

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.02.30.12.2019.К/Т.35.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ҚОРАҚАЛПОҚ ТАБИИЙ ФАҢЛАР ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ
ИНСТИТУТИ**

АБДИКАМАЛОВА АЗИЗА БАХТИЯРОВНА

**АЛЮМОСИЛИКАТЛАР ВА МЕТАЛЛАР ПОЛИОКСОКАТИОНЛАРИ
АСОСИДА ИНТЕРКАЛИРЛАНГАН СИСТЕМАЛАР СИНТЕЗИ ВА
КОЛЛОИД-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

**КИМЁ ФАҢЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)

Content of the dissertation abstract of doctor of science (DSc)

Абдикамалова Азиза Бахтияровна

Алюмосиликатлар ва металллар полиоксокатионлари асосида
интеркалирланган системалар синтези ва коллоид-кимёвий хоссалари..... 3

Абдикамалова Азиза Бахтияровна

Синтез и коллоидно-химические свойства интеркалированных систем
на основе полиоксокатионов металлов и алюмосиликатов..... 29

Abdikamalova Aziza Bakhtiyarovna

Synthesis and colloidal-chemical properties of intercalated systems based on
metal polyoxocations and aluminosilicates..... 55

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 59

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.02.30.12.2019.К/Т.35.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ҚОРАҚАЛПОҚ ТАБИИЙ ФАНЛАР ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ
ИНСТИТУТИ**

АБДИКАМАЛОВА АЗИЗА БАХТИЯРОВНА

**АЛЮМОСИЛИКАТЛАР ВА МЕТАЛЛАР ПОЛИОКСОКАТИОНЛАРИ
АСОСИДА ИНТЕРКАЛИРЛАНГАН СИСТЕМАЛАР СИНТЕЗИ ВА
КОЛЛОИД-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2021

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2021.3.DSc/K112 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация иши ЎзР ФА ҚБ Қорақалпоқ табиий фанлар илмий-тадқиқот институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида www.ionx.uz ва «Ziynet» ахборот таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Эшметов Иззат Дусимбатович
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Ахмедов Улуг Каримович
кимё фанлари доктори, профессор

Юнусов Мирахмат Пўлатович
техника фанлари доктори, профессор

Сидиков Абдужалол Сидикович
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

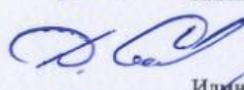
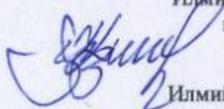
**Мирзо Улугбек номидаги Ўзбекистон
миллий университети**

Диссертация химояси Умумий ва ноорганик кимё институти ҳузуридаги DSc.02.30.12.2019.К/Т.35.01 рақамли Илмий кенгашнинг «25» август 2021 йил соат 10⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улугбек кўчаси, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90, e-mail: ionxanguz@mail.ru

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (6 -рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улугбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60); факс: (+99871) 262-79-90).

Диссертация автореферати 2021 йил «11» август куни тарқатилди.
(2021 йил «11» август № 6 - рақамли реестр баённомаси)



Б.С.Закиров
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш раиси, к.ф.д., проф.

Д.С.Салиханова
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш котиби, т.ф.д., проф.

Ш.С.Намазов
Илмий даражалар берувчи Илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси ўринбосари, академик

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бутун дунёда адсорбентлар, катализаторлар ҳамда доривор моддаларнинг ташувчилари, полимер материаллар ва композитларнинг тўлдирувчилари сифатида фойдаланиш ҳамда бошқа турли мақсадлар учун янги юқори самарадор нанотузилишли материаллар синтезига йўналтирилган фан тармоғининг жадал ривожланиши кузатилмоқда. Мазкур жараёнларни ривожланган юқори ғовакли тузилишга эга моддалардан фойдаланмасдан амалга оширишнинг имкони йўқ. Алюмосиликатларнинг табиий ҳамда модификацияланган шакллари саноат миқёсида кенг қўлланиш соҳаларини топмоқда ва мақсадли модификация жараёнида бошқариладиган ғовакли тузилиш ва таркибга эга бўлганлиги туфайли илмий жиҳатдан катта қизиқиш уйғотмоқда. Шу билан бирга, янги юқори самарадор ва регенерацияланадиган адсорбентлар ва суюқ ҳамда газ муҳитларини тозалашда каталитик фаолликка эга материалларни олиш муҳим аҳамиятга эга ҳисобланади.

Дунёда металлларнинг полиоксокаатионлари ва алюмосиликатлар асосидаги истиқболли юқори ғовакли тузилишли материалларни яратиш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада табиий алюмосиликатларни мақсадли модификациялашнинг физик-кимёвий асосларини ишлаб чиқишга, олинадиган адсорбентлар ва катализаторларнинг синтез усули, таркиби ва текстур хусусиятлари ўртасидаги боғлиқликни ўрнатишга, табиий ва саноат оқава сувларини тозалашда адсорбентлар ва катализаторлардан фойдаланиш имкониятини аниқлашга, улардан фойдаланган ҳолда юқори ғовакли тузилишли материалларни олиш ҳамда суюқ ва газли муҳитларни тозалаш технологияларини ишлаб чиқиш ва апробациясига алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда бентонит, каолин, вермикулит ва бошқа алюмосиликатлар асосидаги функционал материаллар ишлаб чиқариш технологиясини такомиллаштиришга катта эътибор қаратилиб, муайян натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида “Юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори кўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатидан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш” масалалари бўйича вазифалар белгиланган¹. Бу борада, замонавий экологик талабларга жавоб берадиган табиий алюмосиликатлар асосида юқори ғовакли адсорбентлар ва катализаторларни яратиш, уларнинг тузилиши, олиниш усуллари ва текстур хоссалари ўртасидаги боғлиқликни аниқлаш ҳамда наноструктур моддалар регенерацияси жараёнларини такомиллаштириш бўйича илмий тадқиқотлар муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Фармони

4947-сон Фармони “2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси”, Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон “2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида”ги, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон “Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чоратadbирлари тўғрисида”ги қарорларида ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъерий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи².

Интеркалирланган алюмосиликатларнинг синтези, ҳусусан, органик ва ноорганик ифлослантирувчи моддалардан оқова сувларни комплекс тозалаш мақсадида адсорбентлар ва катализаторлар ишлаб чиқариш бўйича илмий тадқиқотлар дунёнинг етакчи илмий-тадқиқот марказлари ва олий таълим муассасарида жумладан: Michigan State University (АҚШ), University of Massachusetts (АҚШ), Jai Narain Vyas University (Ҳиндистон), NEC Research Institute (Буюк Британия), RMIT University Melbourne City Campus (Австралия), Indian Institute of Technology Jodhpur (Ҳиндистон), Anna University (Ҳиндистон), University of Tunis El Manar (Тунис), РФА Сибирь бўлими Байкал табиатини бошқариш институти (Россия), Д.И.Менделеев номидаги Россия кимё-технология университети (Россия), Г.К. Боресков номидаги катализ институти (Россия), ЎзР ФА Умумий ва анорганик кимё институти (Ўзбекистон)да олиб борилмоқда.

Дунёда чиқинди сувларни тозалаш учун юқори самарадор адсорбентлар ва катализаторлар ишлаб чиқариш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: қатламли алюмосиликатларни интеркалирлашнинг мақбул шароитлари аниқланган (Engelhard Minerals & Chemicals Corporation компанияси (АҚШ)), зарур ҳусусиятларга эга қайта ишланган каолин материални олиш учун каолинни интеркалирлаш технологияси яратилган (China University of Mining and Technology Beijing Graduate Scholl (Қитой)), аммоний, фосфоний ёки сулфоний каби бирикмаларни интеркалирлашнинг янги технологиясини ишлаб чиқилган (Toyota Research Group, GMC Safari технологияси (Япония)), қопламалар, адгезион моддалар, боғловчи материаллар, мустаҳкамловчи пластмассалар ва бошқа композициялар сифатида кўп валентли катионлар ва кислотали функционал органик бирикмалардан фойдаланган ҳолда гилларни модификациялашнинг замонавий технологияларини ишлаб чиқилган (Rohm and Haas Company (АҚШ)).

² Диссертация мавзуси бўйича чет эл илмий тадқиқотлари тавсифи <https://science.sciencemag.org/content/220/4595/365>, <https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.27.1.89>, webmaster: webmaster@ogbus.ru ва бошқа ҳаволалар.

Дунёда нанотузилишли материалларни яратиш бўйича қатор, жумладан, куйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: манбалар кўламини янада кенгайтириш; нанотузилишли материаллар сифатини, иссиқбардошлигини ва кимёвий барқарорлигини ошириш; саноат чиқиндиларини утилизация қилиш учун атроф муҳитни муҳофаза қилишнинг замонавий талабларига жавоб берадиган турли адсорбентларни олиш усулларини такомиллаштириш; сув муҳитидаги органик ифлослантирувчи моддаларни оксидлаш учун каталитик жараёнлардан фойдаланишни кенгайтириш; табиий ва оқова сувларни адсорбцион-каталитик тозалаш технологиясини такомиллаштириш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунё миқёсида металлларнинг полиоксокатионларини интеркалирлаш билан қатламли материалларнинг текстур хусусиятларини такомиллаштиришга, хусусан адсорбентлар ва каталитик фаол моддалар ишлаб чиқаришга Klooproogge J.T., Ramirez J.H., Carriazo J., Tomul F., Zhou J., Chen Q., Pinnavaia T.J., Конькова Т.В., Ханхасаева С.Ц., Бутман М.Ф., Брызгалова Л.В., Дашинамжилова Э.Ц., Бадмаева С.В. ва бошқа олимларнинг илмий ишлари бағишланган.

Мамлакатимизда Ахмедов К.С. томонидан модификацияланган қатламли тизимлар асосида самарали адсорбентларни олиш борасида илмий мактаб яратилган бўлиб, унинг вакиллари: Ҳамраев С.С., Агзамхожаев А.А., Нарметова Г.Р., Мўминов С.З., Ахмедов У.К., Абдурахимов С.А., Акбаров Х.И., Эшметов И.Д., Салиханова Д.С. ва бошқалар унинг ривожланишига салмоқли ҳисса қўшдилар.

Мазкур олимлар томонидан табиий манбаларни ўрганиш, уларни турли хил модификаторлар ёрдамида модификациялаш усулларини тадқиқ қилиш, синтез усули ва коллоид-кимёвий хоссалари, олинган материаллар структурасининг тузилиши, шунингдек уларнинг барқарорлиги ўртасидаги ўзаро боғлиқликни ўрнатиш, металл полиоксокатионларини синтез қилиш ва уларни қатламли алюмосиликатларнинг қатламлараро фазосига интеркалирлаш жараёнини тадқиқ қилиш, органик ва ноорганик табиатли адсорбатларга нисбатан адсорбцион хусусиятларини ўрганиш борасида илмий-тадқиқот ишлари олиб борилган. Юқорида келтирилганлар билан бир қаторда модификацияланган қатламли тизимлар вольфрам, палладий, платина ва шу каби катализаторлар учун муайян ташувчилар сифатида ўрганилди.

Шу билан бирга, солиштирма сирт майдони ривожланган ғовакли адсорбентлар ва катализаторларни мақсадли синтез қилиш бўйича илмий асосланмаган саволлар, шунингдек интеркалирланган бентонитлар, вермикулитлар ва каолинларнинг саноатлик ишлаб чиқариш технологиясини яратиш ва фойдаланиш муаммолари учрайди.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Қорақалпоқ табиий фанлари илмий-тадқиқот институтининг илмий-тадқиқот ишлари режаси мувофиқ №ФА-Ф-7-001 “Қорақалпоғистоннинг карбонатли минераллари асосида боғловчи

тизимларни олишнинг илмий асосларини яратиш ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш” мавзусидаги фундаментал лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади металллар полиоксокатионлари ва алюмосиликатлар асосида интеркалирланган системаларни синтез қилиш ва уларнинг коллоид-кимёвий хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

маҳаллий хомашёни танлаш, уларнинг кимёвий ва минералогик таркибини аниқлаш бўйича тажрибалар ўтказиш;

монтмориллонит, каолин, вермикулит ва темир полиоксокатионлари, шунингдек темир ва мис поликатионлари аралашмасига асосланган интеркалирланган системаларни олиш усулларини ишлаб чиқиш;

металлларнинг полиоксокатионлари таркиби ва тузилишини олинган материалларнинг текстуравий ва коллоид-кимёвий хоссаларига таъсирини ўрганиш;

ўрганиш объектларида сув ва бензол буғи, шунингдек эритмалардан метилен кўки, конго қизили ва фенол адсорбциясини ўрганиш;

бўёқ модда:интеркалирланган алюмосиликат системасида содир бўладиган адсорбцион жараёнларнинг кинетик ва термодинамик қонуниятлари ҳамда механизмларини ўрганиш;

фенол ва унинг гомологлари, катионли ва анионли бўёқ моддалар, нефть маҳсулотлари ва ёғ-мой моддаларни интеркалирланган алюмосиликатлардан фойдаланган ҳолда суюқ фазали каталитик оксидлаш жараёнларининг мақбул шароитларини (ҳарорат, оксидловчи ва алюмосиликат сарфи, системанинг таъсирлашиш вақти) аниқлаш;

интеркалирланган системалар фаоллиги ва барқарорлигини уларнинг таркиби ва олиниш усулига боғлиқлигини аниқлаш;

интеркалирланган монтмориллонитларнинг тажриба-саноат партияларини олиш, интеркалирланган системалар ёрдамида оқова сувларни ёғ-мой моддалар ва бўёқлардан комплекс тозалашнинг технологик схемасини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида Крантау ва Навбахор конларининг монтмориллонит сақлаган гиллари, товар каолини, Тебинбулоқ кони вермикулити, Fe^{3+} ва Fe^{3+}/Cu^{2+} полиоксокатионлари, оқова сувларни тозалаш мақсадида синтез қилинган адсорбент ва катализаторларнинг намуналари олинган.

Тадқиқотнинг предмети Fe ва Fe/Cu полиоксокатионларини алюмосиликатларнинг қатламлараро фазосига интеркалирлаш усуллари, шунингдек уларнинг коллоид-кимёвий, адсорбцион хусусиятлари ҳамда адсорбент-адсорбат ва катализатор-оксидловчи ўзаро таъсирлашиш механизмлари ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишини бажаришда физик-кимёвий (рентгенфазавий, термогравиметрик, ИҚ, УБ-спектрал таҳлиллари, атом адсорбцион спектроскопия, электрон микроскопия, газ-суюқлик хроматографияси) ва коллоид-кимёвий (калориметрик, кондуктометрик)

усуллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

алюмосиликатлар ва Fe полиоксокатионлари, шунингдек аралаш Fe/Cu катионлари асосида интеркалирланган системаларни олиш усуллари ишлаб чиқилган;

интеркалирланган системаларнинг текстур ва физик-кимёвий хусусиятларига полиоксокатионлар таркиби, тузилиши, ва дастлабки алюмосиликатлар табиатининг таъсири ҳамда алюмосиликатларнинг катион-алмашинув сиғими интеркалирлаш жараёнининг унумдорлигига бевосита боғлиқлиги аниқланган;

бойитилган табиий алюмосиликатларни Fe полиоксокатионлари билан интеркалирлаш жараёнида алюмосиликатларнинг анион алмашилиш сиғимини ошириш имконияти аниқланган бўлиб, PO_4^{3-} ионлари бўйича адсорбцион сиғим қуйидагича $10\text{-Fe/Cu-KP-1} > 10\text{-Fe-KP-1} > 10\text{-Fe/Cu-НИБ-1} > 10\text{-Fe-НИБ-1} > \text{В4-Fe/Cu} > \text{В4-Fe} > \text{Fe-БК}$ камайиши адсорбентларнинг солиштирма юзасини ва умумий микроғоваклар миқдори камайиши ҳисобига эканлиги исботланган;

интеркалирланган алюмосиликатларни термик ишлов бериш ($400\text{-}500^\circ\text{C}$) натижасида бентонитлар қатламлараро масофасининг $15,1\text{-}15,4$ дан $13,5\text{-}14,0$ Å гача қисқариши сув ва бензол буғларига нисбатан уларнинг адсорбцион фаоллиги пасайишига олиб келиши аниқланган;

сувли муҳитда водород пероксид иштирокидаги органик бирикмаларнинг оксидланиш реакцияларида Fe-, Fe/Cu-интеркалирланган системаларнинг каталитик таъсир механизмлари ва кинетик қонуниятлари аниқланган;

интеркалирланган алюмосиликатларнинг фаоллиги ва барқарорлиги билан уларнинг таркиби, пилларлаш ва синтез қилиш шароитлари ўртасидаги ўзаро боғлиқлик аниқланган;

гетероген фото-Фентон тизимида азобўёқларни, фенол ва унинг гомологлари ҳамда нефть маҳсулотларининг каталитик оксидлаш жараёни учун Fe ва Fe/Cu-пиллар гилларининг самарадорлиги ҳамда бу системада УБ нурларини ва оксидловчини қуллаш жараён давомийлигини 10 мартагача қисқаришига олиб келиши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

оқава сувларни бўёқ моддалардан, баъзи металл ионларидан, ёғ-мой моддалардан тозалаш жараёнлари учун темир полиоксокатионлари ва алюмосиликатлар асосидаги адсорбентлар ва катализаторларни олиш усули ишлаб чиқилган;

оқава сувларни металл ионлари, нефть маҳсулотлари ва ёғлардан адсорбцион тозалаш усули ишлаб чиқилган;

оқава сувларни бўёқ моддалардан фото-Фентон тизимида оксидловчи ва адсорбцион тозалашни ўз ичига олган икки босқичли тозалаш усули ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Илмий тадқиқотлар замонавий физик-кимёвий ва коллоид-кимёвий усуллар ёрдамида амалга

оширилиб, тажриба синовлари тўқимачилик саноатининг лаборатория ва ишлаб чиқариш шароитларида ҳамда «Қарақалпақ суу таминат» базасида ўтказилган ва тажриба-синов далолатномалари билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти алюмосиликатлар асосида ривожланган юқори ғовакли тузилишга эга интеркалирланган системаларнинг йўналтирилган синтез усуллари ишлаб чиқиш, адсорбент-адсорбат ўзаро таъсир механизми ва қонуниятларини ўрнатиш, алюмосиликат ташувчисининг табиати ва текстур хусусиятларининг органик моддаларни оксидлаш асосида парчалаш реакцияларидаги катализаторларнинг фаоллиги ва барқарорлигига боғлиқлигини ўрнатиш билан асосланган бўлиб, бу юқори самарали адсорбентлар ва каталитик фаол материалларнинг мақсадли синтези учун асос бўлади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти маҳаллий хомашёлар асосида оқава сувларни фенол ва унинг гомологларидан, буёқлардан ва нефть маҳсулотларидан комплекс зарарсизлантиришда импорт урнини босувчи адсорбентлар олиш технологияси ишлаб чиқишда ҳамда ўқув муассасаларида кимё ва кимёвий технология соҳаларида магистрлар ва бакалаврларни тайёрлашда ўқув жараёни учун хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Алюмосиликатлар ва металл полиоксокатионлари ёрдамида модификациялаб юқори ғовакли материаллар яратиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

интеркалирланган алюмосиликатлар ёрдамида оқава сувларни металл ионлари, нефть маҳсулотлари ва ёғ-мой моддалардан тозалаш усуллари «Қарақалпақ суу таминат» МЧЖнинг «2022-2023 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган (Қорақалпоғистон Республикаси Атроф-муҳитни муҳофаза қилиш ва экология қўмитасининг 2021 йил 16 июндаги 02/18-1394-сон маълумотномаси). Натижада, алюмосиликатлар асосидаги адсорбентлар ёрдамида канализация тармоқларидаги сувларни металл ионлари ва ёғ-мой моддалардан 90% унум билан тозалаш имкониятини беради;

интеркалирланган алюмосиликатлар ёрдамида оқава сувларни буёқ моддалардан тозалашнинг 2 босқичли технологияси «BOSTON MEGA TEXTIL» МЧЖнинг «2022-2023 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган (Қорақалпоғистон Республикаси Атроф-муҳитни муҳофаза қилиш ва экология қўмитасининг 2021 йил 16 июндаги 02/18-1394-сон маълумотномаси). Натижада, адсорбентлар ва катализаторларни такроран ишлатиш асосида мазкур соҳадаги оқава сувларни 95% дан ортиқ даражада буёқ моддалардан тозалаш имконини беради;

юқори ғовакли адсорбентларда катионли ва анионли буёқлар адсорбцияси механизми ва кинетик тавсифлари №ПЗ-2017091327 «Юқори самарали маҳаллий адсорбентлар ёрдамида саноат (ёғ-мой ва бошқалар) оқава сувларини тозалашнинг инновацион технологиясини ишлаб чиқиш» амалий лойиҳасида адсорбатлар адсорбциясини қиёсий таҳлил қилишда

фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг 2021 йил 17 июндаги 1779-сон маълумотномаси). Натижада, физик-кимёвий таҳлиллар ёрдамида адсорбентларда адсорбцион ва каталитик жараёнларнинг ўзгариш қонуниятларини аниқлаш усулларини такомиллаштириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 3 та ҳалқаро ва 17 та республика илмий-амалий анжуманларда муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 40 та илмий иш нашр этилган, шундан 1 монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш учун тавсия этилган илмий нашрларда 14 та мақола, жумладан, 6 таси республика ва 8 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 197 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари тавсифланган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Қатламли табиий ва синтетик материаллар: структуравий хусусиятлари ва қўлланилиш истиқболлари**» деб номланган биринчи бобида, алюмосиликат минераллари, уларни модификациялаш усуллари ва интеркалирлаш жараёнлари кўриб чиқилган, интеркалирланган системаларни фенол ва унинг гомологлари, бўёқ моддалар, нефт маҳсулотлари ва шу каби бошқа органик моддаларни парчаловчи катализаторлар ва адсорбентлар сифатида таҳлил қилинган, интеркалирланган алюмосиликатларнинг фаоллигини турли муҳитларда бошқариш ва уларда содир бўладиган адсорбцион жараёнлар тўғрисидаги мавжуд ғоялар ўрганилган. Оқова сувларни тозалашнинг замонавий усуллари, уларнинг самарадорлиги ва замонавий саноат тармоқлари учун аҳамияти таҳлил қилинган. Оқова сувларни ҳар хил ифлослантирувчи моддалардан тозалаш учун адсорбентлар яратишнинг коллоид-кимёвий асослари тўғрисидаги маълумотлар батафсил келтирилган.

Адабиётлар таҳлили саноат оқова сувларини комплекс зарарсизлантиришга мўлжалланган модификацияланган нанотузилишли материалларни синтез қилиш учун маҳаллий алюмосиликат минералларидан фойдаланиш имкониятини маълум қилади. Адабиётларни таҳлил қилиш ушбу ишнинг мақсади ва вазифаларини шакллантиришга имкон берди.

Диссертациянинг «Қатламли алюмосиликатлар, уларнинг таркиби, тузилиши ва адсорбцион хусусиятлари» деб номланган иккинчи боби материалларнинг кимёвий ва минералогик таркибини, тузилишини ва физик-кимёвий хусусиятларини ўрганиш услубларини ўз ичига олган ишнинг услубий қисми келтирилган. Шунингдек, Крантау (ҚР) ва Навбахор (НИБ) конларининг бентонитли гиллари, бойитилган каолин (БК) ("Алянс" МЧЖ Самарқанд вилоятининг Пахтачи тумани) ҳамда Тебинбулоқ кони вермикулити (В) нинг адсорбцион хусусиятлари тўғрисида маълумотлар келтирилган.

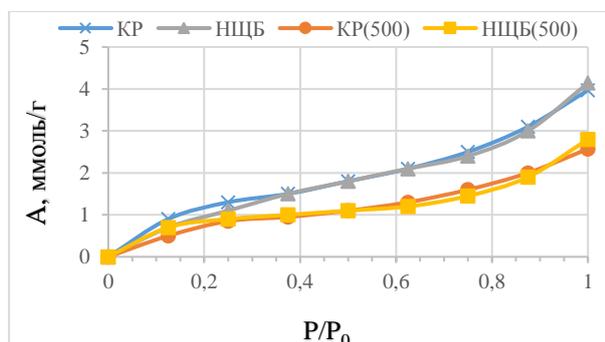
Материалларнинг тузилиши ва хусусиятларини ўрганиш учун: РФА, ИҚ-, УБ-спектроскопия, электрон микроскопия, ДТА, ЮССХ, атом-адсорбцион спектроскопия, потенциометрия, кондуктометрия, фотометрия усуллари қўлланилган.

Маълумки, алюмосиликатларнинг текстур хусусиятлари, яъни ғоваклилик даражаси кристалл панжаранинг тузилишига ва қаватлар орасида жойлашган алмашинувчи катионларнинг миқдорига боғлиқ. Шунинг учун ўрганилаётган объектларнинг адсорбцион параметрларини ўлчашдан олдин уларнинг алмашинувчи катионлари миқдори аниқланган. Ҳар икки бентонитнинг катион-алмашинув сифими асосан Na^+ , K^+ ва Ca^{2+} катионлари билан ифодаланган ҳамда ҚР ва НИБ намуналари учун мос равишда 88,5 ва 90,0 мгэкв/100 г ни ташкил этади. Алмашинадиган катионларнинг сони ва уларнинг алмашилиш осонлиги йирик катионлар билан модификациялаш жараёнларида асосий мезон ҳисобланади, чунки ушбу жараён мазкур катионларнинг алмашинуви туфайли юзага келади. Бинобарин, бентонитлар асосидаги интеркалирланган материалларни синтез қилиш жараёнида унум юқори қийматларга эга бўлиши зарур, чунки БК ва В намуналарининг кўрсаткичлари анча паст қийматга эга (24,4 ва 56,5 мгэкв/100 г).

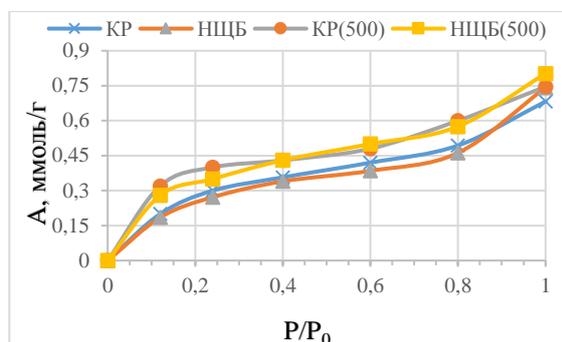
Алюмосиликатларнинг текстур хусусиятлари сув ва бензол буғлари адсорбцияси бўйича юқори вакуумли адсорбцион Мак-Бен қурилмасида аниқланган. Намуналарнинг $S_{\text{сол}}$ солиштирма сирт юзаси олинган изотермалар турига қараб, Ленгмюр ва БЭТ назарияси тенгламалари асосида ҳисоблаб чиқилган. ҚР ва НИБ намуналарида, шунингдек уларни юқори ҳароратда қиздирилган намуналарида сув буғи адсорбциясини ўрганиш шуни кўрсатдики, термик ишлов бериш уларнинг сирт юзаларининг ўзгаришига олиб келади. ҚР ва НИБ нинг дастлабки ҳамда 500°C ҳароратда қиздирилган намуналарида сув буғининг адсорбцияси изотермалари 1 ва 2 расмларда келтирилган.

Ушбу изотермалар таҳлили қуйидаги соҳаларда: адсорбциянинг бошланғич вақтида эгри чизиқнинг $P/P_0=0,4$ га қадар кескин кўтарилиши, $P/P_0 =0,4-0,8$ оралиғида деярли горизонтал соҳа, $P/P_0=0,8$ соҳада эгри чизиқнинг кескин ортиши билан бориши кузатилди. Дастлабки дўнг соҳа адсорбциянинг бошланғич вақтда тез давом этишини, шундан сўнг $P/P_0 =0,4-0,8$ оралиғида стабиллашишини кўрсатади. Ушбу турдаги изотерма асосан мезоғовакларга ҳамда кам миқдорда мезоғовак ва микроғовакларга эга материаллар учун хосдир. Нисбий босимнинг ортиши билан ($P/P_0 \approx 0,8$)

изотермада бурилиш кузатилади, бу адсорбат молекулаларининг полимолекуляр адсорбцияси бошланишини кўрсатади, яъни, биринчи қатламни қоплаган сув молекулаларида юзасида иккинчи ва кейинги қатламларини ҳосил бўлишидан далолат беради.



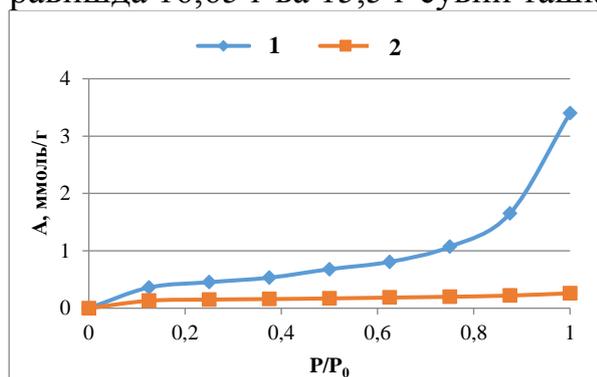
1-расм. Намуналарда сув буғининг адсорбцияси изотермалари: 1) КР; 2) НИБ ва уларнинг қиздирилган шакллари 3) ва 4).



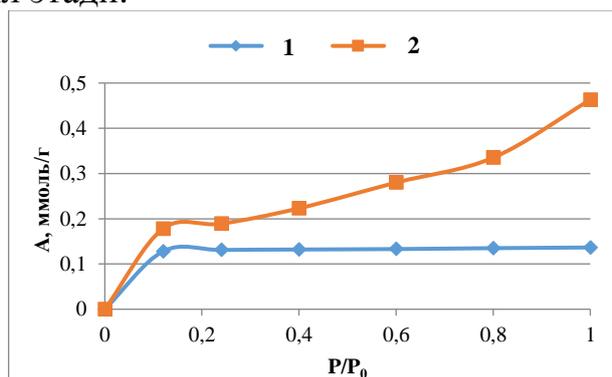
2-расм. Намуналарда бензол буғининг адсорбцияси изотермалари: 1) КР; 2) НИБ ва уларнинг қиздирилган шакллари 3) ва 4).

Дастлабки бентонитларга нисбатан юқори адсорбцион қобилиятини мазкур минералларнинг қатламлараро бўшлиқларига сув молекулаларининг кириши ҳисобига қатламлараро масофани кенгайтириши билан изоҳлаш мумкин. 500°C ҳароратда қиздирилган намуналарда сув молекулаларининг адсорбцияси миқдорининг сезиларли пасайиши эҳтимол, мавжуд ғоваклар юзаси ва умумий адсорбцион сиғимининг (АС) камайиши ҳисобига рўй беради.

Сув буғи адсорбцияси қийматларини аниқлаш натижалари асосида солиштирма сирт майдонининг қийматлари ҳисоблаб чиқилган бўлиб, уларнинг қийматлари қуйидагича: КР учун 60,13 ва НИБ учун - 55,99 м²/г, сув буғларига нисбатан сорбцион сиғими 100 г КР ва НИБ лар учун мос равишда 16,65 г ва 15,5 г сувни ташкил этади.



3-расм. Намуналарда сув буғининг адсорбцияси изотермалари: 1) БК ва 2) қиздирилган БК.



4-расм. Намуналарда бензол буғининг адсорбцияси изотермалари: 1) БК ва 2) қиздирилган БК.

БКда сув буғининг адсорбцияси мезо ва макроғовакли материал учун хос бўлган изотермалар билан тавсифланади (3 ва 4-расмлар). Мазкур ҳолатда материалга макро ўлчамли ғоваклар мос келиб, буни намунанинг микроэлектрон тасвирларида ҳам кузатиш мумкин.

БК ни қиздириш сув буғига нисбатан адсорбцион хусусиятларининг

пасайишига олиб келиб, бунинг сирт юзаси бирлигига тўғри келувчи гидроксил гуруҳлари сонининг камайиши ҳисобига содир бўлиши эҳтимолдан ҳоли эмас. Айнан гидроксил гуруҳлари сонининг камайиши туфайли каолин юзаси сезиларли даражада гидрофобикликка эга бўлади. Шунинг учун қиздирилган БКда гидрофоб бензолнинг адсорбцияси миқдорини ортиши кузатилади. Маълумки, гилли жисмларда бензол молекулалари қўшни кремний-кислородли тетраэдрлар орасидаги мавжуд ғовакларга сорбцияланади. Амалда каолин зарраларининг матрицалари учун бундай бўшлиқлар хос эмас, шу боис унда гидрофоб бензолнинг адсорбцияси чекланган. Дастлабки БКда бензол буғининг адсорбция изотермалари сув буғи адсорбцияси изотермаларидан адсорбция ортишининг чизиқли соҳаси йўқлиги билан фарқ қилади. Ушбу изотерма L-типга мансуб бўлиб, Ленгмюр тенгламаси билан яхши тавсифланади. Аммо қиздирилган БКда бензол буғининг паст нисбий босимдаги адсорбцияси дастлабки шаклига нисбатан анча юқори. $P/P_0=0,4$ дан бошлаб, дегидроксиланган БК намунасидаги бензол адсорбцияси изотермасининг қийматлари аста-секин ўсиб боради ва юқори нисбий босимларда адсорбция қиймати 0,45 ммоль/г га етади, бу эса дастлабки БК қийматларидан 3 мартадан юқоридир.

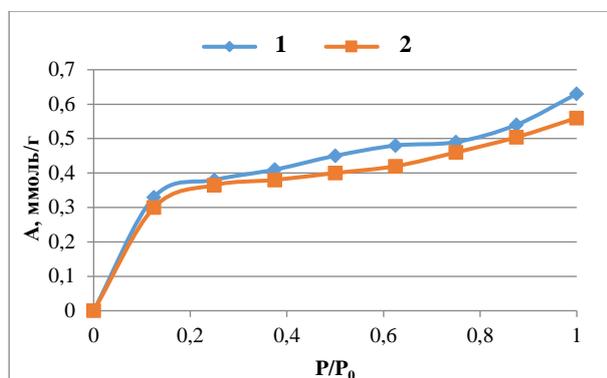
Вермикулит материалининг ғоваклик ва катион алмашилиш сиғими қийматларининг анча юқори бўлишига қарамасдан, В намунасининг адсорбция қобилияти аввалги барча намуналардан кам. 5-расмда келтирилган изотермада физик адсорбция акс этган бўлиб, ўрганилаётган намунада турли хил ғовакликлар мавжуд эканлигидан далолат беради.

Шунингдек Cu^{2+} , Ni^{2+} , PO_4^{3-} ва CN^- ионларига нисбатан адсорбцион хусусиятлари ўрганилган. Анион алмашилиш сиғими БК<В<НИБ<КР тартибида ортиши аниқланган бўлиб, бу сиртдаги гидроксил радикаллари солиштирма концентрациясининг ортишига мувофиқ келади. CN^- ва PO_4^{3-} ионларининг адсорбция миқдорларини таққослаш шуни кўрсатадики, дастлабки намуналарнинг адсорбцион хоссалари биринчи анион бўйича юқорироқ бўлиб, бу ўлчамга боғлиқ ҳолда мавжуд ғовакларда ион алмашилиш ва физик адсорбция ҳисобига бориши билан тушунтирилади.

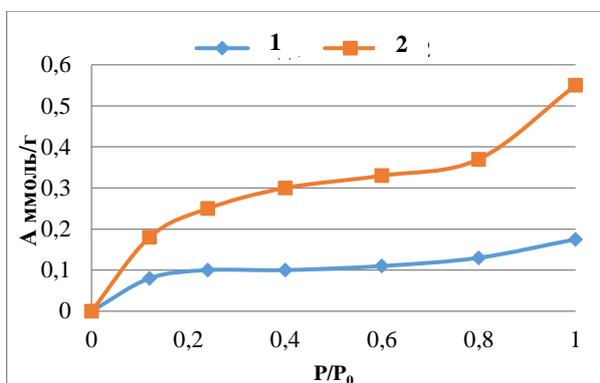
Шунга қарамай, БК асосидаги сорбентлар рН 5-7 оралиғида қолдиқ 50 мг/л концентрациясида мос равишда 4 ва 2 мг/г дан ошмайдиган миқдорда CN^- ва PO_4^{3-} анионларининг жуда паст сорбциясини кўрсатди. БК юзасининг мазкур анионларни боғлай олмаслиги бунга сабаб бўлиши мумкин. Лекин муҳит рНнинг ўзгариши барча ўрганилаётган объектларнинг адсорбцион фаоллигига у ёки бу даражада сезиларли таъсир қилади. Термик ишлов бериш натижасида КР ва НИБ намуналарининг PO_4^{3-} ионларига нисбатан сорбцион фаоллиги тахминан 63 ва 65% га камади. Юқори ҳароратда ишлов бериш энг кам таъсир қилган намуна каолин бўлиб, PO_4^{3-} ва CN^- га нисбатан адсорбцион фаоллиги мос равишда фақат 23 ва 31% га ўзгаради.

Қиздириш ҳароратининг кўтарилиши билан янги бўш ҳосилаларнинг йўқ бўлиб кетиши ва вермикулит матрицасининг зичлашишига олиб келиши аниқланди. Эҳтимол, серпантинсимон минераллар каби вермикулитни термик ишлов бериш сиртдаги OH^- гуруҳларини йўқотилиши ва матрицани

Ўзгартириш билан боғлиқ юқори ҳароратли таъсирга олиб келади. Шундай қилиб, адсорбция фаоллигининг пасайиши монтмориллонитли гиллар каби сезиларли бўлмасада, ҳар иккала адсорбат учун ҳам 20% дан ортиқни ташкил қилади.



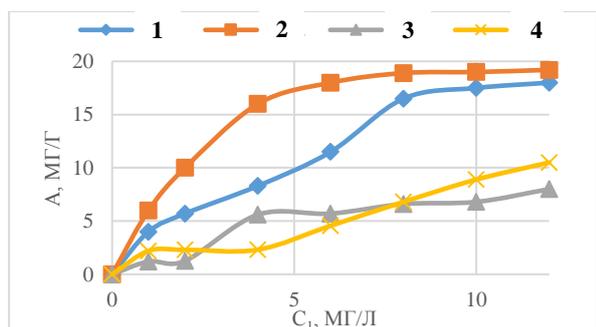
5-расм. Сув буғининг адсорбция изотермаси: 1) В и 2) қиздирилган В.



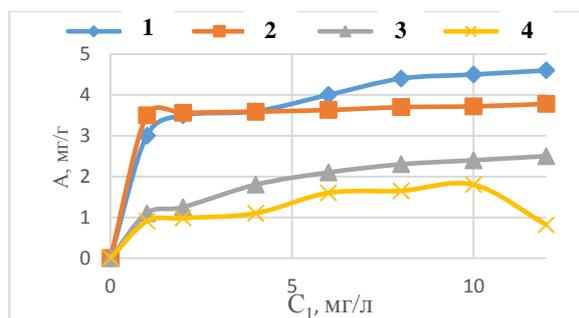
6-расм. Бензол буғининг адсорбция изотермаси: 1) В и 2) қиздирилган В.

Сувли эритмаларда намуналардаги анионли ва катионли бўёқларнинг адсорбция изотермалари 1-50 мг/л концентрацияли ораликда турли хил ҳароратларда олинган. Адсорбцияланган моддалар миқдори олинган изотерманинг турига ва эритмадаги бўёқларнинг қолдиқ концентрациясига қараб БЭТ, Ленгмюр, Френйдлих, Дубинин-Радушкевич назариялари тенгламалари ёрдамида аниқланди.

Алюмосиликатларнинг метилен кўки (МК) бўйича сорбцион фаоллиги таҳлили эритмадаги бўёқ моддаларнинг бир хил дастлабки концентрациясида конго қизилига (КҚ) нисбатан бир неча барабар юқори эканлигини кўрсатдики. Бироқ, нисбатан катта солиштирма сирт майдонига қарамай, НИБ намунаси КР намунасидан камроқ анион табиатли бўёқ моддани ютади. Бинобарин, алюмосиликатларнинг анион бўёқ моддага нисбатан сорбцион фаоллиги асосан сирт майдони билан эмас, балки унинг заряд миқдори билан белгиланади.



7-расм. Намуналарда МК адсорбцияси изотермаси: 1) КР; 2) НИБ; 3) БК; 4) В.



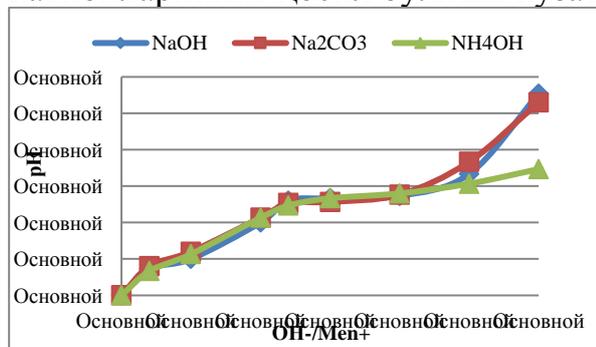
7-расм. Намуналарда КҚ адсорбцияси изотермаси: 1) КР; 2) НИБ; 3) БК; 4) В.

Диссертациянинг «Табий алюмосиликатларни модификациялаш ва уларнинг текстур хусусиятларини ўрганиш» деб номланган учинчи бобида тадқиқотлар натижалари, шу жумладан модификацияланган материалларни синтез қилиш ва уларнинг текстур хусусиятларини ўрганиш тартиби келтирилган.

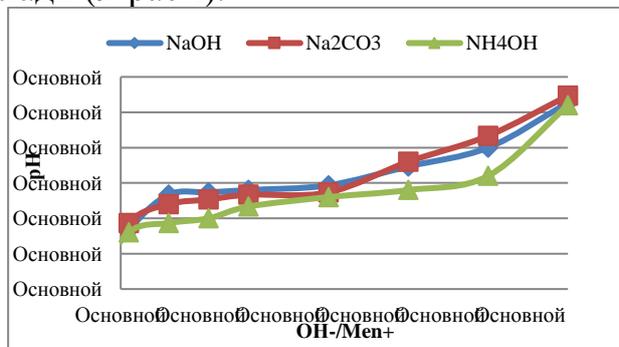
Модификацияловчи полигидрохсокомплексларнинг (ПГК) олиниши

металл тузларининг ишқорий гидролизи асосида амалга оширилди. Материалларни синтез қилиш жараёнида суюқликнинг қаттиқ фазаларга нисбати, алюмосиликатларнинг алмашинадиган катионлар таркиби, гил минерални майдаланиш усули, $[\text{OH}^-]/[\text{металл}]$ нисбати, ҳарорати ва ПГК ҳосил бўлиш вақти турлича узгарттирилди.

Потенциометрик титрлаш эгри чизикларининг талқинидан келиб чиққан хулосага кўра, гидролиз жараёнида турли ўлчамдаги Fe^{3+} гидроксокомплекс катионларининг ҳосил бўлиши кузатилади (9-расм).



9-расм. 1М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ эритмасини потенциометрик титрлаш эгрилари.



10-расм. 9:1 нисбатда олинган $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ва $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1 М эритмалари аралашмасини потенциометрик титрлаш эгрилари.

Диаграммалардаги эгри чизиклардан кўриниб турибдики, титрлаш жараёни дастлабки дақиқаларда, яъни $\text{OH}^-/\text{Me}^{n+}$ қийматлари 1 гача бўлганда амалда бир хил давом этади. Аммо OH^- ионлари концентрациясининг янада ортиши мазкур тизимда турли хил моддалар пайдо бўлишига олиб келади ва бунга турли шакллардаги эгри чизиклар далолат беради.

Шу билан бирга Fe^{3+} ва Cu^{2+} тузларининг қўшма гидролиз жараёнлари ўрганилди. Маълумки, рН муҳитнинг паст қийматларида ҳосил бўладиган ва унинг кенг доирасида сақланиб қоладиган ионнинг борқарорлиги юқори булади. 9 ва 10-расмларда келтирилган маълумотларнинг қиёсий таҳлили шуни кўрсатадики, Cu^{2+} ионларини модификацияловчи катион таркибига киритиш гидролизловчи моддаларнинг туридан қатъи назар, унинг барқарорлигини оширади.

Fe^{3+} катионларини бойитилган КР ва НИБ ларнинг қатламлараро фазосига интеркалirlаш жараёнлари қуйидагича амалга оширилган:

- куруқ усул, унга кўра алюмосиликатларнинг суспензиясига маълум шароитларда Fe^{3+} тузи тегишли миқдорда қўшилади;
- зол усули, модификацияловчи эритма ва гил суспензияси алоҳида тайёрланиб, сўнгра маълум бир ҳарорат ва бошқа шароитларда аралаштирилади.

Юқорида келтирилган усуллар ёрдамида олинган материаллар 200 дан 500°C гача бўлган ҳароратда 2 соат давомида 5°C/мин тезликда қиздирилди.

РФА натижалари тирқишсимон микроғоваклар ҳажмини белгилайдиган d_{001} қиймати гилни модификациялаш услубига боғлиқлигини кўрсатади. Юқоридаги усуллар асосида олинган намуналар учун d_{001} қатламлараро масофа қийматлари бир-биридан фарқ қилиб, бу ҳар хил табиат ва ўлчамдаги интеркалirlловчи катионни синтез қилиш имконияти тўғрисидаги дастлабки

тахминларни тасдиқлайди.

Биринчи усул билан синтез қилинган намуналар учун d_{001} қатламлараро оралиғи КР ва НИБ намуналари учун мос равишда 15,1 ва 15,7 Å ни, иккинчи усул асосидаги намуналар учун эса 13,7 ва 14,3 Å ни ташкил қилади.

Намуналарнинг термобарқарорлигига юқори ҳарорат билан ишлов беришнинг таъсирини ўрганиш шуни кўрсатдики, материалларнинг иссиқликга чидамлиги ҳам модификацияловчи катионнинг табиати билан белгиланади. Шундай қилиб, 1 грамига 10 ммоль Fe ҳисобида биринчи усул билан олинган КР (10-Fe-КР-1) ва НИБ (10-Fe-НИБ-1) намуналарнинг d_{001} қиймати 500°Сда қиздирилганда фақат 13,4 ва 13,6 Å гача камаяди ва дастлабки базаль аксланиш интенсивлиги мос равишда 83 ва 79% гача пасаяди, бу микроғовак тузилишининг сақланиб қолишини кўрсатади. Ушбу интеркалирланган системаларнинг иссиқликка барқарорлиги монтмориллонитнинг қатламлараро оралиғида темир полиоксокатионларини дегидратлаш вақтида ҳосил бўлган Fe (III)-оксидларининг нано ўлчамли зарраларини қайд қилинишига боғлиқ. Қиздирилмаган 10-Fe-КР-1; 5-Fe-КР-1; 2-Fe-КР-1; 10-Fe-НИБ-1; 5-Fe-НИБ-1 ва 2-Fe-НИБ-1 намуналарининг рентгенограммаларида олигомер акаганеитга ҳос чизиқлар (7,4; 3,31 Å) мавжуд бўлиб, 300°С гача қиздириш жараёнида ҳам сақланиб туради. Қиздириш ҳароратининг янада оширилиши темир гидроксидларига ҳос чизиқлар интенсивлигини пасайтиради ва темир оксидларига ҳос кўшимча чизиқлар пайдо бўлишига олиб келади (гематит 2,696; 2,518 Å).

Иккинчи усул ҳолида, комплекс катионлар ва гилнинг шундай нисбатида асосидаги 10-Fe-КР-2 ва 10-Fe-НИБ-2 намуналари унчалик барқарор эмас ва 200-500°С ҳароратда қиздирилганда d_{001} қиймати 13,8-10,9 Å гача, дастлабки базаль аксланиш интенсивлиги эса 23-40% гача камаяди. Фақатгина гилнинг 5 ммоль/г дан кам бўлган ҳолларда темир ионлари билан модификациялашда d_{001} қиймати 9,6 га, интенсивлиги эса 4-11% гача камаяди, бу эса гилларни термик ишлов бериш жараёнида бошланғич тузилишнинг бузилишини кўрсатади. Худди шундай натижалар Навбахор конининг бентонитли гиллари учун ҳам олинган бўлиб, бу бир турдаги қатламли алюмосиликатлар модификацияси жараёнларининг ўхшашлигини исботлайди.

Намуналарни қиздириш темир оксогидрат устунларини дегидроксилаш йўли билан йирикроқ ва тартибли кластерларга айланишига сабаб бўлиши мумкин. Эҳтимол, биринчи усулда дастлабки монтмориллонитнинг модификацияси металнинг олигомер полиоксокатионларини шаклланишига ёрдам беради, яъни маълум ҳарорат шароитида оддий устунсимон тузилмалар эмас, балки анча мураккаб бўлган кластерларни ҳосил қилади. Мураккаб тузилмаларнинг шаклланиши интеркалирланган монтмориллонитларнинг қатламлараро масофаси қийматларини сақланиши учун жавобгардир.

Гилларни модификациялаш паст нисбий босимларда сув буғи адсорбцияси қийматларининг ортишига ёрдам беради, бу эса янги микроғовакларнинг пайдо бўлишидан далолат беради. 10-Fe-КР-1

намунасида (100°C) сув буғи адсорбцияси изотермаси қайтмас капилляр конденсатланиш рўй беришини ифодадовчи гистерезис кўринишига эга. Адсорбцияланган сувнинг максимал миқдори 10-Fe-КР-1 ва 10-Fe-НИБ-1 да мос равишда 7,35 ва 7,65 моль/кг ни ташкил этади. 5-Fe-КР-1 ва 2-Fe-КР-1 намуналарида сув буғи адсорбцияси изотермаларидаги гистерезис халқасидан ҳулоса қилиш мумкинки, қайтарилмас полимолекуляр адсорбция адсорбентларнинг бир жинсли бўлмаган юзасида содир бўлади. 10-Fe-КР-2 намунасининг десорбция изотермасидаги гистерезис халқаси 0,19 нисбий босим остида ёпилади, бу эса микроғоваклар мавжудлигидан далолат беради. 10-Fe-КР-2; 5-Fe-КР-2 ва 2-Fe-КР-2 адсорбентлари юзасида адсорбатнинг максимал миқдори мос равишда 7,35; 4,218 ва 3,42 моль/кг ни ташкил этган бўлиб, бу қийматлар биринчи усул билан синтез қилинган намуналарга нисбатан кам. Шубҳасиз, гидрофоб бензолнинг адсорбцияси миқдори бўйича барча ўрганилаётган объектлар нисбатан паст кўрсаткичларга эга. Бироқ, пастроқ $P/P_0=0,4$ соҳаларда интеркалирланган намуналардаги бензол буғининг адсорбция изотермаси нисбатан қавариқ тузилишга эга эканлиги ва дастлабки КР намунасининг адсорбцион изотермасидан юқори жойлашганлиги кўриниб турибди, бу ҳол Fe^{3+} полиоксокатионлари киритилиши натижасида микроғовакларнинг кўпайишини исботлайди.

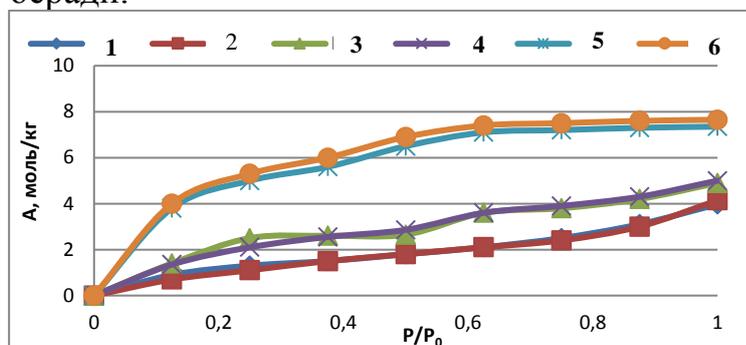
1 жадвал.

Интеркалирланган монтмориллонит гилларининг d_{001} эффекти қийматлари ва уларнинг интенсивлиги

Интеркалирланган системаларнинг синтез услуби	Дастлабки намуна	Fe^{3+} /гил нисбати	d_{001}	I/I_0
1	КР	2	13,1	88
	НИБ	2	13,3	81
	КР	5	14,7	90
	НИБ	5	14,9	89
	КР	10	15,1	94
	НИБ	10	15,4	96
2	КР	2	12,7	72
	НИБ	2	13,0	68
	КР	5	13,7	81
	НИБ	5	13,6	84
	КР	10	13,8	88
	НИБ	10	14,0	91

Маълум бўлдики, намуналарни модификациялаш гидрофоб агентга нисбатан адсорбцион фаолликни ортишига туртки бўлади. Шундай қилиб, 10-Fe-КР-1 ва 10-Fe-КР-2 намуналари учун ушбу кўрсаткичлар энг юқори қийматларга эга ва мос равишда 1,205 ва 1,123 моль/кг ни ташкил қилади, уларнинг 200°C да қиздирилган шакллари учун эса адсорбция миқдори мос равишда 16,8 ва 12,1% га ортади. Ҳароратнинг янада ошиши ушбу кўрсаткичлар қийматларини яна 2-3% га оширишга имкон беради. Эҳтимол, қиздирилган интеркалирланган гилларнинг адсорбцион хусусиятларини яхшиланиши гидроксил гуруҳларининг камайиши билан боғлиқ бўлиб, мавжуд ғовакларда бензол молекулаларининг физик адсорбцияланишини олдини олади, шунингдек оксид устунлари таркибидаги темир атомлари

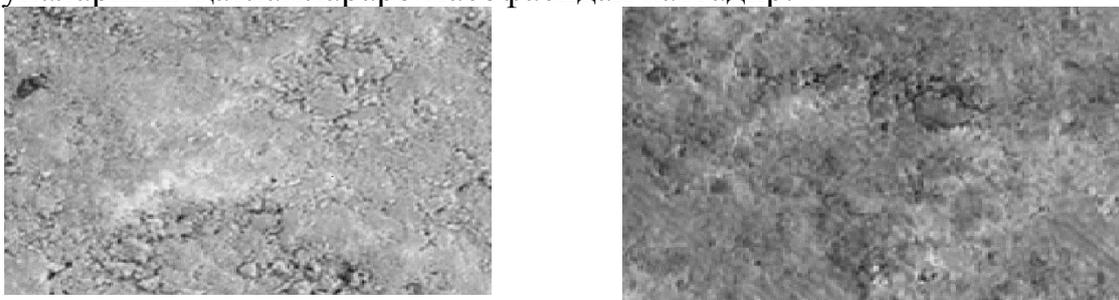
ҳисобига комплекслар ҳосил қилади. Лекин, дастлабки материалларининг нисбати каби иккинчи усул асосида олинган қиздирилган адсорбентларда адсорбцион кўрсаткичларнинг сезиларли даража яхшиланиши кузатилмайди. Аксинча, 2-Fe-KP-2 намунасида қиздириш ҳароратининг 300°C дан ортиши билан бензол адсорбциясининг камайиши кузатилиб, бу тегишли хусусиятларга эга ғовакларнинг мавжуд эмаслиги ва устунсимон гиллар таркибидаги темир атомларининг етарли даражада эмаслигидан далолат беради.



11-расм. Бензол буғи адсорбциясининг изотермалари: 1) КР; 2) НИБ; 3) 5-Fe-KP-1; 4) 5-Fe-НИБ-1; 5) 10-Fe-KP-1; 6) 10-Fe-НИБ-1.

Интеркалирланган гил намуналарининг микротасвирларида ўлчами 30-40 мкм дан ошмайдиган агрегат зарралари кўринади, ўз навбатида дастлабки намуналарда эса бу заррачаларнинг ўлчами 50 мкм каттадир.

Синтез усули билан фарқланадиган, яъни интеркалирловчи эритма ҳосил қилиш даврида фақатгина гидролизловчи агент ҳисобига фарқланувчи усул ёрдамида мис тутган модификацияланган гил намуналари синтез қилинди. Рентген структуравий таҳлилларга кўра намунанинг қатламлараро масофаси 10-Fe/Cu-KP ва 10-Fe/Cu-НИБ (NaOH) ларда мос равишда 1,58 ва 1,62 нм ни ташкил этган бўлиб, темир полиоксокатионлари асосида олинган намуналарнинг қатламлараро масофасидан каттадир.



12-расм. 5-Fe-KP-1 намунасининг электрон микроскопик тасвирлари: 1) киздирилмаган; 2) 500°C да киздирилгандан сўнг.

Модификатор тутган эритмани тайёрлашда Na₂CO₃ дан фойдаланиш интеркалирланган гил намуналарининг S_{сол} ва V_s қийматларини бошқа интеркалирланган системаларга нисбатан пасайишига олиб келди, шу билан бирга турдош дастлабки гилларга нисбатан ушбу намуналарнинг микроғоваклар ҳажми ортди. Эҳтимол, Na₂CO₃ билан гидролизлаш жараёнида, гидроксикомплексларидан ташқари, эритмада камроқ даражада устун ҳосил қилиш қобилятига эга гидрокарбонатлар ҳам ҳосил бўлади. Бунинг натижасида, аммиак ва натрий гидроксиди каби гидролизловчи моддалар асосида олинган намуналарга нисбатан тизимида карбонатлар тутган модификацияланган намуналарнинг микроғоваклар ҳажми бир оз паст бўлади.

Модификациловчи агент тутган эритмани тайёрлаш жараёнида гидролизловчи восита сифатида NaOH дан фойдаланган ҳолда $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$ нисбатининг 1 дан 2 гача ошириш $S_{\text{сол}}$ нинг 40-45 фоизга ортишига олиб келди, эҳтимол бу микроғоваклар ҳажмининг 1,5-2 баробар ортиши билан боғлиқ. Мезоғоваклар ҳажмининг бундай кескин ўзгариши кузатилмади. Худди шу каби натижалар NH_4OH дан фойдаланилган вазиятда ҳам олинган.

2 жадвал.

$\text{OH}^-/\text{Me}^{n+}$ нисбатига кўра 10-Fe/Cu-KP-1 нинг текстур хусусиятлари (эритмадаги OH^- концентрацияси 0,2 М, қиздириш харорати 500°C)

Намуна №	$\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$	$S_{\text{сол}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_a, \text{см}^3/\text{г}$	$V_b, \text{см}^3/\text{г}$
Гидролизловчи восита NaOH				
1	1,0	86	0,04	0,021
2	1,5	101	0,06	0,028
3	2,0	139	0,08	0,027
4	2,5	102	0,06	0,040
Гидролизловчи восита NH_4OH				
1	1,0	92	0,05	0,020
2	1,5	112	0,07	0,028
3	2,0	148	0,10	0,024
4	2,5	132	0,09	0,031

2-жадвалда келтирилган маълумотлардан кўриниб турибки, $\text{OH}^-/\text{Me}^{n+}$ нисбатининг 2 гача оширилиши темир ва миснинг йирик гетероядроли гидроксокомплекслари пайдо бўлишига сабаб бўлади, микроғоваклар умумий ҳажмининг ортиши ва шунга мос равишда умумий адсорбцион сифимининг ортиши ҳисобига материалларнинг текстур параметрларини яхшиланиши шундан далолат беради. Модификатор тутган эритмаларни тайёрлаш босқичида $\text{OH}^-/\text{Me}^{n+}$ нисбати 2 га тенг бўлган ҳолда гидролизловчи восита сифатида аммиак эритмасидан фойдаланиш юқори микроғоваклар ҳажмига эга намуналарни олишга имкон беради. Гидролизловчи восита сифатида NaOH эритмасидан фойдаланган шароитларда ҳосил бўлган гидроксокомплекслари эритмада беқарор бўлиши эҳтимоли мавжуд, чунки $\text{OH}^-/\text{Me}^{n+}=2,3$ тенг бўлган нисбатда қаттиқ фаза зарралари ҳосил бўлиши билан гелсимон чўкма тушиши кузатилади. Бунда полигидроксокатионларнинг фақат маълум бир қисми эритмада қолади ҳамда гилнинг катионлари билан ион алмашинувида қатнашади, қаттиқ фазанинг гелсимон бўлаклари лой бўлакларининг ташқи юзаларида адсорбцияланади ва ион алмашинувида тўсқинлик қилади. Шунини таъкидлаш жоизки, бу ҳолда тўртинчи намунада кузатилганидек, мезоғоваклар ҳажмининг сезиларли даражада ривожланиши кузатилади.

Дастлабки майдаланган вермикулитлар ва уларнинг термик ишлов берилган шакллари интеркалирлаш жараёнлари ўрганилди. Натижада интеркалирланган вермикулитларни тайёрлаш учун мақбул шарт-шароитлар яратилган бўлиб, улар қуйидаги босқичлардан иборат: тозаланган В намуналари ҳар граммга 10 мл 0,8 М ли хлорид кислота эритмаси билан 90°C ҳароратда 2 соат доимий аралаштирилиб ишлов берилади; қаттиқ фаза декантация усулида ажратилади, ювилади ва қуритилади (В1). Сўнгра

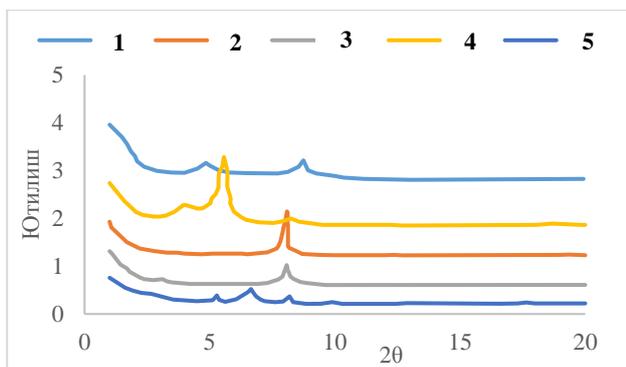
олинган В1 нинг маълум бир қисми 600°C ҳароратда (В2) термик ишлов берилади. В2 намунаси ион алмашинуви жараёни тўлиқ амалга ошиши учун 0,5 М NaCl эритмаси билан мос равишда 1:10 масса нисбатда 95°C ҳароратда доимий аралаштириб ишлов берилади. Na-алмашинган вермикулитлар (В3) дистилланган сувда қайта тарқатилади (2-4% оғ.) ва Fe³⁺ ва Fe³⁺/Cu²⁺ ларни ўз ичига олган интеркалирловчи эритмалар аста-секин ҳосил бўлган суспензияларга аралаштириб ва 80°C ҳароратда 4 соат давомида қўшилади (В4). Полигидроксокомплекслар ҳосил бўлиши учун мақбул ҳарорат интеркалирланган вермикулитларнинг рентгенограммаларини таҳлил қилиш натижасида аниқланди. Катионларни қатламлараро фазога сингдирилиш даражасига суспензиялар сақланиш даврининг таъсири ўрганилди. Сингдирилган Fe³⁺ ионларининг сони модификация жараёнидан олдинги ва кейинги миқдорини аниқлаш орқали ўрганилди.

Дастлабки вермикулитнинг 6,03, 7,1 ва 7,33° турлича аксланиш қийматлари Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺ ва бошқа турли хил оралик гидратланган катионларнинг мавжудлигини кўрсатади. В1 дифрактограммасида 7,51° соҳада вермикулитнинг Н-шаклига ҳос интенсив аксланиш кузатилди, бу ҳол оралик гидратланган катионлар алмашинувидан далолат беради. Термик ишлов бериш биринчи базал аксланишни каттароқ бурчакларга силжишига олиб келди ва В2 қўшимча ҳосилаларсиз битта кучли чўққини (8,83°) намоён қилмоқда. Бундай интенсив чўққининг кузатилиши В3 намунаси учун ҳам хосдир, фақат Na⁺ ионларининг киритилиши туфайли чўққининг бироз силжиши (7,26°) кузатилади. Ушбу кучли аксланиш вермикулитнинг Na-шаклига ўзгаришини нафақат кристалларнинг чеккаларида, балки оралик қатламларида эканлигини кўрсатади.

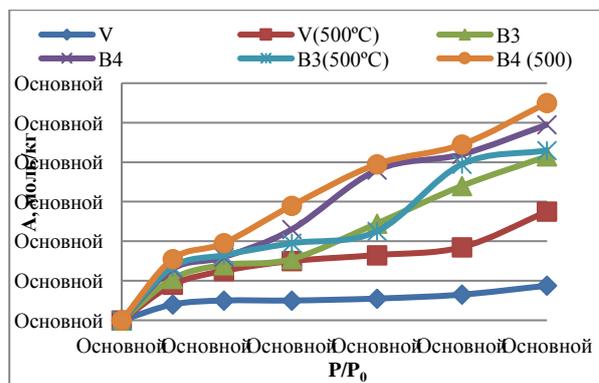
В4-Fe ва В4-Fe/Cu дифрактограммалари мос равишда 4,83 ва 4,98° да кучли аксланишни намоён этади. Бинобарин, ушбу намуналарнинг қатламлараро масофаси 17,8 ва 18,1 Å гача катталашини йирик полиоксокатионлар синтези ва уларни вермикулитнинг қатламлараро пакетларига муваффақиятли интеркалирланишини исботлайди. Бироқ, дастлабки В ни интеркалирлиш жараёни унумнинг пастлиги ҳисобига унча фарқли натижаларни кўрсатмади ва бу уларнинг текстур ва адсорбцион хусусиятларида намоён бўлди.

Маълум бўлдики, термик ишлов бериш интеркалирланган вермикулитларнинг (В4) қатламлараро масофасини аҳамиятсиз даражада камайтиради, шу ўринда бошқа намуналар учун (В, В1-В3) сезиларли даражада камайиш кузатилади.

Дастлабки ва модификацияланган вермикулитлардаги адсорбция изотермаларининг деярли барчаси поғонасимон кўринишга эга. В3 ва В4 намуналаридаги бензолнинг адсорбцион изотермаларига кўра ҳисобланган солиштирма сирт юза мос равишда 42,46 ва 63,33 м²/г ни ташкил қилади. Шунини таъкидлаш жоизки, кислота билан ишлов бериш ва кейинчалик натрий тутган модификатор билан модификациялаш кутбсиз ва кутбли адсорбатларга нисбатан адсорбция қобилиятини ортишига олиб келди. Шу билан бирга, ушбу намуналар иссиқликка барқарорлиги билан фарқ қилмайди ва қиздирилганда фаол сирт майдонининг пасайиши аниқланди.



13-расм. Намуналар дифрактограммаси:
1)B4 (500); 2)B3; 3)B1; 4)B4; 5)B.



14-расм. Вермикулит намуналариди бензол буғи адсорбцияси изотермалари.

Дастлабки В намунаси билан таққослаганда, қолган барча намуналарда солиштирма сирт майдонлари ва умумий микроғовак ҳажмлари сезиларли даражада ошган. Бензол адсорбцияси изотермалари бўйича ҳисоблашлар интеркалирлаш ғовак ҳажмини 94,38 дан 18,52 нм гача қисқартиришига олиб келишини кўрсатди. Шу билан бирга, ғовакли структуранинг иссиқликка барқарорлиги модификациялаш шароитларига боғлиқ, деб таъкидлаш мумкин, яъни ғовак радиуси ва солиштирма сирт майдони қийматларининг оз микдорда ўзгариши интеркалирлаш туфайли барқарорлик сезиларли даражада ортишини тасдиқлайди.

3-жадвал.

Интеркалирланган каолинларнинг текстур хоссалари

Намуна	Қиздириш харорати, °C	A_{∞} , моль/кг	S , м ² /г	ΣV_a , см ³ /г	ΣV_b , см ³ /г	ΣV_o	R, нм
Сув буғи адсорбцияси бўйича							
Fe-БК	-	0,721	46,74	0,04	0,128	0,168	8,50
	500	0,598	38,87	0,02	0,147	0,168	8,66
Fe/Cu-БК	-	1,121	72,86	0,05	0,116	0,168	6,62
	500	0,700	45,49	0,04	0,130	0,168	7,40
Бензол буғи адсорбцияси бўйича							
Fe-БК	-	0,295	71,00	0,071	0,575	0,646	18,02
	500	0,381	91,79	0,078	0,568	0,646	14,08
Fe/Cu-БК	-	0,387	93,27	0,086	0,560	0,646	13,85
	500	0,511	122,93	0,097	0,549	0,646	10,51

БК намунасининг модификацияси зол усули ёрдамида амалга оширилган. Интеркалирланган каолинларнинг тузилиш кўрсаткичларига дисперслаш жараёнлари шартлари, полиоксокаатионларнинг ҳосил бўлиш давомийлиги, термик ишлов бериш ва бошқа омилларнинг таъсири ўрганилди.

Тайёрланган барча намуналар спектрофотометрик ва рентгенографик таҳлиллар ёрдамида тавсифланган. Эритмадаги интеркалирловчи ион концентрациясининг БК граммга нисбатан 2 ммольгача оширилиши модификация жараёнининг барқарор унуми сақлашга ёрдам беради: Fe^{3+} ва Fe^{3+}/Cu^{2+} учун мос равишда 80 ва 85%, полигидроксокаатионларнинг микдорининг янада ортиши жараён унумининг пасайишига олиб келади, бу ҳол каолин:полиоксокаатион тизимида ионалмашинув мувозанати қарор топишида намоён бўлади. Ионларнинг модификациялаш микдори Fe^{3+} ва

Fe^{3+}/Cu^{2+} учун БК массасига нисбатан мос равишда 8,96 ва 9,56% эканлиги амалий равишда аниқланди.

Интеркалирланган БК намуналарида сув буғи адсорбциясининг изотермалари мезофовакли материаллар учун хос бўлиб, дастлабки намуналарникидан ажралиб туради. Fe-БК ва Fe/Cu-БК намуналари учун сув буғининг сорбцион сиғими мос равишда 3,3 ва 3,55 ммоль/г ни ташкил қилади.

Гидрофоб бензол бўйича адсорбцион хоссаларни ўрганиш натижалари шуни кўрсатадики, интеркалирлаш БК сиртининг гидрофоблигини ортишига олиб келди. Дастлабки БКда кузатилгани каби, термик ишлов бериш материалнинг гидрофоблигини оширади, шунинг учун Fe-БК ва Fe/Cu-БК намуналарининг адсорбцион хоссалари мос равишда 28 ва 32% га ортади. Адсорбцион хоссаларнинг ортиши нафақат материал сиртининг табиати учун, балки микрофоваклар умумий ҳажмининг кенгайиши учун ҳам жавоб беради.

Диссертациянинг **«Интеркалирланган алюмосиликатларнинг адсорбцион фаоллиги»** деб номланган тўртинчи бобида Fe интеркалирланган алюмосиликатларнинг адсорбцион хоссалари билан анорганик адсорбатлар, бўёқ моддалар, ўрганилаётган сорбентларда бўёқ моддалар адсорбцияси термодинамикасининг боғлиқлигини ўрганиш бўйича маълумотлар келтирилган.

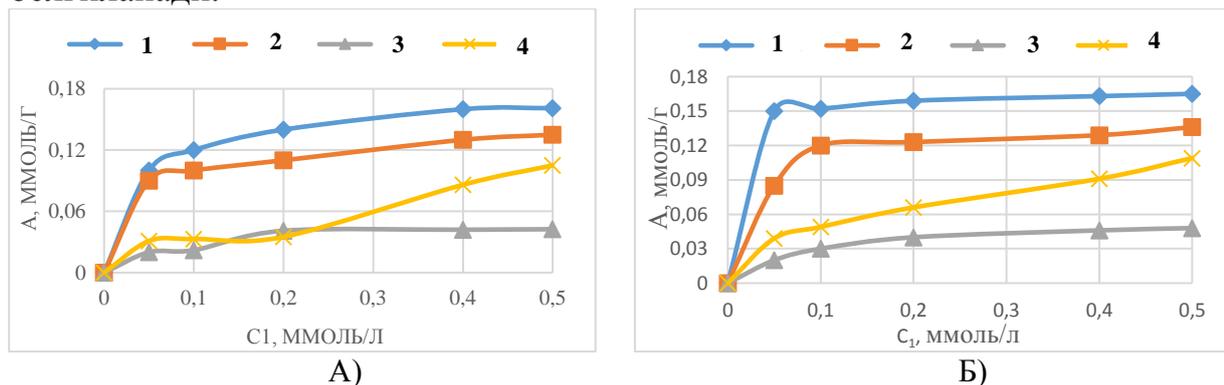
Дастлабки ҳамда интеркалирланган ($500^{\circ}C$) намуналарнинг Cu^{2+} катионларига нисбатан сорбцион имкониятлари деярли бир хил. Интеркалирланган монтмориллонитларда мазкур катионнинг адсорбцияси тўйинганлик узоқ белгиланган концентрацияларда тўлиқ борди. Шунингдек, БК намунаси ва унинг пиллар шакли учун адсорбцион фаоллик қуйи коэффицентлар билан тавсифланади ва атиги 25-27 мг/г га етади. Шу билан бирга, интеркалирлаш иссиқлик барқарорлигининг ортишига ва адсорбцион сиғими қийматининг сақланишига олиб келди, бу ҳол дастлабки БК да кузатилмайди. Аввалги намуналар билан таққослаганда, эхтимол Fe-БК адсорбцион сиғимининг ортиши нафақат полиоксокатионларнинг сингдирилиши ва қатламлараро масофанинг ортиши билан, балки БК суспензиясини тайёрлаш вақтида кучли дисперслаш билан ҳам боғлиқ (ҳарорат ва бошқа механик таъсирлар). Уларда янги сиртлар ва фаол марказларнинг пайдо бўлиши, элементар матрицанинг тетраэдрик ва октаэдрик тузилмаларидаги кимёвий боғланишларнинг узилиши ён чегараларида гидроксил гуруҳларнинг пайдо бўлишига олиб келди, бу гидроксилларнинг водород металл катионлари билан алмашилиш реакцияларига киришиши мумкин.

Натижалар шуни кўрсатдики, интеркалирланган материалларнинг анионларга нисбатан сорбцион қобилияти дастлабки намуналарга қараганда анча юқори бўлиб, бу анион алмашинув марказлари сонининг кўпайиши билан боғлиқ. Фосфатлар бўйича интеркалирланган гилларнинг анион алмашилиш қобилияти дастлабки тегишли намуналардан деярли 3 баробар юқори ва қуйидаги тартибда камаяди: 10-Fe/Cu-КР-1 > 10-Fe-КР-1 > 10-Fe/Cu-

НИБ-1>10-Fe-НИБ-1>В4-Fe/Cu>Б4-Fe>Fe-БК, бу музкур сорбентларнинг умумий солиштирма юзаси ва мавжуд микроҶоваклар сонининг ўзгаришига мос келади.

Ҳар бир ионнинг самарали адсорбцияси учун тегишли рН қийматлари борлиги аниқланган бўлиб, фаол марказларнинг амфотерлик хусусиятлари туфайли адсорбентлар юзаси мазкур соҳада зарядларини ўзгартиради. Аммо, муҳитдаги H^+ ёки OH^- ионлари миқдорининг меъёрдан ортиши ҳисобига содир бўладиган кимёвий жараёнлар натижасида интеркалирланган адсорбентлар тузилишининг бузилишига олиб келади. Бинобарин, модификацияловчи катион хусусиятидан қатъи назар, рН муҳитнинг қиймати ишлаш соҳаси 2 дан 11 гача.

Интеркалирланган алюмосиликатларда МК ва КҚ бўёқлари сорбциясининг кинетик боғлиқликлари псевдо I ва II тартибли кинетик моделлар ёрдамида таҳлил қилинди. Корреляция коэффициентининг юқори қийматига асосланиб, ушбу кинетик боғлиқликларни II псевдо тартибли тенгламаларга киритиш мумкин, шунинг учун МК адсорбциясининг тезлиги нафақат диффузия жараёнлари тезлиги, балки адсорбат ва адсорбент зарралари орасидаги кимёвий таъсирлашиш даражаси билан ҳам белгиланади.



14-расм. Қиздирилган (500°C) намуларда КҚ адсорбцияси изотермаси (харорат 20°C, рН=7, адсорбент сарфи 1 г/л): А) Fe-модификация; Б) Cu-модификация; 1) КР; 2) НИБ; 3) БК; 4) В4.

Тахмин қилинганидек, интеркалирлаш барча намуналарнинг сорбцион хусусиятларининг пасайишига олиб келмаган, алюмосиликатлар ва МК катионларининг манфий зарядланган юзаси орасида кимёвий боғланиш ҳосил бўлиши ҳисобига адсорбциянинг содир бўлиши бундан далолат беради. Ушбу адсорбентларни термик ишлов бериш уларда МК адсорбциясини сезиларли даражада пасайтиради, табиийки, бу жараёнда манфий зарядланган фаол марказлар сони ва мавжуд Ҷовакларнинг умумий ҳажми камаяди. 500°C да қиздирилган табиий алюмосиликатларда МК адсорбцияси ташқи базал юзада ва табиийки мезоҶовакларда, яъни таъсирлашувчи зарралар орасидаги бўшлиқларда содир бўлади. Текстур хусусиятларини ўрганиш натижаларига кўра, КР ва НИБ намуналари микроҶовакларнинг аҳамиятсиз ҳажмига эга эканлиги маълум бўлиб, табиий вермикулит ва БК намуналарида улар аниқланмади. Маълум бўлишича, МК бўйича адсорбцион сиғим катион алмашиниш сиғимининг қийматига мувофиқ келади.

Амалий натижалар шуни кўрсатдики, интеркалирланган алюмосиликатларнинг анион бўёқ бўйича адсорбция қобилияти аввал олинган маълумотларга қараганда уларнинг табиий вакилларида анча юқори.

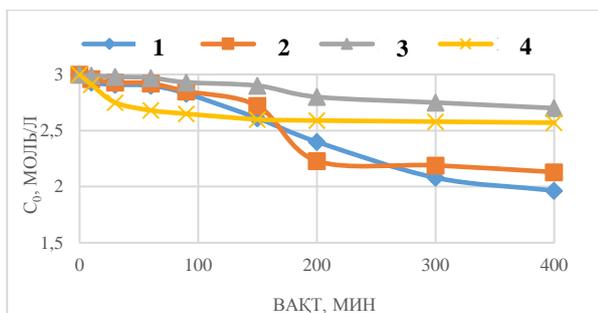
Қиздирилган 10-Fe-КР-1; 10-Fe-НИБ-1 ва Fe-БК намуналарида КҚ адсорбциясининг миқдори мос равишда 2; 2,04 ва 1,45 га тенг, В4-Fe нинг адсорбцион сиғими эса табиий шаклларга қараганда 4 баробар юқори. КҚ бўйича адсорбция қобилияти кўйидаги кетма-кетликда камаяди: 10-Fe-КР-1 > 10-Fe-НИБ-1 > В4-Fe > Fe-БК, бу ҳол интеркалирланган адсорбентларнинг умумий солиштирма юзаси ўзгаришига эмас, балки кўпроқ анион алмашинадиган марказларнинг сонига мувофиқ келади.

Диссертациянинг «**Fe- ва Fe/Si интеркалирланган системаларнинг каталитик фаоллиги ва уларни саноатда қўллаш имконияти**» деб номланган бешинчи бобида интеркалирланган алюмосиликатларнинг фенол ва унинг гомологлари, бўёқ моддалар, ёғ-мой ва нефть маҳсулотлари каби органик моддаларни фото-Фентон тизимида оксидлаб парчалаш жараёнларида каталитик фаоллигини ўрганиш натижалари келтирилган.

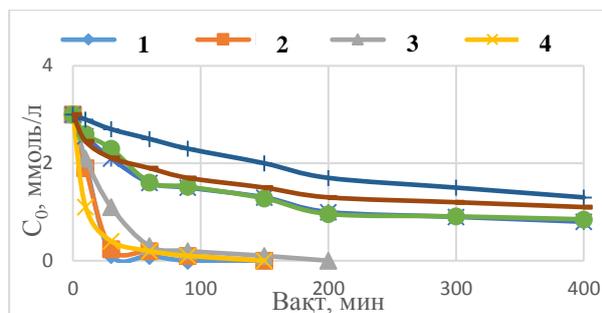
Интеркалирланган материалларда фенолни сорбцияланиш имкониятини аниқлаш учун 15-расмда келтирилган адсорбция изотермаси ўрганилди. Унга кўра интеркалирланган алюмосиликатларнинг фенол бўйича адсорбцион сиғими қиймати анионли бўёқ КҚ га нисбатан юқори эканлиги аниқланди. Бунга фенол молекулаларининг кичиклиги ва адсорбентлар юзасига нисбатан юқори мойиллиги сабаб бўлиши мумкин. Фенолга нисбатан намуналарнинг адсорбцион сиғими кўйидаги тартибда камаяди: 10-Fe-КР-1 > 10-Fe-НИБ-1 > В4-Fe > Fe-БК ва мос равишда 0,221; 0,199; 0,187 ва 0,123 ни ташкил этади. Fe ва Fe/Si интеркалирланган алюмосиликатларнинг адсорбцион тўйиниш миқдори жуда кам фарқ қилиб, бу фенолларга нисбатан фаоллигининг ўхшашлигида намоён бўлади.

Ультрабинафша нурланишдан фойдаланиш, ҳатто тўғридан-тўғри куёш нурлари остида ҳам фенол тулик конверсияси вақтини камайтиради. Реакция бошланганда Fe/Si-алюмосиликатларнинг фаоллиги Fe-шаклидан юқори, бироқ мазкур каталитик тизимлар учун фенолнинг тулик оксидланиш вақти деярли ўхшаш қийматларга эга.

Кўп ядроли Fe/Si катионлари аралашмасини киритиш натижасида олинган тизимларнинг барқарорлиги монокатион тизимларга қараганда юқори экан. Модификацияланган монтмориллонитлар ва каолидан биринчи марта фойдаланишда фенол ва унинг гомологлари оксидланиш реакцияси вақтида Me^{n+} ионларининг ювилиши 0,23% дан кам, В4-Fe ва В4-Fe/Si намуналари учун эса мос равишда 2,1 ва 1,9% га тенг. Бу модификацияловчи катион ва вермикулитнинг манфий зарядланган юзаси орасидаги боғланиш энергиясининг камлиги сабабли қатламлар сурилиши натижасида модификацияланган вермикулитининг беқарорлиги билан боғлиқ бўлиши мумкин.



15-расм. Фенол адсорбциясининг кинетикаси: 1) 10-Fe-КР-1; 2) 10-Fe-НИБ-1; 3) Fe-БК; 4) В4-Fe (25±1°C, рН=7±0,5, адсорбент сарфи 2 г/л).



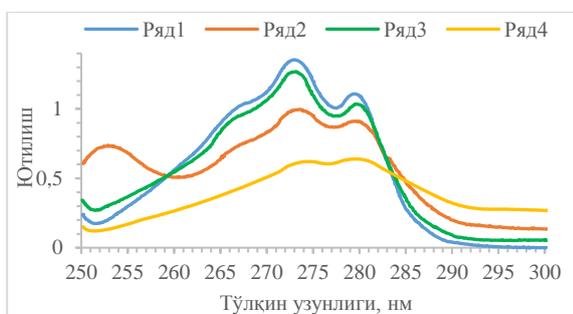
16-расм. Фенолнинг оксидланиш деструкцияси кинетикаси: 1) 10-Fe-КР-1; 2) 10-Fe-НИБ-1; 3) Fe-БК; 4) В4-Fe H₂O₂+УБ тизимида: 5) 10-Fe-КР-1; 6) 10-Fe-НИБ-1; 7) Fe-БК; 8) В4-Fe+ H₂O₂.

10-Fe-КР-1 ва 10-Fe-НИБ-1 катализаторлари қайта ишлатилганда Fe³⁺ йўқотилиши 5 ± 1% дан ошмайди, ўз навбатида 10-Fe/Cu-КР-1 ва 10-Fe/Cu-НИБ-1 намуналарининг йўқотишлари 3% дан ошмайди. Аввало, интеркалирланган монтмориллонитларнинг барқарорлигидаги фарқлар мазкур катионларнинг барқарорлиги ва уларнинг сув муҳитида эриш қобилятининг натижасидир. В4-Fe ва В4-Fe/Cu намуналарининг каталитик фаоллиги такрорий ишлатилганда пасаяди, Fe/Cu-БК намунаси эса 2 цикл (20 соат) давомида регенерациясиз қайта ишлатилганда ҳам фаоллигини йўқотмайди.

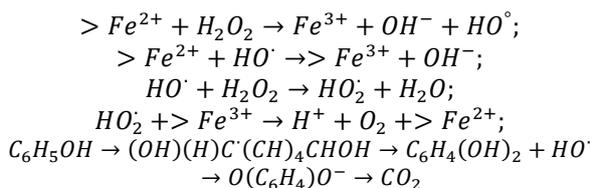
Фенолнинг оксидланиш реакциясида 10-Fe-КР-1 намунаси 10-Fe-НИБ-1 га қараганда фаолроқ, аммо ундаги Fe³⁺ ионларининг миқдори кам. Балки биринчисининг юқори фаоллигини ундаги темир зарраларининг юқори дисперсияси билан изоҳлаш мумкин. Fe-модификацияланган гилларнинг фаоллиги ва барқарорлиги кўп жихатдан улардаги темир ҳолатига боғлиқ эканлиги аввалроқ келтирилган эди.

Оксидланиш жараёнининг механизми ЮССХ ва спектрал таҳлил маълумотларига мувофиқ тузилган: жараён оралиқ маҳсулотлар (гидрохинон, п-бензохинон, атомлар сони кам булган мос карбон кислотали) ҳосил бўлиш орқали давом этади, улар тобора СО₂ ва Н₂О гача тўлиқ оксидланадилар (17-расм).

Олинган экспериментал маълумотлар ва уларни таҳлил қилиш, фенолни водород пероксид билан Fe-, Fe/Cu интеркалирланган алюмосиликатлар иштирокида оксидланишини икки хил усулда, асосан радикал занжир механизми бўйича боради деган хулосага келишга имкон беради.



17-Расм. Оксидланиш тизимида фенолнинг тўлқин узунликлари: (10-Fe-КР-1); таъсирлашиш вақти: 1) 1; 2) 5; 3) 10; 4) 25 дақиқа (юқоридан пастга).



Бинобарин, фенол қолдиқлари ва унинг ҳосилаларини тозалашда фото-Фентон тизимидан фойдаланиш адсорбатлар ва водород пероксид молекулаларининг адсорбцияси, шунингдек, фаол Fe^{3+} ва OH^- ионлари иштирок этадиган оксидланиш жараёнлари кўпроқ афзалликларга эга. Шундай қилиб, гетероген фото-Фентон жараёни нафақат самаралироқ, балки экологик жиҳатдан ҳам тежамкордир, чунки реакция қуёш нурлари билан фаоллашади.

Шу билан бирга, ушбу бобда бўёқ моддаларнинг оксидланиш жараёнидаги каталитик фаоллигини ўрганиш натижалари, интеркалирланган алюмосиликатларнинг тажриба-синов партиясини чиқариш тўғрисидаги маълумотлар ҳамда таркибида бўёқ моддалар, ёғ-мойлар ва нефть маҳсулотлари бўлган оқава сувларни тозалаш бўйича маълумотлар келтирилган. Юқорида келтириб ўтилган моддаларни оксидланиш йўли билан йўқ қилиш жараёнининг тезлиги ва унумдорлиги интеркалирланган гил таркибидаги фаол ионлар миқдорига боғлиқ. Катализ тезлиги ва тиниқлашиш даражасига жараён ҳарорати ҳам таъсир қилади. Гетероген ва гомоген катализ ўртасида фарқ аниқланди. Гомоген жараёнда бўёқларнинг юқори ўзгариш тезлигига қарамадан, гетероген катализ жараёни кўп циклда фойдаланилиши ҳисобига ўзининг афзалликларига эга, гомоген катализатор эса сувли муҳитда эрувчанлиги сабабли бўёқ моддалар ва бошқалардан тозалаш учун даврий фойдаланилмайди.

ХУЛОСА

1. Fe полиоксокатионлари ва ўрганилаётган намуналар асосида интеркалирланган материаллар олишнинг мақбул шароитлар аниқланди. Жараённинг юқори унумдорлигига эришиш учун: қуруқ усулдан фойдаланган ҳолда бентонитли гил учун $50^{\circ}C$ ҳароратда $Me^{n+}/гил$ нисбати = 10 ммоль/г, каолин учун золь-гель усулидан фойдаланиш мақсадга мувофиқ бўлиб, ҳарорат ва катион сарфи, мос равишда $50-60^{\circ}C$ ва 1,8-2 ммоль/г ташкил этади. Вермикулитни интеркалирлаш жараёнида $80^{\circ}C$ ҳарорат ва интеркалирловчи агентнинг 7-8 ммоль/г сарфи жараённинг 83-87% унумдорлигига эришиш имкониятини беради.

2. Интеркалирловчи катион таркибига Cu^{2+} ионларининг киритилиши, унинг барқарорлигини оширади. Олинган экспериментал маълумотларни қайта ишлаш асосида полиоксокатионлар синтез жараёнлари $pH = 2-2,2$ қийматларида, Fe^{3+} ва Fe^{3+}/Cu^{2+} поликатионлари учун мос равишда $NaOH$ ва NH_4OH гидролизловчи моддалар иштирокида амалга ошириши керак.

3. Cu^{2+} ва Ni^{2+} ионларининг адсорбцион фаоллиги асосида металл ионларининг адсорбцион механизми аниқланган бўлиб, унга кўра адсорбция жараёни тўлиқ кўп валентли металл катионларининг комплекс ҳосил булиши туфайли содир бўлади, чунки модификациялашдан сўнг ҳосил бўлган металл оксидидан иборат устунлар ион алмашинувида иштирок этмайди.

4. Ўрганилаётган объектларда катион ва анионларнинг адсорбцияланиш жараёни кинетикаси ҳамда Fe интеркалирланган бентонитлар ва каолин

сиртининг фосфат ионлари билан тўйиниши учун тахминан 3,5 соат вақт сарфланиши, Fe/Cu модификацияланган гиллар учун эса таъсирлашишдан 1 соат ўтгач адсорбцион мувозанат қарор топиши аниқланди. Пиллар вермикулит сиртидаги адсорбция, интеркалирланган катион хусусиятидан қатъий назар 24 соатдан ортиқ давом этади.

5. Дастлабки намуналар билан таққослаганда бентонитлар, каолин ва вермикулитни модификациялаш жараёни натижасида анионли бўёқ моддалар бўйича адсорбцион сиғими мос равишда 2,2-2,5; 1,5 ва 4 мартаба ортиши аниқланди. Бироқ, юқори ҳароратда қиздириш бўёқ моддаларнинг катта анионларига нисбатан адсорбцион сиғимини бироз пасайтиради, ноорганик анионлар PO_4^{3-} ва CN^- учун бу кўрсаткич ҳануз 3 мартадан ортиқ бўлиб қолмоқда.

6. Фенол ва ўрганилаётган бўёқ моддаларнинг оксидланишида гетероген фото-Фентон жараёни катализаторларининг тузилиши, фаоллиги ва барқарорлиги ўртасидаги боғлиқлик аниқланди. Fe- ва Fe/Cu-алюмосиликатлар сувли эритмаларда водород пероксид иштирокида фенолни оксидлашда фаол катализаторлар ҳисобланиши ва интеркалирланган алюмосиликатларнинг 2-5 г/л сарфида ва мазкур тизимнинг 25-30 мин таъсирлашиш вақтида тулиқ конверсиясига олиб келиши аниқланди.

7. Интеркалирланган алюмосиликатлардаги бўёқ моддаларнинг адсорбцияланиш жараёнларини термодинамик нуқтаи назардан таҳлил қилиш ушбу жараённинг кимёвий моҳиятини белгилаб берди. Фенол ва бўёқ моддаларни оксидлаш йўли билан парчалаш жараёнларининг тезлиги ва унумдорлиги пиллар гиллар таркибидаги фаол ион миқдорига ва уларнинг ювилиб кетиш даражасига боғлиқлиги аниқланди. Намуналарни такроран ишлатиш жараёнида (10 мартадан ортиқ) фаол компонентнинг ювилиб кетиши Fe-модификацияланган бентонитлар учун $5 \pm 1\%$ дан ошмайди, Fe/Cu-модификацияланган бентонит намуналари учун эса 3% дан ортиқ эмас, бу ҳол катионларнинг барқарорлиги ва сув муҳитида эриш қобилияти билан боғлиқ. B4-Fe ва B4-Fe/Cu намуналарининг каталитик фаоллиги такрорий ишлатилганда пасаяди, Fe/Cu-БК дан такрорий фойдаланишда эса қайта регенерациясиз 2 цикл давомида фаоллигини йўқотмайди.

8. Катализ тезлиги ва тиниклашиш даражасига жараён ҳарорати ҳам таъсир қилиб, ҳароратнинг 20 дан 55°C гача оширилиши барча модификацияланган материаллар учун тозалаш вақтининг 3 мартадан ортиқ қисқаришига олиб келади.

9. Табиий алюмосиликатлар асосида таркибида Fe ва Fe/Cu сақлаган адсорбентлар ва катализаторлар ҳамда оқава сувларни нефть маҳсулотлари, ёғ-мойлардан адсорбцион тозалаш, шунингдек бўёқ моддалардан адсорбцион-каталитик тозалаш технологиялари ишлаб чиқилган. Тозалаш даражаси 94,5-98,9% ни ташкил қилади. Тозалашнинг ўрта даражаси тўқимачилик ва нефть-газ саноати корхоналарининг ускуналарни ювиш талабларига жавоб бериб, тозаланган оқава сувларни ишлаб чиқариш циклларида қайта ишлатишга имкон беради.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02.30.12.2019.К/Т35.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ ИНСТИТУТЕ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

**КАРАКАЛПАКСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

АБДИКАМАЛОВА АЗИЗА БАХТИЯРОВНА

**СИНТЕЗ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ПОЛИОКСОКАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

02.00.11 – Коллоидная и мембранная химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА
ХИМИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2021.3.DSc/K112.

Диссертация выполнена в Каракалпакском научно-исследовательском институте ККО АН РУз.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета по адресу www.ionx.uz и Информационно-образовательном портале «Ziyonet» по адресу www.ziyonet.uz

Научный консультант:

Эшметов Иззат Дусимбатович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Ахмедов Улуг Каримович
доктор химических наук, профессор

Юнусов Мирахмат Пулатович
доктор технических наук, профессор

Сидиков Абдужалол Сидикович
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

**Национальный университет Узбекистана
имени Мирзо Улугбека**

Защита состоится «25» августа 2021 г. в «10⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc.02.30.12.2019.K/T35.01 при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90; e-mail: ionxanruz@mail.ru

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за № 6, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а). Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90.

Автореферат диссертации разослан «11» августа 2021 года
(реестр протокола рассылки № 6 от «11» августа 2021 года.



Закиров Б.С.
Председатель научного совета по присуждению
ученой степени, д.х.н.

Салиханова Д.С.
Ученый секретарь научного совета по присуждению
ученой степени, д.т.н.

Намазов Ш.С.
Зам. председатель Научного семинара при
научном совете по присуждению ученой
степени, академик.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора наук (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всем мире наблюдается стремительное развитие отрасли науки направленного синтеза новых высокоэффективных высокопористых материалов для различных целей: для использования в качестве адсорбентов и катализаторов, носителей лекарственных форм, наполнителей полимерных материалов, композитов и др. Данные процессы невозможно осуществить без веществ с развитой нанопористой структурой. Алюмосиликаты как в природном виде, так и их модифицированные формы находят широкое промышленное применение и являются научно интересными, ввиду обладания регулируемой пористой структурой и составом в процессе целенаправленного модифицирования. Вместе с тем получение новых высокоэффективных и регенируемых адсорбентов и материалов, обладающих каталитической активностью при очистке жидких и газовых сред, является актуальной задачей.

В мире ведутся научные исследования по разработке перспективных высокопористых материалов на основе полиоксокатионов металлов и алюмосиликатов. В связи с этим особое внимание уделяется разработке физико-химических основ направленного интеркалирования природных алюмосиликатов, на установление взаимосвязи между методом синтеза, составом и текстурными характеристиками получаемых адсорбентов и катализаторов, установление возможности использования адсорбентов и катализаторов для очистки природных и промышленных сточных вод, разработке и на апробацию технологий получения пористых материалов и технологий очистки жидких и газовых сред с использованием данных материалов.

В нашей республике большое внимание уделяется на модернизацию технологии производства функциональных материалов на основе бентонитов, каолинов, вермикулитов и др. алюмосиликатов. В Стратегии действий по развитию Республики Узбекистан определены задачи в направлении – «модернизация и диверсификация промышленности путем перехода на новый уровень касательно качества по быстрому развитию производства готовой продукции с высокой прибавочной стоимостью на основе глубокой переработки ресурсов местного сырья, высокотехнологических сфер переработки»¹. В этом аспекте большое значение имеет научные исследования по созданию адсорбентов и катализаторов на основе природных алюмосиликатов, отвечающих современным экологическим требованиям, определению взаимосвязи между структурой, способами получения и их текстурными характеристиками, а также усовершенствованию процессов регенерации наноструктурных материалов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит осуществлению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах», Постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-3236 от 23

¹ Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

августа 2017 года «О программе ускоренного развития химической промышленности на 2017-2021 годы», № ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», а также в других нормативно-правовых документах, относящихся к данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в республике VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации.²

Научные исследования по производству адсорбентов и катализаторов для комплексной очистки сточных вод от органических и неорганических загрязнителей проводятся ведущими мировыми научно-исследовательскими центрами и высшими учебными центрами такими как: Michigan State University (США), University of Massachusetts (США), Jai Narain Vyas University (Индия), NEC Research Institute (Великобритания), RMIT University Melbourne City Campus (Австралия), Indian Institute of Technology Jodhpur (Индия), Anna University (Индия), University of Tunis El Manar (Тунис), Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН (Россия), Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева (Россия), Институт катализа им. Г.К. Борескова (Россия), Институт общей и неорганической химии (Узбекистан).

В мире ведутся исследования по производству высокоэффективных адсорбентов и катализаторов для очистки сточных вод, в том числе по следующим приоритетным направлениям: установлены оптимальные условия интеркалирования слоистых алюмосиликатов (компания Engelhard Minerals & Chemicals Corporation (США)), разработана технология интеркаляции каолина для получения переработанного каолинового материала с необходимыми свойствами (China University of Mining and Technology Beijing Graduate Scholl (Китай)), разработана новая технология интеркалирования органических соединений, таких как соединения аммония, фосфония или сульфония (технология Toyota Research Group, GMC Safari (Япония)), были разработаны современные технологии модификации глин с использованием поливалентных катионов и кислотных функциональных органических соединений, которые используются, в покрытиях, адгезивах, загустителях, связующих, конструкционных пластмассах и других композициях (Rohm and Haas Company, (США)).

Во всем мире ведутся исследования по созданию наноструктурированных материалов, в том числе по следующим приоритетным направлениям: дальнейшее расширение сырьевой базы; повышение качества, термической и химической устойчивости наноструктурных материалов; усовершенствование способов получения различных адсорбентов для утилизации промышленных отходов, отвечающих современным требованиям охраны окружающей среды; расширение использования каталитических процессов окисления органических загрязнителей

² Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации <https://science.sciencemag.org/content/220/4595/365>, <https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.27.1.89>, webmaster: webmaster@ogbus.ru и других источников.

в водной среде; усовершенствование технологии очистки адсорбционно-каталитической очистки природных и сточных вод.

Степень изученности проблемы. В мире на улучшение текстурных характеристик слоистых материалов интеркалированием полиоксокатионов металлов, в частности на получение адсорбентов и каталитически активных веществ посвящены работы учёных Klooproge J.T., Ramirez J.H., Carriazo J., Tomul F., Zhou J., Chen Q., Pinnavaia T.J., Коньковой Т.В., Ханхасаевой С.Ц., Бутмана М.Ф., Брызгаловой Л.В., Дашинамжиловой Э.Ц., Бадмаевой С.В. и др.

В нашей стране К.С. Ахмедовом была создана школа по получению эффективных адсорбентов на основе модифицированных слоистых систем, представители которой: Хамраев С.С., Агзамхожаев А.А., Нарметова Г.Р., Муминов С.З., Ахмедов У.К., Абдурахимов С.А., Акбаров Х.И., Эшметов И.Д., Салиханова Д.С. и др. внесли весомый вклад на её развитие.

Этими учеными были проведены научно-исследовательские работы по изучению природных ресурсов, способов их модификации различными модификаторами, установлению взаимосвязи между методом синтеза и коллоидно-химическими свойствами и строением структуры полученных материалов, а также их стабильностью, по изучению процессов синтеза полиоксокатионов металлов и интеркалированию их в межслоевое пространство слоистых алюмосиликатов, исследованию адсорбционных характеристик по отношению к адсорбатам органической и неорганической природы. Наряду с вышеприведенными, интеркалированные слоистые системы были исследованы в качестве потенциальных носителей таких катализаторов, как вольфрам, палладий, платина и др.

Вместе с тем имеются научно не обоснованные вопросы по целенаправленному синтезу пористых, развитой удельной поверхностью адсорбентов и катализаторов, а также проблемы создания технологии промышленного производства и применения интеркалированных бентонитов, вермикулитов и каолина.

Связь исследования с научно-исследовательскими планами научно-исследовательского учреждения, в котором была выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с планом исследований Каракалпакского научно-исследовательского института естественных наук в рамках фундаментального проекта ФА-Ф-7-001 «Исследование физико-химических свойств и создания научных основ получения вяжущих систем на основе использования карбонатных минералов Каракалпакстана».

Целью исследования является синтез интеркалированных систем на основе полиоксокатионов металлов и алюмосиликатов и установления их коллоидно-химических характеристик.

Задачи исследования:

подбор местных сырьевых ресурсов, проведение экспериментов по установлению их химико-минералогических составов;

разработка способов получения интеркалированных систем на основе монтмориллонита, каолина, вермикулита и полиоксокатионов железа, а также смешанных полиоксокатионов железа и меди;

исследование влияния состава и строения полиоксокатионов металлов на текстурные и коллоидно-химические свойства полученных материалов;

изучение адсорбции паров воды, бензола, а также метиленового голубого, конго красного и фенола из водных растворов;

изучения кинетических и термодинамических закономерностей и механизмов адсорбционных процессов, протекающих в системе краситель:интеркалированный алюмосиликат;

установления оптимальных условий (температура, расход окислителя и алюмосиликата, время контакта системы) жидкофазных каталитических процессов окисления фенола и его гомологов, катионного и анионного красителей, нефтепродуктов и масложировых веществ с использованием интеркалированных алюмосиликатов;

выявление зависимости активности и стабильности интеркалированных систем от их состава и способа получения;

получение опытно-промышленных партий интеркалированных монтмориллонитов, разработка технологической схемы комплексной очистки сточных вод от масложировых веществ и красителей с использованием интеркалированных систем.

Объектами исследования являются монтмориллонитовые глины Крантауского и Навбахорского месторождений, товарный каолин, вермикулит Тебинбулакского месторождения, полиоксокатионы Fe^{3+} и Fe^{3+}/Cu^{2+} , образцы синтезированных адсорбентов и катализаторов для очистки сточных вод.

Предметом исследования являются методы интеркалирования полиоксокатионов Fe и Fe/Cu в межслоевое пространство алюмосиликатов, а также их коллоидно-химические, адсорбционные характеристики и механизмы взаимодействия адсорбент-адсорбат и катализатор-окислитель.

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы широко использовались современные и традиционные методы определения физико-химических характеристик природных слоистых систем и интеркалированных материалов: рентгенофазовый, термогравиметрический, ИК-, УФ-спектральные анализы, атомно-адсорбционная спектроскопия, электронная микроскопия, газожидкостная хроматография и многие другие физико-химические и коллоидно-химические (калориметрические, кондуктометрические) методы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

разработаны способы получения интеркалированных систем на основе алюмосиликатов и полиоксокатионов Fe, а также смешанных катионов Fe/Cu;

установлено влияние состава, строения полиоксокатионов и природы исходных алюмосиликатов на текстурные и физико-химические характеристики интеркалированных систем, а также прямая зависимость выхода процесса интеркалирования от катионообменной емкости алюмосиликатов;

установлена возможность увеличения анионообменной емкости при интеркалировании природных обогащенных алюмосиликатов полиоксокатионами Fe, доказана зависимость уменьшения адсорбционной емкости по PO_4^{3-} от изменения общей удельной поверхности данных сорбентов и количеств

доступных микропор, который соответствует ряду: 10-Fe/Cu-КР-1 > 10-Fe-КР-1 > 10-Fe/Cu-НЩБ-1 > 10-Fe-НЩБ-1 > В4-Fe/Cu > В4-Fe > Fe-ОК;

установлено, что снижение межплоскостного расстояния бентонитов от 15,1-15,4 до 13,5-14,0 Å при термообработке (400-500°C) интеркалированных алюмосиликатов приводит к уменьшению их адсорбционных активностей по отношению к парам воды и бензола;

установлены кинетические закономерности и механизмы каталитического действия Fe-, Fe/Cu-интеркалированных систем в реакциях окисления органических соединений пероксидом водорода в водной среде;

выявлена зависимость активности и стабильности интеркалированных алюмосиликатов от их состава, условий синтеза и пилларирования;

определена эффективность Fe и Fe/Cu-пиллар глины в процессе каталитического окисления азокрасителей, фенола и его гомологов, а также нефтепродуктов в системе гетерогенного фото-Фентона и установлено уменьшение продолжительности процесса до 10 раз при применении УФ облучения и окислителя в системе.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан метод получения адсорбентов и катализаторов на основе полиоксокатионов железа и алюмосиликатов для процесса очистки сточных вод от красителей, ионов некоторых металлов, масложировых веществ;

разработан способ адсорбционной очистки сточных вод от ионов металлов, нефтепродуктов и жиров;

разработан способ двухступенчатой очистки сточных вод от красителей, включающий адсорбционную и окислительную очистку в системе фото-Фентона;

Достоверность результатов исследования. Научные исследования проводились с использованием современных физико-химических и коллоидно-химических (калориметрия, кондуктометрия), опытные испытания проводились в лабораторных и производственных условиях текстильной промышленности и на базе «Каракалпак суу таминат» и подтверждены актами испытаний.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования обосновывается разработкой методологии направленного синтеза интеркалированных систем с развитой высокопористой структурой на основе алюмосиликатов, установлением механизма и закономерностей взаимодействия адсорбент-адсорбат, установлением взаимосвязи природы алюмосиликатного носителя и текстурных характеристик с активностью и стабильностью катализаторов в реакциях окислительной деструкции органических веществ, которые послужат базой для целенаправленного синтеза высокоэффективных адсорбентов и каталитически активных материалов.

Практическая значимость результатов исследований служит для разработки технологии получения импортозамещающих адсорбентов на основе местных сырьевых ресурсов для комплексного обезвреживания сточных вод от фенола и его гомологов, красителей и нефтепродуктов, и в учебном процессе подготовки магистров и бакалавров в образовательных учреждениях в сфере химии и химической технологии.

Внедрение результатов исследования. На основании научных результатов по получению высокопористых материалов модифицированием алюмосиликатов полиоксокаатионами металлов:

способы очистки сточных вод от ионов металлов, нефтепродуктов и масложировых веществ с использованием интеркалированных алюмосиликатов, включены «в перечень перспективных разработок для реализации в 2022-2023 годах» на практике на ООО «Каракалпак суу таминат» (Справка Комитета по охране окружающей среды и экологии Республики Каракалпакстан № 02/18-1394 от 16 июня 2021 г.). В результате, на основе алюмосиликатных адсорбентов предоставляется возможность очистки вод сетей канализации от ионов металлов и масложировых веществ более чем на 90%;

технология 2 ступенчатой очистки сточных вод от красителей с использованием интеркалированных алюмосиликатов включена «в перечень перспективных разработок для реализации в 2022-2023 годах» перспективных разработок для реализации на практике на ООО «BOSTON MEGA TEXTIL» (Справка Комитета по охране окружающей среды и экологии Республики Каракалпакстан № 02/18-1394 от 16 июня 2021 г.). В результате, достигается очистка сточных вод данной отрасли промышленности от красителей более чем на 95% при многократном использовании адсорбентов и катализаторов;

механизм и кинетические характеристики адсорбции нефтепродуктов, катионных и анионных красителей на высокопористых адсорбентах используется при сравнительном анализе адсорбции адсорбатов в прикладном проекте ПЗ-2017091327 «Разработка инновационных технологий очистки промышленных (масложировых и др.) сточных вод с использованием высокоэффективных местных адсорбентов» (Справка Академии наук Республики Узбекистан № 1779 от 17 июня 2021 г.). В результате были усовершенствованы методы определения закономерностей изменения адсорбционных и каталитических процессов в адсорбентах с помощью физико-химических анализов.

Апробация результатов исследования. Основные результаты данного исследования обсуждались на 3 международных и 17 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликование результатов исследования. По теме и материалам диссертации опубликовано 40 научных работ, в том числе 1 монографии, 14 научных статей, 6 в республиканских и 8 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 197 страниц.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновываются актуальность работы и востребованность проведенного исследования, характеризуются цель и задачи, излагается соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и

технологий Республики Узбекистан, научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов исследования, опытно-промышленные испытания, сведения об опубликованных работах и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Слоистые природные и синтетические материалы: особенности структуры и перспективы применения»** рассмотрены алюмосиликатные минералы, способы их модификации, процессы интеркалирования алюмосиликатов, проанализированы интеркалированные системы в качестве адсорбентов и катализаторов деструкции органических веществ, т.к. фенол и его гомологи, красители, нефтепродукты и др., изучены существующие представления об управлении поведением интеркалированных алюмосиликатов в различных средах и адсорбционных процессах, протекающих в них. Проанализированы современные методы сорбционной очистки сточных вод, их эффективность и значительность для отраслей современной промышленности. Подробно представлены данные о коллоидно-химических основах создания адсорбентов для очистки сточных вод от различных поллютантов.

Анализ литературы предопределяет возможность применения местных алюмосиликатных минералов для синтеза интеркалированных высокопористых материалов, предназначенных для комплексного обезвреживания промышленных сточных вод. Анализ литературы позволил сформулировать цель и задачи настоящей работы.

Во второй главе диссертации **«Слоистые алюмосиликаты, состав, структура и адсорбционные характеристики»** представлена методическая часть работы, включающая методики исследования химико-минералогического состава, строения и физико-химические характеристики материалов. Приведены также данные об адсорбционных характеристиках бентонитовых глин Крантауского (КР) и Навбахорского (НЦБ) месторождений, обогащенного каолина (ОК) (ООО «Альянс» Пахтачинский район Самаркандской области) и вермикулита (V) Тебинбулакского месторождения.

Для исследования строения и свойств материалов использованы: РФА, ИК-, УФ-спектроскопия, электронная микроскопия, ДТА, ВЭЖХ, атомно-абсорбционная спектроскопия, потенциометрия, кондуктометрия, фотометрия.

Как известно, текстурные свойства, т.е. степень пористости алюмосиликатов зависят от строения кристаллической решетки и количеств обменных катионов, располагающихся между пакетами. Поэтому перед измерением показателей адсорбции изучаемых объектов определены количества их обменных катионов. Катионнообменный комплекс обеих бентонитов представлен преимущественно катионами Na^+ , K^+ и Ca^{2+} и составляет 88,5 и 90,0 мгэкв/100 г для образцов КР и НЦБ, соответственно. Количество обменных катионов и их доступность считаются основными критериями в процессах интеркалирования крупных катионов, которые происходят за счет обмена данных катионов. Следовательно, процесс синтеза интеркалированных материалов на основе бентонитов должен обладать высокими значениями выхода, т.к. образцы ОК и V обладают значительно меньшими значениями (24,4 и 56,5 мгэкв/100 г).

Текстурные характеристики алюмосиликатов определены по количеству адсорбции паров воды и бензола на вакуумно-адсорбционной установке Мак-Бена. Удельная поверхность $S_{уд}$ образцов рассчитывалась на основе уравнения Ленгмюра и теории БЭТ в зависимости от типа полученных изотерм. Исследование адсорбции паров воды на образцах КР и НЦБ, а также на их прокаленных формах показало, что при прокаливании происходит изменение их поверхностных свойств. Изотермы адсорбции паров воды на исходном и прокаленном при 500°C образцах КР и НЦБ приведены на рис. 1 и 2.

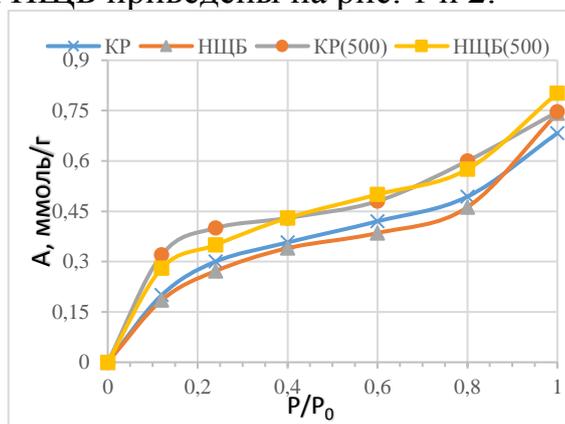
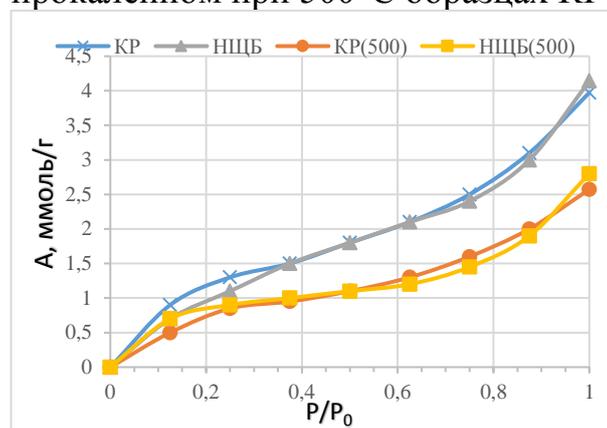


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров воды на образцах: 1) КР; 2) НЦБ и их прокаленных формах 3) и 4).

Рис. 2. Изотермы адсорбции паров бензола на образцах: 1) КР; 2) НЦБ и их прокаленных формах 3) и 4).

Анализ данных изотерм выделил следующие участки: довольно резкий подъем кривой в начальный момент адсорбции вплоть до $P/P_0=0,4$, практически горизонтальный участок ($P/P_0=0,4-0,8$), резкое возрастание кривой при $P/P_0>0,80$. Первый выпуклый участок свидетельствует, что адсорбция протекает быстро в начальный момент, после чего стабилизируется в интервале $P/P_0=0,4-0,8$. Данный вид изотермы характерен для материала в основном с мезопорами и некоторыми количествами как макро, так и микропор. При повышении относительного давления ($P/P_0\approx 0,8$) на изотерме наблюдается перегиб, что свидетельствует о начале полимолекулярной адсорбции молекул адсорбата, т.е. об образовании второго и последующих слоев молекул воды, покрывающих первый слой.

Сравнительно высокие значения количеств адсорбции исходных бентонитов можно объяснить способностью этих минералов увеличивать межслоевое расстояние при гидратации молекул воды за счет их проникновения в межслоевое пространство. Прокаливание при температуре 500°C приводит к заметному снижению количеств адсорбции молекул воды, вероятно, за счет уменьшения доступной поверхности пор и общей адсорбционной емкости (АЕ).

На основании результатов определения величин адсорбции паров воды, вычислены значения удельной поверхности, которые составили: для КР $60,13$, а для НЦБ – $55,99 \text{ м}^2/\text{г}$, значения сорбционной емкости по парам воды составили $16,65 \text{ г}$ и $15,5 \text{ г}$ воды на 100 г КР и НЦБ, соответственно.

Адсорбция паров воды на ОК характеризуется изотермой типичной для мезо и макропористому материалу (рис. 3 и 4). В данном случае материалу соответствуют поры с макроразмерами, что можно наблюдать также на микроэлектронных фотографиях данного образца.

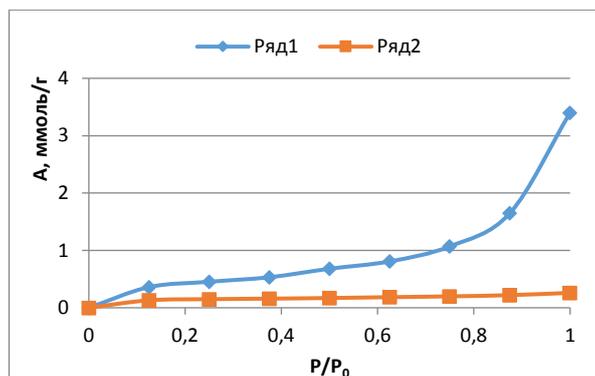


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров воды на: 1) ОК и 2) прокаленной форме ОК.

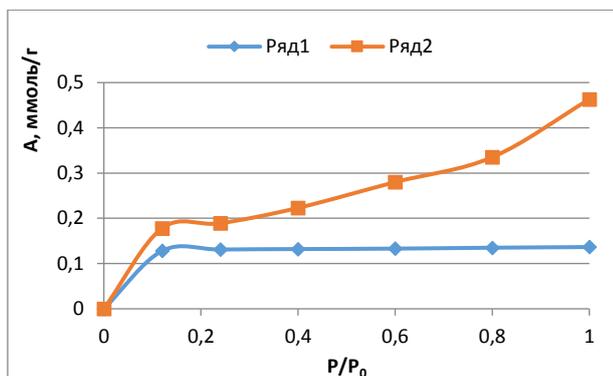


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров бензола на: 1) ОК и 2) прокаленной форме ОК.

Прокаливание ОК приводит к понижению адсорбционных характеристик по парам воды, вероятно за счет снижения количеств гидроксильных групп, приходящихся на единицу площади поверхности. Именно за счет уменьшения количеств гидроксильных групп поверхность каолина приобретает значительную гидрофобность. Поэтому наблюдается увеличение количеств адсорбции гидрофобного бензола на прокалённом ОК. Как известно, на глинистых частицах бензол сорбируется в порах, которые имеются между соседними кремнекислородными тетраэдрами. Матрицам каолиновых частиц практически не характерны такие полости и, следовательно, адсорбция гидрофобного бензола ограничена. Изотермы адсорбции паров бензола на исходном ОК отличаются от изотерм адсорбции паров воды отсутствием линейного участка повышения адсорбции. Данная изотерма относится L-типу и хорошо описывается уравнением Ленгмюра. Однако адсорбция бензола на прокалённом ОК при малых относительных давлениях значительно превышает значения адсорбции на ОК. Начиная с $P/P_0=0,4$ значения изотермы адсорбции бензола на дегидратированном образце ОК постепенно увеличиваются и при более высоких значениях относительного давления количество адсорбции достигает значений 0,45 ммоль/г, что в более 3 раза выше значений на исходном ОК.

Несмотря на более объёмный вид за счёт пористости вермикулитового материала и более превосходящие значения КОЕ по количеству адсорбции образец V уступает всем ранее приведённым образцам. Приведенные на рис. 5 изотермы иллюстрируют физическую адсорбцию и свидетельствуют о разной пористости исследуемого образца.

Также были изучены адсорбционные характеристики по отношению к ионам Cu^{2+} , Ni^{2+} , PO_4^{3-} и CN^- . Установлено, что анионообменная емкость увеличивается в ряду: $\text{OK} < \text{V} < \text{НЩБ} < \text{КР}$, что соответствует повышению удельной концентрации поверхностных гидроксильных радикалов. Сравнение количеств адсорбции CN^- и PO_4^{3-} ионов показывает, что адсорбционные свойства исходных образцов по первому анионы больше, что объясняется протеканием вместе с ионным обменом и физической адсорбции в доступных по размерам порах.

Тем не менее сорбенты на основе ОК в области pH 5-7 показали очень низкую сорбцию CN^- и PO_4^{3-} анионов, не превышающую 4 и 2 мг/г при значениях остаточной концентрации адсорбтива 50 мг/л. Очевидно, поверхность ОК не

способна связывать данные анионы. Однако изменение значений pH среды заметно влияет на адсорбционную активность всех изучаемых объектов, в той или иной степени.

При термообработке сорбционная активность образцов КР и НЦБ по отношению к PO_4^{3-} ионам уменьшается примерно на 63 и 65 %. Самым мало подверженным воздействию высоких температур оказался каолин и адсорбционная активность по отношению к PO_4^{3-} и CN^- меняется только на 23 и 31 %, соответственно.

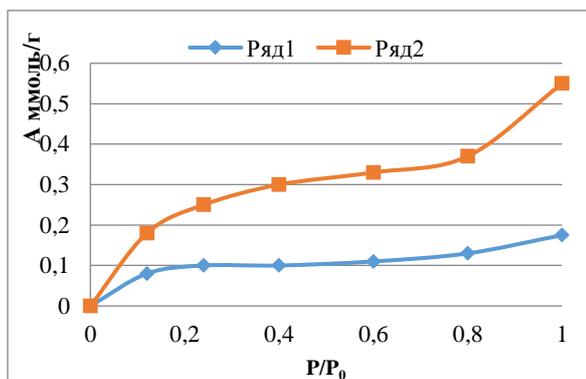
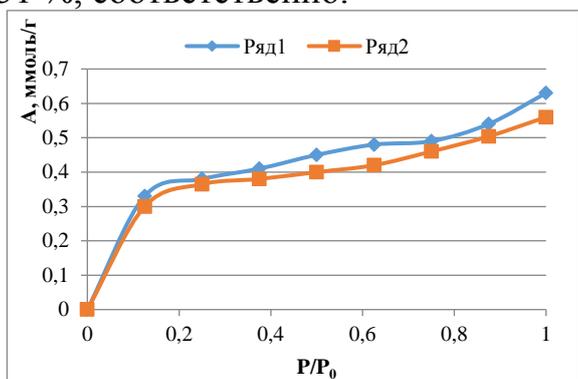


Рис. 5. Изотермы адсорбции паров воды на: 1) V и 2) прокаленной форме V. **Рис. 6. Изотермы адсорбции паров бензола на: 1) V и 2) прокаленной форме V.**

Оказалось, повышение температуры обжига приводит к исчезновению рыхлых новообразований и уплотнению матрицы вермикулита. Вероятно, как серпентиновые минералы, термообработка вермикулита приводит к высокотемпературным эффектам, связанных с удалением поверхностных ОН-групп и преобразованием матрицы. Так понижение адсорбционной активности, хотя так не заметно, как в случае монтмориллонитовых глин, все же составляет больше 20 % по обоим адсорбатам.

Изотермы адсорбции анионного и катионного красителей из водных растворов на образцах были получены при различных температурах в интервале концентраций 1-50 мг/л. Количества адсорбированного вещества определялись с использованием уравнений теории БЭТ, Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радускевича в зависимости от типа полученной изотермы и остаточных концентраций красителей в растворе.

Как показал анализ сорбционной активности алюмосиликатов по метиленовому голубому (МГ) в несколько раз выше, чем по конго красному (КК) при одинаковых исходных концентрациях красителей в растворе. Однако, несмотря на сравнительно большую удельную поверхность образец НЦБ меньше сорбировал анионный краситель чем образец КР. Следовательно, сорбционная активность алюмосиликатов по анионному красителю в большей степени определяется не площадью поверхности, а количеством его заряда.

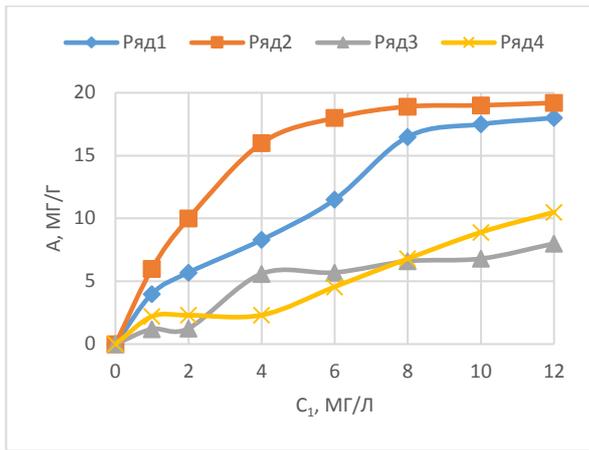


Рис. 7. Изотермы адсорбции МГ на изучаемых объектах: 1) КР; 2) НЩБ; 3) ОК; 4) V.

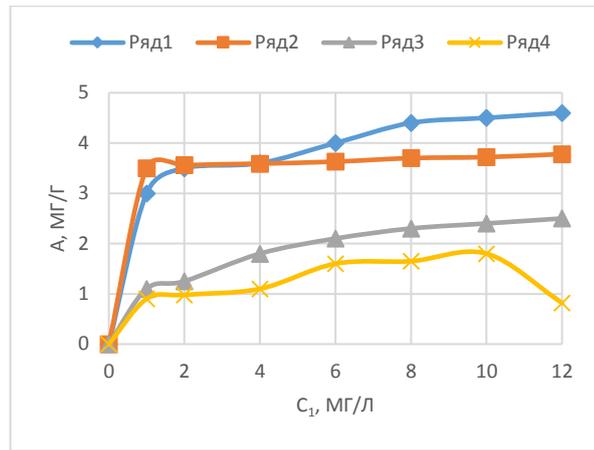


Рис. 8. Изотермы адсорбции КК на изучаемых объектах: 1) КР; 2) НЩБ; 3) ОК; 4) V.

В третьей главе диссертации «Интеркалирование природных алюмосиликатов и исследование их текстурных характеристик» приведены результаты исследований, включающие процедуры синтеза интеркалированных материалов и изучения их текстурных характеристик.

Получение интеркалирующих полигидроксикомплексов (ПГК) осуществлялось щелочным гидролизом солей металлов с контролем их состава. В процессе синтеза материалов варьировалось соотношение жидкой и твердой фаз, состав обменных катионов алюмосиликатов, способ диспергирования глинистого минерала, соотношение $[OH^-]/[металл]$, температура и время формирования ПГК.

Трактовка кривых потенциометрического титрования ведет к заключению, что в процессе гидролиза наблюдается образование разных по размеру гидросолекомплексных катионов Fe^{3+} (рис. 9).

Как показывают кривые диаграммы, процесс титрования протекает практически одинаково в начальный момент, т.е. при значениях OH^-/Me^{n+} до 1. Однако, дальнейшее увеличение концентрации OH^- ионов приводит к появлению различных веществ в данной системе, о чём свидетельствуют различные формы кривых.

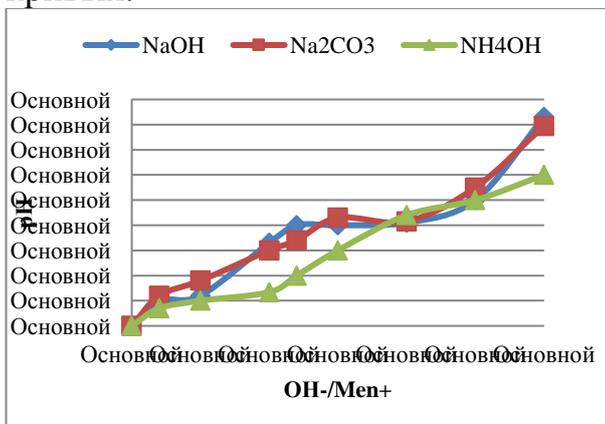


Рис. 9. Кривые потенциометрического титрования 1 М раствора $Fe(NO_3)_3$.

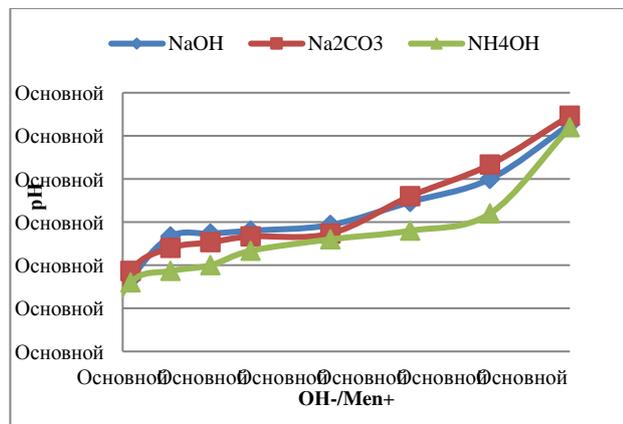


Рис. 10. Кривые потенциометрического титрования 1 М раствора смеси $Fe(NO_3)_3$ и $Cu(NO_3)_2$ взятых в мольном соотношении 9:1.

Вместе с тем, были изучены процессы совместного гидролиза солей Fe^{3+} и Cu^{2+} . Известно, что устойчивость иона больше, который образуется при низких значениях pH среды и в широком диапазоне значений остаётся в растворе. Сравнительный анализ данных рис. 9 и 10 показывает, что введение в состав пилларирующего катиона ионов Cu^{2+} увеличивает его устойчивость, в независимости от типа гидролизующего агента.

Процессы интеркалирования катионов Fe^{3+} в межслоевое пространство обогащенных форм КР и НЦБ проводились по:

сухому методу, согласно которому в суспензию алюмосиликатов в определённых условиях добавляются рассчитанные количества соли Fe^{3+} ;

зольному методу, когда интеркалирующий раствор и суспензия глины готовится отдельно, и затем совмещаются при определенных температурных и др. условиях.

Интеркалированные материалы, полученные по вышеприведенным способам, прокаливались при температурах от 200 до 500°C в течение 2 часов при скорости нагрева 5°C/мин.

Результаты РФА показали, что величина d_{001} , определяющая размер щелевидных микропор, зависит от способа проведения интеркалирования глины. Значения межплоскостного расстояния d_{001} для образцов, полученных на основе вышеприведенных способов, различаются между собой, что доказывает ранние предположения о возможности синтеза интеркалирующего катиона различной природы и размера.

Межплоскостное расстояние d_{001} для образцов, синтезированных первым способом, составляет 15,1 и 15,7 Å, соответственно для образцов КР и НЦБ, в то время как для образцов на основе второго способа имеют значения 13,7 и 14,3 Å.

Изучение влияния термической обработки на термическую стабильность образцов показало, что термическое поведение материалов также определяется природой интеркалирующего катиона. Так для образцов 10 ммоль Fe на г КР (10-Fe-КР-1) и НЦБ (10-Fe-НЦБ-1), полученных первым способом величина d_{001} при нагреве до 500°C уменьшается только до 13,4 и 13,6 Å, а интенсивность первого базального отражения падает до 83 и 79 %, соответственно, что свидетельствует о сохранении микропористой структуры. Термическая стабильность данных интеркалированных систем обусловлена фиксацией нано размерных частиц оксидов Fe (III), образующихся при дегидратации поликатионов железа, в межслоевом пространстве монтмориллонита. На рентгенограммах непрокаленных образцов 10-Fe-КР-1; 5-Fe-КР-1; 2-Fe-КР-1; 10-Fe-НЦБ-1; 5-Fe-НЦБ-1 и 2-Fe-НЦБ-1 существуют линии, характерные для олигомерному акаганеиту (7,4; 3,31 Å), которая сохраняется при термической обработке до 300°C. Дальнейшее повышение температуры обработки уменьшает интенсивность линий, характерные для гидроксидов железа и вызывает проявление дополнительных линий, характерных для оксидов железа (гематит 2,696; 2,518 Å).

Таблица 1.

Значения d_{001} эффекта интеркалированных монтмориллонитовых глин и их интенсивности

Способ синтеза	Исходный	Соотношение	d_{001}	I/I ₀
----------------	----------	-------------	-----------	------------------

интеркалированных систем	образец	Fe ³⁺ /глина		
1	КР	2	13,1	88
	НЩБ	2	13,3	81
	КР	5	14,7	90
	НЩБ	5	14,9	89
	КР	10	15,1	94
	НЩБ	10	15,4	96
2	КР	2	12,7	72
	НЩБ	2	13,0	68
	КР	5	13,7	81
	НЩБ	5	13,6	84
	КР	10	13,8	88
	НЩБ	10	14,0	91

В случае второго способа при таких соотношениях комплексных катионов и глины образцы 10-Fe-КР-2 и 10-Fe-НЩБ-2 менее устойчивы и при нагревании при температурах 200-500°C и d_{001} падает до 13,8-10,9 Å, а интенсивность первого базального отражения уменьшается до 23-40 %. Только в случае интеркалирования ионов железа при соотношениях менее 5 ммоль/г глины значения d_{001} падает до 9,6, а интенсивность до 4-11%, что свидетельствует о разрушении первоначальной структуры при термической обработке глин. Схожие результаты также получены для бентонитовых глин Навбахорского месторождения, что доказывает схожесть процессов интеркалирования для однотипных слоистых алюмосиликатов.

Термическая обработка образцов, вероятно, вызывает преобразование столбиков оксигидратов железа в более крупные и упорядоченные кластеры, путем дегидроксилирования. Вероятно, интеркалирование исходного монтмориллонита по первому способу способствует образованию олигомерных полиоксокаатионов металла, которые при некоторых температурных условиях образуют кластеры не обычной столбчатой структуры, а более сложные. Образование более сложной структуры ответственно за сохранение значений межплоскостного расстояния между слоями интеркалированных монтмориллонитов.

Интеркалирование глин способствует увеличению адсорбции паров воды при низких значениях относительного давления, что свидетельствует об образовании новых микропор. Изотерма адсорбции паров воды на образце 10-Fe-КР-1 (100°C) имеет вид гистерезиса, показывающий протекание необратимой капиллярной конденсации. Максимальное количество адсорбированной воды составляет для 10-Fe-КР-1 и 10-Fe-НЩБ-1: 7,35 и 7,65 моль/кг. По изотермам адсорбции паров воды на образцах 5-Fe-КР-1 и 2-Fe-КР-1 и по гистерезису петли можно заключить, что протекает необратимая полимолекулярная адсорбция на неоднородной поверхности адсорбентов. Петля гистерезиса на изотерме десорбции для образца 10-Fe-КР-2 смыкается при относительном давлении 0,19, что показывает наличие микропор. Максимальное количество адсорбата на поверхности адсорбентов 10-Fe-КР-2; 5-Fe-КР-2 и 2-Fe-КР-2 составляет: 7,35; 4,218 и 3,42 моль/кг, что меньше по сравнению с значениями образцов, синтезированных по первому способу.

Безоговорочно, по количеству адсорбции гидрофобного бензола все изучаемы объекты имеют сравнительно низкие значения. Однако видно, что изотерма адсорбции паров бензола на интеркалированных образцах в области более низких $P/P_0=0,4$ имеет сравнительно выпуклое строение и находится выше изотермы адсорбции исходного образца КР, что доказывает увеличение микропор в результате внедрения поликатионов Fe^{3+} .

Как оказалось, пилларирование образцов наоборот способствует увеличению адсорбционной активности по отношению к гидрофобному агенту. Так, для образцов 10-Fe-КР-1 и 10-Fe-КР-2 эти показатели имеют самые высшие значения и составляют 1,205 и 1,123 моль/кг, а для их прокаленных при $200^\circ C$ форм количество адсорбции повысилось на 16,8 и 12,1 %, соответственно. Дальнейшее повышение температуры обработки способствует увеличению значений данных показателей еще на 2-3 %. Вероятно, улучшение адсорбционных характеристик прокаленных интеркалированных глин связано с уменьшением гидроксильных групп, препятствующих к физической адсорбции молекул бензола в доступных по размерам порах, а также образованию комплексов с атомами железа в составе пилларов из оксидов. Однако, прокаленные адсорбенты, полученные вторым способом при схожих соотношениях исходных материалов, не демонстрируют заметных улучшений адсорбционных показателей. Наоборот, для образца 2-Fe-КР-2 наблюдается снижение адсорбции бензола при увеличении температуры прокаливания более $300^\circ C$, что свидетельствует об отсутствии пор с соответствующими характеристиками и необходимого атома железа для образования соединений в составе пиллар глин.

На микрофотографиях интеркалированных образцов глин видны агломератных частиц размерами не более 30-40 мкм, в то время как для исходного образца размеры этих частиц превышают 50 мкм.

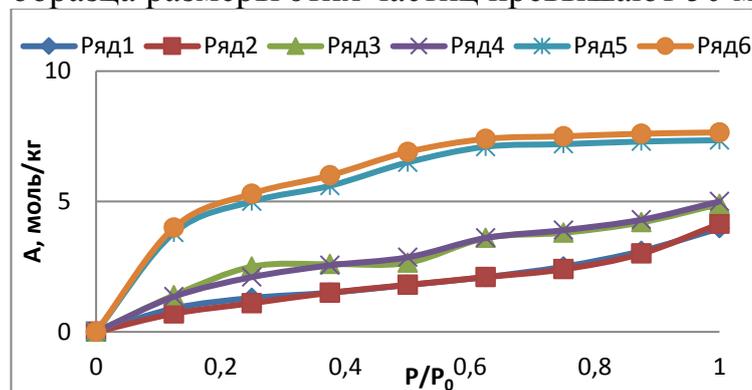


Рис. 11. Изотермы адсорбции паров бензола на: 1) КР; 2) НЩБ; 3) 5-Fe-КР-1; 4) 5-Fe-НЩБ-1; 5) 10-Fe-КР-1; 6) 10-Fe-НЩБ-1.

Были синтезированы образцы медьсодержащей пилларированной глины, синтез которых отличался только типом гидролизующего агента, использованного при приготовлении пилларирующего раствора. Как показал рентгеноструктурный анализ, межплоскостное расстояние образца 10-Fe/Cu-КР и 10-Fe/Cu-НЩБ (NaOH) составляет 1,58 и 1,62 нм, соответственно, которые превышают значения расстояния образцов, полученных на основе полиоксокатионов железа.

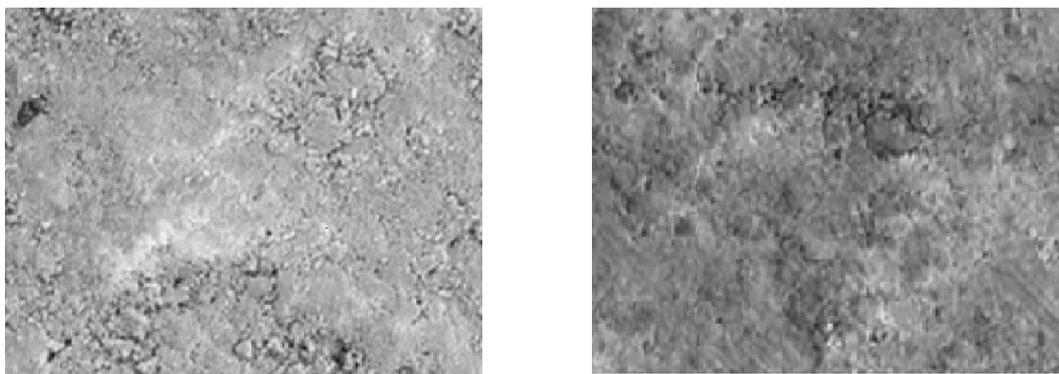


Рис. 12. Электронно-микроскопические снимки образца 5-Fe-KP-1: 1) без прокаливания; 2) после прокаливания при 500°C.

Использование для приготовления пилларирующего раствора Na_2CO_3 привело к снижению значений $S_{\text{уд}}$ и V_s у модифицированных образцов глин по сравнению с другими интеркалированными системами, при этом объем микропор у данных образцов увеличился по сравнению с соответствующими исходными глинами. Вероятно, при осуществлении гидролиза с Na_2CO_3 кроме гидроксокомплексов в растворе образуются и гидрокарбонаты, которые в меньшей степени обладают пилларирующими способностями. В результате этого, объем микропор у модифицированных образцов в системе с карбонатом несколько ниже по сравнению с образцами, полученных на основе гидролизующих агентов как аммиак и гидроксид натрия (табл. 2).

При использовании NaOH , в качестве гидролизующего агента, увеличение соотношения $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$ от 1 до 2 при приготовлении пилларирующего раствора привело к росту $S_{\text{уд}}$ на 40-45 %, вероятно за счет роста объема микропор в 1,5-2 раза. Такое резкое изменение объема мезопор при этом не происходило. Схожие результаты получены также в случае использования NH_4OH .

Из данных табл. 2 следует, увеличение соотношения $\text{OH}^-/\text{Me}^{n+}$ до 2 приводит к образованию крупных гетероядерных гидроксокомплексов железа и меди, что доказывается увеличением общего объема микропор и соответственно, улучшением текстурных параметров материалов в виде увеличения общей адсорбционной емкости. При использовании аммиачного раствора, в качестве гидролизующего агента, образец с наибольшим объемом микропор можно получить, применяя растворы с значением соотношения $\text{OH}^-/\text{Me}^{n+}$ равным 2 на стадии приготовления пилларирующего раствора. В случае применения раствора NaOH в качестве гидролизующего агента, по-видимому, в условиях эксперимента образующиеся гидроксокомплексы неустойчивы в растворе, так как уже при соотношении $\text{OH}^-/\text{Me}^{n+}=2,3$ наблюдается образование частиц твердой фазы с выпадением гелеобразного осадка. При этом лишь часть полигидроксокатионов остаются в растворе и участвуют в ионном обмене с катионами глины, а гелеобразные частицы твердой фазы адсорбируются на внешних поверхностях частиц глины и затрудняют ионный обмен. Следует отметить, что в этом случае имеет место, существенное развитие объема мезопор, как наблюдалось у образца № 4.

Таблица 2.
Текстурные характеристики 10-Fe/Cu-KP-1 в зависимости от соотношения $\text{OH}^-/\text{Me}^{n+}$
(концентрация OH^- в растворе 0,2 М, температура прокаливания 500°C)

Образец №	ОН:Ме ⁿ⁺	S _{уд} , м ² /г	V _а , см ³ /г	V _б , см ³ /г
Гидролизующий агент NaOH				
1	1	86	0,04	0,021
2	1,5	101	0,06	0,028
3	2	139	0,08	0,027
4	2,5	102	0,06	0,040
Гидролизующий агент NH ₄ OH				
1	1	92	0,05	0,020
2	1,5	112	0,07	0,028
3	2	148	0,10	0,024
4	2,5	132	0,09	0,031

Были исследованы процессы интеркалирования как исходных измельчённых вермикулитов, так и их термообработанных форм. В результате установлены оптимальные условия подготовки пиллар вермикулитов, которые состоят из следующих стадий: очищенные образцы V выщелачиваются 10 мл 0,8 М раствором соляной кислоты на грамм V, при постоянном перемешивании при 90°C в течение 2 ч; твердая фаза отделяется способом декантации, промывается и подвергается сушке (B1). Затем часть полученного B1 подвергается термообработке при температуре 600°C (B2). Образец B2 обрабатывается 0,5 М раствором NaCl при массовых соотношениях 1:10 соответственно при 95°C и постоянном перемешивании для протекания полного ионного обмена. На-обменные вермикулиты (B3) повторно рассеиваются в дистиллированной воде (2-4 мас. %) и в полученные суспензии медленно по каплям добавляются пилларирующие растворы, содержащие Fe³⁺ и Fe³⁺/Cu²⁺ при перемешивании и при температуре 80°C в течение 4 ч (B4). Оптимальная температура формирования полигидроксикомплекса установлена в результате анализа рентгенограмм интеркалированных вермикулитов. Изучено влияние хранения суспензий на степень внедрения катионов в межслоевое пространство. Количество внедренных ионов Fe³⁺ установлено определением их количеств до и после процесса интеркалирования.

Как выяснилось, V демонстрирует несколько отражений при 6,03°, 7,1° и 7,33°, что указывает на существование различных промежуточных гидратированных катионов, таких как Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺ и др. На дифрактограммах B1 проявляется интенсивное отражение при 7,51°, соответствующее H-форме вермикулита, что показывает замещение промежуточных гидратированных катионов. Термическая обработка привела к смещению первого базального отражения в сторону больших углов и B2 проявляет один интенсивный пик (8,83°) без дополнительных сопутствующих. Такой интенсивный пик характерен также для образца B3, только, наблюдается смещение пика (7,26°) за счет внедрения ионов Na⁺. Данное интенсивное отражение указывает на преобразование вермикулита в Na-форму не только по краям кристаллов, но и в промежуточном слое.

Дифрактограммы B4-Fe и B4-Fe/Cu демонстрируют интенсивные отражения при 4,83 и 4,98°, соответственно. Следовательно, межслойное расстояние данных образцов увеличивается до значений 17,8 и 18,1 Å, что доказывает синтез

крупных полиоксокатионов и успешное интеркалирование их в межслойные пакеты вермикулитов. Однако, процесс интеркалирования исходного V не показал отличительно высоких результатов, за счет низких значений выхода, что сказывается на их текстурных и адсорбционных характеристиках.

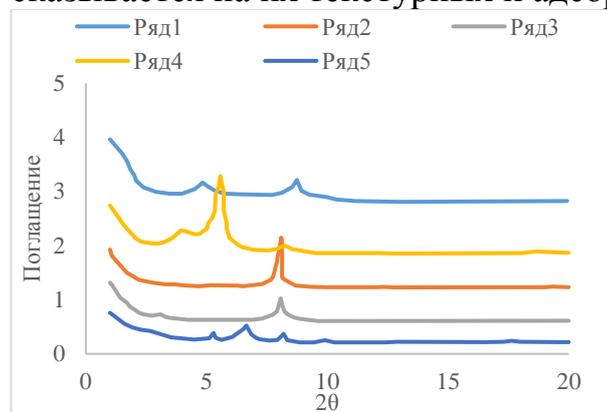


Рис. 13. Дифрактограммы образцов: 1)B4(500); 2)B3; 3)B1; 4)B4; 5)V.

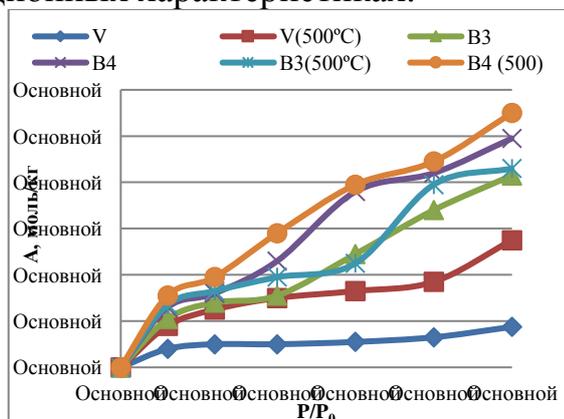


Рис. 14. Изотермы адсорбции паров бензола на образцах вермикулита.

Как оказалось, термообработка незначительно уменьшает межплоскостное расстояние интеркалированных вермикулитов (B4), в то время как для других образцов (V, B1-B3) наблюдаются заметные снижения.

Почти все изотермы адсорбции на исходном и модифицированных вермикулитах имеют ступенчатый характер. Удельная площадь поверхности, рассчитанная по изотермам адсорбции бензола на образцах B3 и B4 составляет 42,46 и 63,33 м²/г, соответственно. Следует отметить, кислотная обработка и последующая модификация с натрий содержащим модификатором привела к увеличению адсорбционной емкости по отношению как к неполярному, так и полярному адсорбатам. Однако, данные образцы не отличаются термической устойчивостью и при нагревании обнаружено уменьшение площади активной поверхности по сравнению с начальным образцом V, все другие имеют значительное увеличение удельных площадей поверхности и общий объем микропор. Интеркалирование привело к уменьшению размеров пор от 94,38 до 18,52 нм, рассчитанных по изотермам адсорбции бензола. Вместе с тем можно утверждать, что термическая стабильность пористой структуры зависит от условий модифицирования, т.е. интеркалирование намного увеличивает устойчивость, о чём свидетельствует меньшие изменения значений радиуса пор и удельной поверхности.

Интеркалирование образца ОК проводилось с использованием зольного метода. Исследованы влияния условий процессов диспергирования, продолжительности формирования полиоксокатионов, термической обработки и др. факторов на структурные показатели интеркалированных каолинов.

Таблица 3.

Текстурные характеристики модифицированных каолинов

Образец	Температура прокаливания, °С	A_{∞} , моль/кг	S , м ² /г	ΣV_a , см ³ /г	ΣV_b , см ³ /г	ΣV_o	R, нм
По адсорбции паров бензола							
Fe-ОК	-	0,721	46,74	0,04	0,128	0,168	8,50
	500	0,598	38,87	0,02	0,147	0,168	8,66

Fe/Cu-OK	-	1,121	72,86	0,05	0,116	0,168	6,62
	500	0,700	45,49	0,04	0,130	0,168	7,40
По адсорбции паров воды							
Fe-OK	-	0,295	71,00	0,071	0,575	0,646	18,02
	500	0,381	91,79	0,078	0,568	0,646	14,08
Fe/Cu-OK	-	0,387	93,27	0,086	0,560	0,646	13,85
	500	0,511	122,93	0,097	0,549	0,646	10,51

Все подготовленные образцы характеризовались с помощью спектрофотометрического и рентгенографического анализов. Выяснилось, что увеличение концентрации интеркалирующего иона в растворе до 2 ммоль на грамм ОК способствует поддержанию стабильных выходов интеркаляции: 80 и 85% для Fe^{3+} и Fe^{3+}/Cu^{2+} , соответственно, а дальнейшее повышение количеств полигидроксокаатионов приводит к снижению выхода процесса, что свидетельствует об установлении обменного равновесия в системе каолин:полиоксокаатион. Эмпирически установлено, что интеркаляционное количество ионов составляет по отношению к массе ОК 8,96 и 9,56 % для Fe^{3+} и Fe^{3+}/Cu^{2+} , соответственно.

Адсорбция паров воды на модифицированных образцах ОК характеризуется изотермами, отличных от исходных, а также типичных для мезопористых материалов. Сорбционная способность по парам воды составляет соответственно 3,3 и 3,55 ммоль/г для образцов Fe-OK и Fe/Cu-OK.

Как показывают результаты исследований адсорбционных характеристик по отношению к гидрофобному бензолу, интеркалирование привело к увеличению гидрофобности поверхности ОК. Как и в случае исходного ОК термическая обработка увеличивает гидрофобность материала, за счет чего адсорбционные характеристики повышаются примерно на 28 и 32 % для образцов Fe-OK и Fe/Cu-OK, соответственно. За увеличение адсорбционных характеристик ответственна не только природа поверхности материала, но также увеличение общего объема микропор.

В четвертой главе диссертации «Адсорбционная активность интеркалированных алюмосиликатов» приводятся данные исследования адсорбционных характеристик Fe интеркалированных алюмосиликатов по отношению к неорганическим адсорбатам, красителям, термодинамика процессов адсорбции красителей на исследуемых сорбентах.

Сорбционные способности по катионам Cu^{2+} как исходных, так и пилларированных ($500^{\circ}C$) образцов практически одинаковые. Адсорбция данного катиона на пиллар монтмориллонитах протекала полностью при значениях концентраций, намного отделенных от насыщения. Однако, адсорбционная активность как для образца ОК, так и для его пиллар формы характеризуется низкими коэффициентами и достигает только 25-27 мг/г. Вместе с тем пилларирование привело к увеличению термической устойчивости и сохранению значения адсорбционной емкости, что не наблюдается у исходного ОК. Вероятно, увеличение адсорбционной способности Fe-OK по сравнению с его предшественником связано не только внедрением полиоксокаатионов и увеличением межплоскостных расстояний, но и большим диспергированием в процессе приготовления суспензии ОК (температурное и др. механические

влияния). Образование новых поверхностей и активных центров в них, разрыв химических связей в тетраэдрической и октаэдрической структурах элементарной матрицы привели к появлению на боковых гранях гидроксильных групп, в которых водород может вступать в обменные реакции с катионами металлов.

Как показали результаты, сорбционная способность интеркалированных материалов по отношению к анионам намного выше по сравнению с исходными образцами, что обусловлено увеличением количеств анионообменных центров. Анионообменная емкость пиллар глинов по фосфатам практически в 3 раза выше по сравнению соответствующими исходными образцами и уменьшается в ряду: 10-Fe/Cu-КР-1 > 10-Fe-КР-1 > 10-Fe/Cu-НЩБ-1 > 10-Fe-НЩБ-1 > В4-Fe/Cu > В4-Fe > Fe-ОК, который соответствует изменению общей удельной поверхности данных сорбентов и количеству доступных микропор.

Установлено, что для эффективной адсорбции каждого иона существуют свои значения рН, при которых поверхность адсорбентов за счет амфотерных характеристик активных центров меняют свои заряды. Однако, сверх увеличения H^+ или OH^- ионов в системе приводит к разрушению структуры интеркалированных адсорбентов, за счет протекания побочных химических реакций. Следовательно, рабочий интервал значений рН среды составляет от 2 до 11 вне зависимости от природы интеркалируемого катиона.

Кинетические зависимости сорбции красителей МГ и КК на интеркалированных алюмосиликатах проанализированы с помощью кинетических моделей псевдо I и II порядка. На основании более высокого значения коэффициента корреляции данные кинетические зависимости можно отнести к уравнениям псевдо II порядка, следовательно, скорость адсорбции МГ определяется не только скоростью диффузионных процессов, но и скоростью химического взаимодействия между частицами адсорбата и адсорбента.

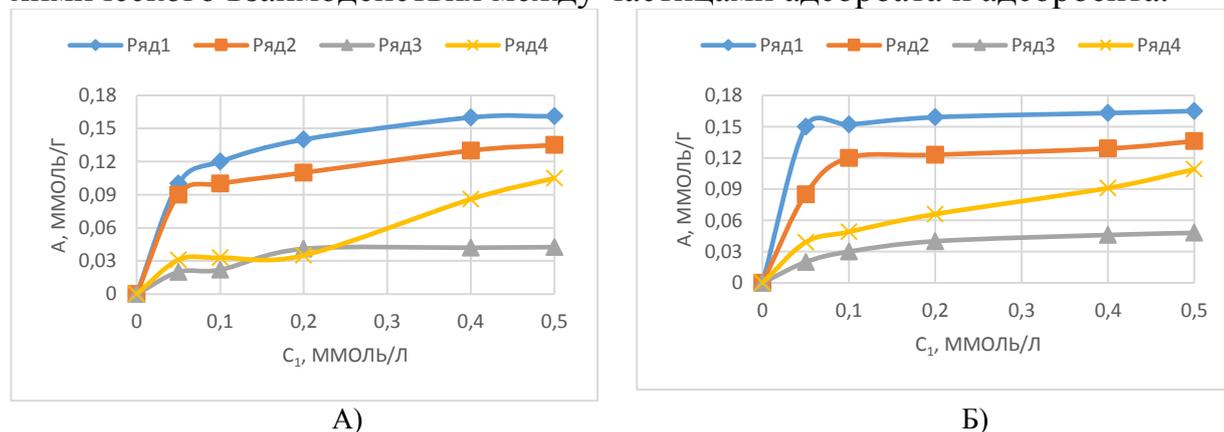


Рис. 14. Изотермы адсорбции КК на прокаленных (500°C) адсорбентах при 20°C и рН=7, доза адсорбента 1г/л: А): 1) Fe-пиллары; Б) Cu-пиллары; 1) КР; 2) НЩБ; 3) ОК; 4) В4.

Как предполагалось, интеркалирование не привело к уменьшению сорбционных характеристик всех образцов, что свидетельствует о протекании адсорбции за счет образования химических связей между отрицательно заряженной поверхностью алюмосиликатов и катионами МГ. Прокаливание данных адсорбентов значительно снижает адсорбцию МГ на них, естественно, в данном процессе уменьшаются количества отрицательно заряженных активных центров и общего объема доступных пор. Адсорбция МГ на природных

алюмосиликатах, прокаленных при 500°C происходит на внешней базальной поверхности и размещается в мезопорах – пустотах между контактирующими частицами. По результатам исследований текстурных характеристик известно, что КР и НЩБ обладают незначительным объемом микропор, в то время как у природного вермикулита и образца ОК они совсем отсутствуют. Как оказалось, адсорбционная емкость по МГ прекрасно согласуются с величиной КОЕ. Экспериментальные результаты показали, что сорбционная способность интеркалированных алюмосиликатов по анионному красителю намного превышают ранее полученные данные на основе их природных предшественников.

Величина адсорбции КК на прокаленных 10-Fe-КР-1; 10-Fe-НЩБ-1 и Fe-ОК в 2; 2,04 и 1,45, а адсорбционная емкость В4-Fe в 4 раза выше, чем у природных форм. Адсорбционная емкость по КК уменьшается в ряду: 10-Fe-КР-1 > 10-Fe-НЩБ-1 > В4-Fe > Fe-ОК, который соответствует скорее количеству анионообменных центров, а не изменению общей удельной поверхности данных пиллар адсорбентов.

В пятой главе диссертации **«Каталитические активности Fe- и Fe/Cu интеркалированных систем и возможности их промышленного применения»** приводятся результаты исследования каталитической активности интеркалированных алюмосиликатов в процессе окислительной деструкции органических веществ в системе фото-Фентона, т.к. фенол и его гомологи, красители, нефтепродукты и масложировые вещества.

Для установления возможности сорбции фенолов на интеркалированных материалах, получена изотерма сорбции, показанная на рис. 15. Оказалось, что величина адсорбционной емкости интеркалированных алюмосиликатов по фенолу превышает таковые значения по анионному красителю КК. Вероятно, что связано с меньшими размерами молекул фенола и большей его активностью по отношению к поверхности адсорбентов. Адсорбционная емкость уменьшается в следующем порядке: 10-Fe-КР-1 > 10-Fe-НЩБ-1 > В4-Fe > Fe-ОК и составляет: 0,221; 0,199; 0,187 и 0,0,123, соответственно. Количества предельной адсорбции Fe и Fe/Cu интеркалированных алюмосиликатов различаются незначительно, что свидетельствует о схожей активности по фенолам.

Применение ультрафиолетового излучения даже прямого солнечного освещения сокращает время полной конверсии фенола. Активность Fe/Cu-пилларов выше, чем их Fe-формы, в начале реакции, но время полного окисления фенола для этих каталитических систем имеет близкие значения.

Оказалось, что стабильность систем, полученных введением полиядерных смешанных катионов Fe/Cu больше, чем систем с монокатионами. Вымывание ионов Me^{n+} в ходе реакции окисления фенола и его гомологов для первого использования интеркалированных монтмориллонитов и каолина меньше 0,23%, в то время как для образца В4-Fe и В4-Fe/Cu оно равно 2,1 и 1,9%, соответственно. Вероятно, что связано с неустойчивостью пиллар вермикулитов в результате раздвижения слоев за счет низкой энергии связей между интеркалированным катионом и отрицательно заряженной поверхностью вермикулита.

При повторных использованиях образцов (более 10 раз) 10-Fe-КР-1 и 10-Fe-НЩБ-1 потеря Fe^{3+} не превышает 5 ± 1 %, в то время как для образцов 10-Fe/Cu-КР-1 и 10-Fe/Cu-НЩБ-1 потери составляют не более 3%. Прежде всего различия в устойчивостях интеркалированных монтмориллонитов следствие устойчивости самых катионов и способности их растворяться в водной среде. Каталитическая активность образцов В4-Fe и В4-Fe/Cu уменьшается при повторном использовании, а Fe/Cu-ОК не теряет активность при использовании повторно без регенерации в течение 2 циклов (20 часов).

В реакциях окисления фенола образец 10-Fe-КР-1 активнее, чем 10-Fe-НЩБ-1, а ведь количество ионов Fe^{3+} в нем меньше. Вероятно, более высокая активность первого можно объяснить высокой дисперсностью частиц железа в нем. Ранее было показано, что активность и стабильность Fe-интеркалированных глин в значительной степени зависят от состояния железа в них.

Механизм процесса окисления установлен по данным ВЭЖХ и спектрального анализа: процесс протекает через образование промежуточных продуктов (гидрохинон, п-бензохинон, соответствующие карбоновые кислоты с меньшим числом атомов), которые подвергаются дальнейшему полному окислению до CO_2 и H_2O (рис. 17).

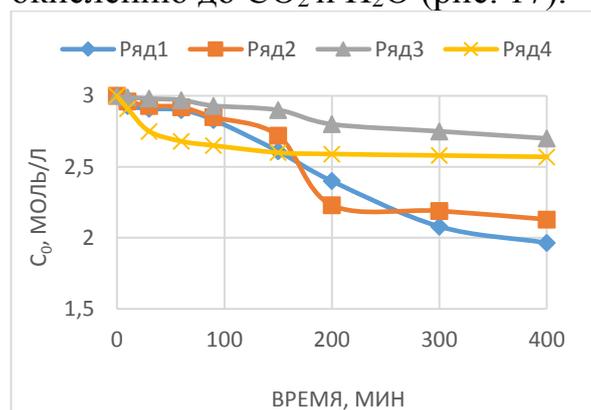


Рис. 15. Кинетика адсорбции фенола на:
 1) 10-Fe-КР-1; 2) 10-Fe-НЩБ-1; 3) Fe-ОК; 4) В4-Fe. Условия процесса: $25 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, расход адсорбента 2 г/л.

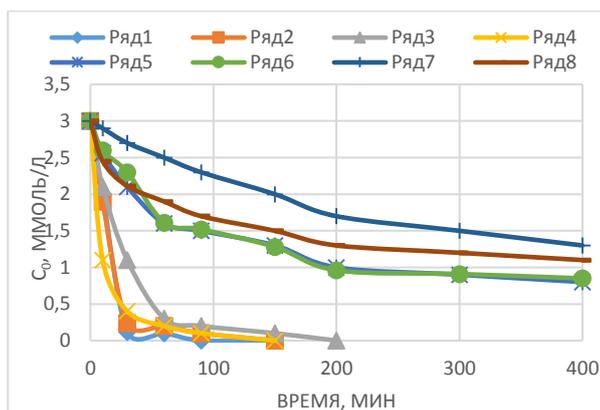


Рис. 16. Кинетика окислительной деструкции фенола в системе: 1) 10-Fe-КР-1; 2) 10-Fe-НЩБ-1; 3) Fe-ОК; 4) В4-Fe + H_2O_2 + УФ и в системе: 5) 10-Fe-КР-1; 6) 10-Fe-НЩБ-1; 7) Fe-ОК; 8) В4-Fe + H_2O_2 . Условия реакции: $25 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, расход катализатора 1 г/л.

Полученные экспериментальные данные и их анализ позволяют заключить, что окисление фенола пероксидом водорода в присутствии Fe-, Fe/Cu пилларов протекает по двум различным способам в основном по радикально-цепному механизму.

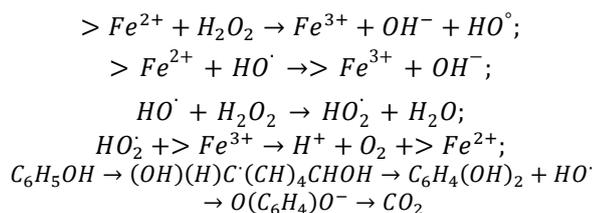
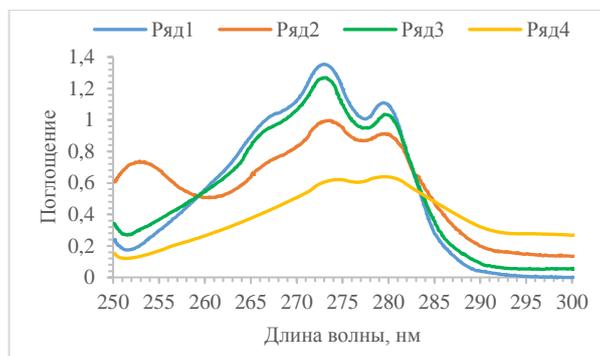


Рис. 17. Сканер длин волн фенола в окислительной системе (10-Fe-KP-1) после контакта через: 1) 1; 2) 5; 3) 10; 4) 25 минут взаимодействия (сверху вниз).

Следовательно, применение системы фото-Фентона для удаления остатков фенола и его производных имеет свои преимущества в виде высоких выходов процесса, за счет адсорбции как адсорбатов, так и молекул пероксида водорода, а также протекания окислительных процессов в которых участвуют активные ионы Fe^{3+} и OH^- . Таким образом, гетерогенный процесс фото-Фентона является не только более эффективным, но экологичным и экономичным, так как реакция интенсифицируется солнечным светом.

Вместе с этим в данной главе приводятся результаты исследования каталитической активности материалов в процессе окисления красителей, данные о выпуске опытно-промышленных партии интеркалированных алюмосиликатов и об очистке сточных вод, содержащих красящие, масложировые вещества и нефтепродукты. Скорость и выход процесса окислительной деструкции вышеотмеченных веществ зависят от количеств активного иона в составе пиллар глин. На скорость катализа и степень осветления влияет также температура процесса. Установлено различие между гетерогенным и гомогенным катализом. Несмотря на большие скорости превращения красителей в гомогенном процессе, гетерогенный катализ имеет свои преимущества в виде многократного циклического применения в данном процессе, тогда как гомогенный катализатор циклически не применяется для удаления красителей и др. за счет их растворимости их в водной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены оптимальные условия получения интеркалированных материалов на основе изучаемых образцов и полиоксокатионов Fe. Высокие выходы процесса достигаются: для бентонитовых глин при использовании сухого метода при температуре $50^\circ C$, и соотношении $Me^{n+}/глина=10$ ммоль/г, в то время как для каолина следует применить метод золь-гель при температуре и расходе катиона, соответственно $50-60^\circ C$ и $1,8-2$ ммоль/г. При проведении процесса интеркалирования вермикулита при $80^\circ C$, расходах пилларирующего агента $7-8$ ммоль/г достигаются $83-87\%$ выходы данного процесса.

2. Установлено, что введение в состав пилларирующего катиона ионов Cu^{2+} увеличивает его устойчивость. На основании обработки полученных экспериментальных данных процессы синтеза поликатионов следует проводить

при значениях $pH=2-2,2$, при участии гидролизующих агентов $NaOH$ и NH_4OH для поликатионов Fe^{3+} и $Fe^{3+}+Cu^{2+}$, соответственно.

3. Установлен механизм адсорбции ионов металлов на основе адсорбционных активностей по Cu^{2+} и Ni^{2+} , согласно которому весь процесс адсорбции протекает за счет комплексообразования катионов поливалентных металлов, т.к. образованные после пилларирования металлооксидные столбики не участвуют в ионном обмене.

4. Изучена кинетика процесса адсорбции катионов и анионов на изучаемых объектах и для насыщения поверхности Fe интеркалированных бентонитов и каолина фосфат ионами затрачивается примерно 3,5 часа, в то время как для Fe/Cu пиллар глин адсорбционное равновесие наступает примерно через 1 час после взаимодействия. Адсорбция на поверхности пиллар вермикулита вне зависимости от природы интеркалированного катиона продолжается более 24 часов.

5. Установлено, что модифицирование приводит к увеличению адсорбционной ёмкости по анионному красителю в 2,2-2,5; 1,5 и 4 раза, соответственно для пиллар бентонитов, каолина и вермикулита по сравнению с исходными образцами. Однако, прокаливание при высоких температурах несколько снижает адсорбционную ёмкость по крупным анионам красителя, в то время как для неорганических анионов: PO_4^{3-} и CN^- данный показатель по-прежнему остаётся высоким в более 3 раза.

6. Установлена взаимосвязь между строением, активностью и стабильностью катализаторов процесса гетерогенного фото-Фентона при окислении фенола и изучаемых красителей. Установлено, что Fe - и Fe/Cu -алюмосиликаты являются активными катализаторами окисления фенола пероксидом водорода в водных растворах и приводят к его полной конверсии при контакте данной системы в течение 25-30 мин и расходах интеркалированных алюмосиликатов 2-5 г/л.

7. Анализ процессов адсорбции красителей на интеркалированных алюмосиликатах с термодинамической точки зрения установил химическую природу данного процесса. Установлена зависимость скорости и выхода процессов окислительной деструкции фенола, красителей от количеств активного иона в составе пиллар глин и степени их вымывания. При повторных использованиях образцов вымывание активного компонента из Fe -пиллар бентонитов не превышает значения $5\pm 1\%$, в то время как для образцов Fe/Cu -пиллар бентонитов составляет не более 3%, что связано с устойчивостью самых катионов и способности их растворяться в водной среде. Каталитическая активность образцов $B4-Fe$ и $B4-Fe/Cu$ уменьшается при повторном использовании, а $Fe/Cu-OK$ не теряет активность при использовании повторно без регенерации в течение 2 циклов.

8. На скорость катализа и степени осветления влияет также температура процесса и увеличение температуры от 20 до $55^\circ C$ приводит к сокращению времени очистки в более чем 3 раза для всех пиллар материалов.

9. Разработаны Fe и Fe/Cu -содержащие адсорбенты и катализаторы на основе природных алюмосиликатов и технология адсорбционного

обезвреживания сточных вод от нефтепродуктов, масложировых веществ и адсорбционно-каталитической очистки от красителей. Степень очистки составляет 94,5-98,9 %. Средний степень очистки отвечает требованиям предприятий текстильной и нефтегазовой промышленности для мытья оборудования, что дает возможность многократного использования очищенной сточной воды в производственных циклах.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.02.30.12.2019.K/T.35.01 AT INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC
CHEMISTRY**

**KARAKALPAK SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF NATURAL
SCIENCES**

ABDIKAMALOVA AZIZA BAKHTIYAROVNA

**SYNTHESIS AND COLLOIDAL-CHEMICAL PROPERTIES OF
INTERCALATED SYSTEMS BASED ON METAL POLYOXOCATIONS AND
ALUMINOSILICATES**

02.00.11 – Colloid and membrane chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT FOR THE DOCTOR (DSc)
CHEMICAL SCIENCES**

Ташкент – 2021

Doctoral thesis theme has been registered under number B2020.4.DSc/K196 at the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan.

Doctoral dissertation has been carried out at the Karakalpak Scientific Research Institute of Natural Sciences.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian and English (resume)) is placed on web-page to address www.tcti.uz and Information-educational portal of «ZiyoNet» to the address www.ziyo.net/uz.

Scientific consultant:	Eshmetov Izzat Dusimbatovich doctor of technical science, professor
Official opponents:	Axmedov Ulug karimovich doctor of chemical sciences, professor Yunusov Miraxmat Pulatovich doctor of technical science, professor Sidikov Abduljalol Sidikovich doctor of chemical science, professor
Leading organization:	National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek

The defense will take place «25» Avgust 2021 at 10⁰⁰ o'clock at the meeting of on-time scientific Council No.DSc.02/30.12.2019.K/T.35.01 at General and Inorganic Chemistry Institute (Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek district, Mirzo Ulug'bek street, 77-a. Tel.: (+99 871) 262-56-60, fax: (+99 871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Information Resourse Centre of the General and Inorganic Chemistry, (is registered under № 6). Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek street, 77-a. Tel./fax: (+99871) 262-56-60, (+99871) 262-79-90).

Abstract of dissertation sent out on «11» July 2021 y.
(mailing report №6 from «11» July 2020 y.)



B.S. Zakirov
Chairman of the on-time scientific Council
awarding scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

D.S. Salikhanova
Scientific secretary of the on-time scientific
Council awarding scientific degrees,
doctor of technical sciences, professor

Sh.S. Namazov
Deputy Chairman of the Scientific Seminar at
scientific council for the award of a scientist
degree, academician

INTRODUCTION (abstract of DSc dissertation)

The aim of the research work: to synthesize intercalated systems based on polyoxocations of metals and aluminosilicates and to establishment their colloidal-chemical characteristics.

The object of the research work: The objects of research are montmorillonite clays of the Krantau and Navbakhor deposits, commercial kaolin, vermiculite of the Tebinbulak deposit, polyoxocations Fe^{3+} and $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, samples of synthesized adsorbents and catalysts for wastewater treatment.

The scientific novelty of the dissertation research consists is as follows:

developed methods for producing intercalated systems based on aluminosilicates and Fe polyoxocations, as well as mixed Fe/Cu cations;

The influence of the composition, structure of polyoxocations and the nature of the initial aluminosilicates on the textural and physicochemical characteristics of intercalated systems, as well as a direct dependence of the yield of the intercalation process on the cation-exchange capacity of aluminosilicates was established;

The possibility of increasing the anion-exchange capacity of aluminosilicates during the intercalation of natural enriched aluminosilicates with Fe polyoxocations was established, the dependence of the decrease in the adsorption capacity for PO_4^{3-} on the change in the total specific surface area of these sorbents and the number of available micropores, which corresponds to the series: Fe-KR-1 > 10-Fe/Cu-NAB-1 > 10-Fe-NAB-1 > B4-Fe/Cu > B4-Fe > Fe-EK;

it was found that a decrease in the interplanar distance of bentonites from 15,1-15,4 to 13,5-14,0 Å during heat treatment (400-500°C) of intercalated aluminosilicates leads to a decrease in their adsorption activities with respect to water and benzene vapors;

The kinetic regularities and mechanisms of the catalytic action of Fe-, Fe/Cu-intercalated systems in the oxidation of organic compounds with hydrogen peroxide in an aqueous medium have been established;

the dependence of the activity and stability of intercalated aluminosilicates on their composition, conditions of synthesis and pilling was revealed;

the efficiency of Fe and Fe/Cu-pillar clay in the process of catalytic oxidation of azo dyes, phenol and its homologues, as well as petroleum products in the heterogeneous Photo-Fenton system was determined, and it was established that the duration of the process was reduced by up to 10 times when using UV irradiation and an oxidizing agent in the system.

Implementation of the research results. Based on scientific results obtained in the course of studying the processes of intercalation of polyoxocations into the interlayer space of aluminosilicates in order to obtain highly porous materials:

methods for purifying wastewater from metal ions, oil products and fat-and-oil substances using intercalated aluminosilicates is included in the list of promising developments for implementation in practice at “Karakalpak suu taminat” LLC (Reference of the Committee on Environmental Protection and Ecology of the Republic of Karakalpakstan No. 02/18-1394 of June 16, 2021). As a result, on the basis of aluminosilicate adsorbents, it is possible to purify sewage network waters from metal ions and fat and oil substances by more than 90%;

the technology of 2-stage wastewater treatment from dyes using intercalated aluminosilicates is included in the list of promising developments for implementation in practice at “BOSTON MEGA TEXTIL” LLC (Reference of the Committee on Environmental Protection and Ecology of the Republic of Karakalpakstan No. 02/18-1394 of June 16, 2021). As a result, more than 95% of dyes are removed from wastewater in this industry with repeated use of adsorbents and catalysts;

the mechanism and kinetic characteristics of the adsorption of petroleum products, cationic and anionic dyes on highly porous adsorbents is used in the comparative analysis of adsorption of adsorbates in the applied project PZ-2017091327 "Development of innovative technologies for the treatment of industrial (oil and fat, etc.) wastewater using highly efficient local adsorbents" (Reference of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan No. 1779 of June 17, 2021) As a result, the methods for determining the regularities of changes in adsorption and catalytic processes in adsorbents using physicochemical analysis were improved.

The structure and volume of the dissertation. The structure of the thesis consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a bibliography and an appendix. The volume of the thesis is 197 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Абдикамалова А.Б., Калбаев А.М., Маматалиев Н.Н., Шарипова А.И., Эшметов И.Д. Коллоидно-химические аспекты создания интеркалированных систем на основе алюмосиликатов. Монография. – Т.: «НАВРУЗ», 2021. – 319 с.
2. Абдикамалова А.Б., Калбаев А.М., Артикова Г.Н. Исследование глин Крантауского месторождения // *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.* 2018. № 8 (50). (02.00.00. № 2).
3. Абдикамалова А.Б., Уташев Е.И., Эшметов И.Д. Интеркалированные системы в качестве адсорбентов // *Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн.* 2020. № 6(72). (02.00.00., № 2).
4. Ибадуллаева С.М., Жураева Ф.Н., Маматалиев Н.Н., Абдикамалова А.Б., Эшметов И.Д. Исследование структурных особенностей и поверхностных свойств некоторых бентонитовых глин Узбекистана // *Вестник Каракалпакского отделения АН РУз.* – 2021. - №1. – С. 15-21. (05.00.00., №19).
5. O.M.Seitnazarova, A.M.Kalbaev, N.N.Mamataliev, A.B.Abdikamalova, I.D.Eshmetov. Organobentonites synthesis and their sorption characteristics research *Palarch's Journal Of Archaeology Of Egypt/Egyptology.* -2020. - 17(6). – P. 14266-14279. Scopus (3, 0,114).
6. Сейтназарова О.М, Калбаев А.М, Маматалиев Н.Н, Абдикамалова А.Б. Структурные характеристики бентонита Крантауского месторождения // *Universum: технические науки.* – 2020. - № 12 (81). – С. 49-53. (02.00.00., № 1).
7. Abdikamalova A.B., Kalbaev A.M. Composition sorbents for sewage treatment based on Karakalpakstan bentonites // *Karakalpak Scientific Journal: Vol. 1 : Iss. 40, Article 2.* Pp. 21-23. (02.00.00. №16).
8. A.B.Abdikamalova, E.I.Utashev, A.M.Kalbaev, N.N.Mamataliev, D.M.Khaidarov, I.D.Eshmetov. Columnar Clays Intercalated with Iron Compounds // *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology.* – 2021. Vol. 8, Issue 3. – Pp. 16903-16910. (05.00.00., № 8).
9. Abdikamalova A.B., Mamataliev N.N., Kalbaev A.M., Eshmetov I.D., Reymov A.M. Sorption characteristics of aluminosilicates in Relation to inorganic Substances // *Science and Education in Karakalpakstan.* – 2021. - №1. – Pp. 82-87. (02.00.00. №16).
10. Абдикамалова А.Б., Калбаев А.М., Маматалиев Н., Уташев Ё.И., Эшметов И.Д. Исследование поверхностных свойств модифицированных глин // *Научный вестник Самаркандского государственного университета.* – 2021. - №1. С. 46-50.
11. E.I. Utashev, A.B. Abdikamalova, I.D. Eshmetov. Description of The Adsorption Equilibrium in The Fe⁺³ System Of Intercalated Clay And Methylene Blue // *European Journal of Molecular & Clinical Medicine,* - 2020, Volume 7, Issue 7, - Pp. 946-959. Scopus (3).

12. Уташев. Е.И., Калбаев А.М., Маматалиев Н.Н., Абдикамалова А.Б., Собирова Р.Х. Исследование процессов интеркалирования вермикулита полиоксокатионами Fe^{3+} и Cu^{2+} // *Universum: технические науки: электрон. научн. журн.* - 2021. 6(87). (02.00.00. № 1).

13. Уташев Е.И., Абдикамалова А.Б., Эшметов И.Д. Исследование адсорбционной активности Fe^{+3} интеркалированной глины по отношению к метиленовому голубому // *Узбекский химический журнал.* – 2020. - №6. – С. 8-13. (02.00.00. №6).

14. Abdikamalova A.B., Mamataliev N.N., Kalbaev A.M., Eshmetov I.D. Investigation physical, chemical and textural properties of natural aluminosilicates // *Scientific and Technical Journal of Namangan Institute of Engineering and Technology.* – 2021. Vol. 6, - Issue (1). Pp. 172-178.

15. Usmanov R.M., Abdikamalova A.B., Eshmetov I.D., Kuldasheva Sh.A., Eshmetov R.J., Sharipova A.I. Obtaining coal adsorbents based on local wood waste, research of their physico-chemical and adsorption properties // *Journal of Critical Reviews.* – 2020. Vol. 12 (7). – Pp. 128-135. Scopus (3).

II бўлим (II часть; part II)

16. Seytnazarova O.M., Mamataliev N., Abdikamalova A.B., Ikhtiyarova G.A. Adsorption activity of organobentonite based on Krantau clay // *International journal of advanced Research in Science, Engineering and Technology.* – 2020. Vol.7, Issue 12, December. – P. 16164-16167. (05.00.00., № 8).

17. Абдикамалова А.Б., Калбаев А.М. Исследование глин Крантауского, Бештюбенского и Ходжакульского месторождений // *Вопросы науки и образования.* – 2018. - №10(22). – С. 8-13.

18. Абдикамалова А.Б., Калбаев А.М. Исследование влияния режима механической активации на технологические свойства глин Каракалпакстана // *Научный журнал.* – 2018. - №6. – С. 6-9.

19. Abdikamalova A.B., Maratov N.Q., Kalbaev A.M. Bentonite clays used as the basis of drilling muds and their structure-forming abilities // *Наука, образование и культура.* – 2019. - №6(40). – С. 4-7.

20. Маратов Н.К., Калбаев А.М., Абдикамалова А.Б. Повышение сорбционных свойств композиционных адсорбентов по отношению к нефтепродуктам // *Наука, образование и культура.* – 2019. - №6(40). – С. 4-7.

21. Seytnazarova O.M., Kalbaev A.M., Mamataliev N.N., Abdikamalova A.B. Adsorption of surface-active substances on organic-intercalated bentonites under static conditions // *LXXIX international correspondence scientific and practical conference «International scientific review of the problems and prospects of modern science and education».* Boston. USA. March 21-22, 2021. – P. 5-10.

22. Калбаев А.М., Абдикамалова А.Б. Композиционные сорбенты на основе монтмориллонит содержащих глин // *Республиканская научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов «Внедрение передовых технологий – основа развития нефтегазовой промышленности Узбекистана».* 2018. 20-апрель. – Ташкент. – С. 135.

23. Маратов Н.К., Калбаев А.М., Абдикамалова А.Б. Сорбенты для комплексной очистки сточных вод на основе бентонитов Каракалпакстана // «Замонавий тадқиқотлар, инновациялар, техника ва технологияларнинг долзарб муаммолари ва ривожланиш тенденциялари» мавзусидаги илмий-техник анжуман. Жиззах. 2019. 4-5 апрель. 177-179 б.

24. Калбаев А.М., Абдикамалова А.Б. Сорбенты на основе монтмориллоновых глин Каракалпакстана // «Жедел инвестициялар ҳам социаллык раўажланыў жылы»на бағышланған «Илим ҳам тәлим-тәрбияның әхмийетли мәселелери» атамасындағы Республикалық илимий-теориялық конференция. Нөкис. 2019 ж., 5-6 апрель. 195-197 б.

25. Маратов Н.К., Калбаев А.М., Абдикамалова А.Б., Органобентониты для очистки природных и сточных вод // «Қорақалпоғистон Республикасида кимё, кимёвий технология, нефт-газ ва енгил саноат соҳалари ривожининг долзарб муаммолари» мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси. Нукус. 2019 й., 24-май. 5-7 б.

26. Калбаев А.М., Маратов Н.К., Абдикамалова А.Б. Модифицированные органобентониты для комплексной очистки природных и сточных вод // «Замонавий тадқиқотлар, инновациялар, техника ва технологияларнинг долзарб муаммолари ва ривожланиш тенденциялари» мавзусидаги илмий техник анжумани. Жиззах. 2019 й., 4-5 апрель 2019. 194-195 б.

27. Kalbaev A.M., Maratov N.Q., Abdikamalova A.B., Sharipova A.I. Clays used as the basis of drilling mud fluids and their structure-forming abilities // «Қорақалпоғистон Республикасида кимё, кимёвий технология, нефт-газ ва енгил саноат соҳалари ривожининг долзарб муаммолари» мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси. Нукус. 2019 й., 24-май. – С. 22-23.

28. Kalbaev A.M., Abdikamalova A.B. Интеркалированные системы на основе слоистых алюмосиликатов // Международная научно-практическая on-line конференция на тему: «Актуальные проблемы и инновационные технологии в области естественных наук» 20-21 ноября, 2020. – С. 507-512.

29. Калбаев А.М., Маматалиев Н.Н., Абдикамалова А.Б. Оптимизация процессов синтеза Cr-интеркалированных монтмориллонов // Акбаров Хамдам Икрамович таваллудининг 70 йиллиги ҳамда илмий фаолиятининг 45 йиллигига бағишланған «Кимёнинг долзарб муаммолари» мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. Тошкент. 2021 й., 4-5 февраль. 65-66 б.

30. Калбаев А.М., Даулетова Ж., Уташев Е.И., Абдикамалова А.Б. Fe³⁺-интеркалированные монтмориллоны // Қорақалпоғистон Республикасида хизмат кўрсатган фан арбоби, кимё фанлари доктори, профессор Қуанишбай Ўтениязовнинг 80 йиллик юбилейига бағишланған «Қорақалпоғистон Республикасида кимё ва кимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб масалалари» мавзусидаги илмий-амалий конференция материаллари тўплами. Нукус. 2021 й., 24 март. 237-238 б.

31. Kalbaev A.M., Mamataliev N.N., Abdikamalova A.B. Qrantaw kani benonit ilaylarin Cr³⁺ ionlari tiykarinda modifikatsiyalaw // Қорақалпоғистон Республикасида хизмат кўрсатган фан арбоби, кимё фанлари доктори, профессор Қуанишбай Ўтениязовнинг 80 йиллик юбилейига бағишланған «Қорақалпоғистон

Республикасида кимё ва кимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб масалалари» мавзусидаги илмий-амалий конференция материаллари тўплами. Нукус. 2021 й., 24 март. 419 б.

32. Калбаев А.М., Абдикамалова А.Б., Маматалиев Н.Н., Эшметов. И.Д. Сорбционные характеристики алюмосиликатов по отношению к ионам Ni^{2+} и Cu^{2+} // Urganch Davlat Universiteti «Mahalliy xomashyolar va ikkilamchi resurslar asosida innovatsion texnologiyalar» mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi. Urgench. 2021 y., I jild. – 232-233 б.

33. Калбаев А.М., Маматалиев Н.Н., Абдикамалова А.Б., Эшметов. И.Д. Физико-химические и текстурные исследования природных алюмосиликатов // Urganch Davlat Universiteti «Mahalliy xomashyolar va ikkilamchi resurslar asosida innovatsion texnologiyalar» mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi. Urgench. 2021 y., I jild. 234-235 б.

34. Kalbaev A.M., Mamataliev N.N., Abdikamalova A.B., Eshmetov R.J. Oqaba suvlardi neft o'nimlerinen kompleks tazalaw ushin adsorbentler jaratiw // "Қоракалпоғистон Республикасида ишлаб чиқариш саноат соҳалари ривожининг долзарб муаммолари" мавзусидаги Республика илмий-амалий анжуман материаллари тўплами. Нукус. 2021 й., 26 апрель. 201-202 б.

35. Kalbaev A.M., Mamataliev N.N., Abdikamalova A.B., Eshmetov R.J. Xrom bilan modifikatsiyalangan gillarda metilen ko'ki adsorbtsiyasi // «INNOVATIVE IDEAS, DEVELOPMENTS IN PRACTICE: problems, research and solutions» International scientific and practical online conference. 21 April 2021. Andijan. – Pp. 96-98.

36. Калбаев А.М., Уташев Е.И., Абдикамалова А.Б., Эшметов. И.Д. Крантаў бентонити тийкарында алынған адсорбентлерде бети актив бирикпелер адсорбциясы // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Наука и инновации в современных условиях Узбекистана» Часть I. г. Нукус, 20 мая 2020 г. – С. 80.

37. Калбаев А.М., Маматалиев Н.Н., Абдикамалова А.Б. Сорбционная способность алюмосиликатов по отношению фосфат ионам // Международная научно-техническая конференция «Роль современной химии и инноваций в развитии национальной экономики». Фергана 27-29 мая 2021 года. – С. 183-185.

38. Н.К.Маратов, Ё.И.Уташев, А.Б.Абдикамалова, И.Д.Эшметов. Қабатлы алюмосиликатлар тийкарында интеркалирли системаларда бояўшы бирикпелер сорбция процесслерин үйрениў // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Наука и инновации в современных условиях Узбекистана» Часть I. г. Нукус, 20 мая 2020 г. – С. 80.

39. А.Б.Абдикамалова, Ф.Н.Жураева., С.А.Ибадуллаева, А.М.Калбаев, Н.Маматалиев. Сорбционные характеристики природных алюмосиликатов по отношению к неорганическим веществам // Международный научный форум «Наука и инновации – современные концепции». 2 июля 2021 г. – С. 83-91.

40. Маратов Н.К., Айбергенов Б., Абдикамалова А.Б. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий с использованием модифицированных органобентонитов // «Илим хэм тәлим-тәрбияның әхмийетли мәселелери»

атамасындағы Республикалық илимий-теориялық конференция. Нөкіс. 2019. 5-6
апрель. – 197-199 б.

Автореферат «_____» журнали таҳририятида
таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро
мувофиқлаштирилди.

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи: 4. Адади 100. Буюртма № 35/21.

Гувоҳнома № 851684.
«Трограф» МЧЖ босмаҳонасида чоп этилган.
Босмаҳона манзили: 100011, Тошкент ш., Беруний кўчаси, 83-уй.