабокислой среде (pH = 4–5). Степень извлечения достигает 88–92 %, а сорбционная ёмкость по Mo(VI) составляет $Q_m = 58$ мг/г, что свидетельствует о высокой эффективности синтезированного материала при очистке сточных вод от ионов молибдена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведённых исследований установлено, что модификация поливинилхлорида газообразным аммиаком является эффективным методом получения новых ионообменных материалов. Полученный анионит марки П-МДА-1 обладает развитой пористой структурой, содержит первичные и вторичные аминогруппы, что подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Проведённые сорбционные исследования показали, что анионит П-МДА-1 эффективно извлекает ионы Mo(VI) из водных растворов. Наибольшая степень сорбции достигается при pH=4–6, что связано с протонированием аминогрупп и образованием устойчивых ионных комплексов. Исходя из этого можно рекомендовать сорбент П-МДА-1 полученный модификацией ПВХ аммиаком для практического применения в процессах очистки сточных вод гальванических и металлургических производств от ионов тяжёлых металлов, а также в качестве селективного сорбента в аналитической химии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахманова Г.А., Ташкенбаев А.М. Сорбция молибдата на ионообменных смолах // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95, №4. – С. 612–620.
2. Shevchenko A. et al. Removal of molybdenum from industrial wastewater using ion exchange resins // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 9(5). – 105432.
3. Жолдасова А.К. Исследование свойств анионитов при извлечении молибдена(VI) из растворов // Вестник КазНУ. Сер. химическая. – 2020. – №3. – С. 33–41.
4. Воробьёва И.В., Капитонова Л.В. Полимерные аниониты на основе акрилонитрила: синтез и свойства // Высокомолекулярные соединения. – 2019. – Т. 61, №6. – С. 975–983.
5. Abdihakimova D., Turgunov H. Modification of polyacrylonitrile by hexamethylenediamine for anion exchange applications // Uzbek Journal of Polymer Chemistry. – 2024. – Vol. 12(2). – P. 45–53.
6. Zhan J., Liu X. Functionalized anion exchangers for molybdate adsorption from aqueous media // Separation and Purification Technology. – 2022. – Vol. 301. – 122017.
7. Rakhimov, T.Kh., Mukhamediev, M.G., Gafuriva, D.A. Controlling of Metal Nanoparticles' Characteristics by Setting the Drying Parameters // Aip Conference Proceedings Open source preview, 2022, 2432, 050027
8. B. Makhkamov, N. Makhkamova, D. Shakhidova, D. Gafurova Adsorption of benzene vapor in polyacrylonitrile (PAN)/(VMT) vermiculite composite materials // American Institute of Physics Conference Series 2432 (1), 050047
9. Qurbonov, H., Rustamov, M., Gafurova, D., Toshpulatova, M., & Temirov, N. (2023). Polyacrylonitrile-based ion-exchange material synthesis and combustion properties investigation. In E3S Web of Conferences (Vol. 458, p. 02013). EDP Sciences.
10. Ким Ю.Г., Нестерова С.Н. Композиционные аниониты для селективной сорбции ионов молибдена // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т. 21, №5. – С. 455–463.
11. Shapovalova L.V., Ivanov A.A. Mechanism of molybdate sorption by quaternary ammonium resins // Reactive and Functional Polymers. – 2023. – Vol. 186. – 105518.
12. Wang Y., Zhang L. Surface modification of polyacrylonitrile-based anion exchangers for improved molybdenum uptake // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 382. – 122950.
13. Park S., Lee K. Adsorption kinetics and thermodynamics of Mo(VI) ions on amino-functionalized resins // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – Vol. 637. – 128196.
14. Юсупова Н.М., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Синтез и свойства новых анионитов на основе поливинилхлорида // Узб. хим. журнал 2019, №1, с.10-18.
15. Inamuddin Dr., Mohammad Luqman // Ion Exchange Technology II Applications, -2012, -438 p.
16. Wang L.S., Carraher C.E. Polymers for Ion Exchange and Sorption. // J. Appl. Polym. Sci., 2015, 132(10), 414–423.

17. Lieberzeit P., Bekchanov D., Mukhamediev M. Polyvinyl chloride modifications, properties, and applications //Polymers for Advanced Technologies. – 2022. – T. 33. – №. 6. – C. 1809-1820.

18. Rustamova N.M., Rustamov M.K., Gafurova D.A., Karimov M.M., Bekchonov D. Zh., Mukhamediev. M.G. Application of Ion-Exchange Materials with High Specific Surface Area Solving Environmental Problems. // Russian Journal of General Chemistry. Vol.84, №13. 2014. P. 2545-2551