

**НАМАНГАН МУХАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.К/Т.66.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ЎТАШЕВ ЁЛҚИН ИШНАЗАРОВИЧ

**Al₃₀-ИНТЕРКАЛИРЛАНГАН МОНТМОРИЛЛОНИТНИ ОЛИШ ВА
УНИНГ КОЛЛОИД-КИМЁВИЙ ХУСУСИЯТЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид и мембрана кимёси

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2022

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)

Contents of the dissertation abstract of doctor of filosofy (PhD)

Ўташев Ёлқин Ишназарович

Al₃₀-интеркалирланган монтмориллонитни олиш ва унинг коллоид-кимёвий хусусиятлари 3

Уташев Ёлкин Ишназарович

Синтез Al₃₀-интеркалированного монтмориллонита и его коллоидно-химические характеристики 21

Utashev Yolqin Ishnazarovich

Obtaining Al₃₀-intercalated montmorillonite and its colloidal chemical characteristics 39

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 42

**НАМАНГАН МУХАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.К/Т.66.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ЎТАШЕВ ЁЛҚИН ИШНАЗАРОВИЧ

**Al₃₀-ИНТЕРКАЛИРЛАНГАН МОНТМОРИЛЛОНИТНИ ОЛИШ
ВА УНИНГ КОЛЛОИД-КИМЁВИЙ ХУСУСИЯТЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид и мембрана кимёси

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2022

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий Аттестация Комиссиясида В2021.4.PhD/К450 рақам билан рўйхатга олинган

Диссертация Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (www.tkti.uz) ва Ахборот таълим порталида «ZiyoNet» да (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Абдикамалова Азиза Бахтияровна
кимё фанлари доктори

Расмий оппонентлар:

Исмоилов Равшан Исроилович
кимё фанлари доктори, профессор

Раҳматқариева Фируза Гайратовна
кимё фанлари доктори

Етакчи ташкилот:

Самарқанд давлат университети

Диссертация ҳимояси Наманган муҳандислик-технология институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи PhD.03/30.12.2019.К/Т.66.02 рақамли Илмий кенгаш 2022 йил «5» февраль соат «15⁰⁰» да бўлиб ўтади. (Манзил: 160115, Наманган шаҳар, Косонсой кўчаси, 7-уй. Тел: (0569) 228-76-71, Факс: (0569) 228-76-71; e-mail: niei_info@edu.uz).

Диссертация билан Наманган муҳандислик-технология институтининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№ 77 рақами билан рўйхатга олинган. (Манзил: 160115, Наманган шаҳар, Косонсой кўчаси, 7-уй. Тел: (0569) 228-76-71, Факс: (0569) 228-76-71).

Диссертация автореферати 2022 йил «20» январда тарқатилди.
(2022 йил «20» январдаги № 2 реестр баённомаси)


О.К.Эргашев
Илмий даража берувчи
илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор
Д.Ш.Шеркўзиёв
Илмий даража берувчи
илмий кенгаш аотиби, т.ф.н., доцент
И.Д.Эшметов
Илмий даража берувчи
илмий кенгаш қошидаги
илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертациясининг аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва талабгорлиги. Бутун дунёда монтмориллонит, лапонит, кўш гидроксидлар ва бошқалар асосида кўп функционалли юқори ғовакли материаллар –интеркалирланган қатламли системалар олишга қаратилган илм-фан ва техника соҳалари жадаллик билан ривожланмоқда. Бундай материаллар термик барқарорлик, юқори солиштирма юза, микро- ва мезоғовакларнинг доимий тақсимланиши, турли табиатга эга фаол марказларнинг мавжудлиги сингари такрорланмас сирт ва физик-кимёвий хусусиятлари билан ажралиб туради. Шу билан бирга сувли, углеводородли ва газсимон муҳитларни тозалаш учун янги юқори самарадор ва қайта тикланадиган адсорбентларни олиш муҳим аҳамиятга эга ҳисобланади.

Дунёда монтмориллонит ва турли металлларнинг поликатионлари асосида янги юқори ғовакли адсорбентларни яратиш бўйича илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Бу борада, полиоксокатионлар синтез қилиш ва уларни қатламлараро бўшлиққа интеркалирлаш, синтез усуллари билан олинган адсорбентларнинг таркиби ва текстур хоссалари ўртасидаги боғлиқликни аниқлаш, адсорбентлар табиий ва саноат оқава сувларини, углеводородли муҳитларни тозалаш учун фойдаланиш имкониятларини аниқлаш, ғовакли адсорбентлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш ва қўллашга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда монтмориллонитли гиллар ва бошқа алюмосиликатлар асосидаги функционал материалларни ишлаб чиқариш технологияларини модернизация қилишга 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 қўшимча қийматли тайёр маҳсулотлар ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифати жиҳатдан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш»¹ муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада бентонитлар асосида самарадорлиги юқори бўлган, ишлаб чиқариш саноати ва атроф-муҳит муҳофазасининг замонавий талабларига жавоб берадиган адсорбентларни яратишга, тузилиши, олиш шароитлари ва уларнинг текстур хоссалари ўртасидаги боғлиқликни аниқлаш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги фармони, 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида» ги ҳамда 2018 йил 25-октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикаси кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида» ги ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологияларини ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мувофиқлиги. Мазкур

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 7 февраль 2017 йилдаги № ПҚ-4947 «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони.

тадқиқот Республикада фан ва технологиялар ривожлантиришнинг VII «Кимёвий технологиялар ва нанотехнология» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммони ўрганилганлик даражаси. Дунёда қатламли материалларнинг текстур хоссаларини яхшилаш мақсадида металл полиоксокатионларини интеркалирлаш, хусусан, адсорбентлар олишга Klopprogge 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.

Бизнинг республикамизда К.С.Ахмедов томонидан модификацияланган қатламли системалар асосида самарали адсорбентлар олиш бўйича илмий мактаб яратилган, уларнинг вакиллари: Хамраев С.С., Агзамхожаев А.А., Нарметова Г.Р., Муминов С.З., Ахмедов У.К., Абдурахимов С.А., Эшметов И.Д., Салиханова Д.С. ва бошқалар бу соҳани ривожлантиришга катта ҳисса қўшдилар.

Бу олимлар томонидан табиий ресурсларни ўрганиш, уларни модификациялаш, синтез қилиш усуллари ва коллоид-кимёвий хоссалари, олинган материалларнинг тузилиши, барқарорлиги ўртасидаги боғлиқликни ўрганиш, уларнинг органик ва ноорганик табиатли адсорбатларга нисбатан адсорбцион хусусиятларини ўрганиш бўйича илмий-тадқиқот ишларини олиб боришган.

Шу билан бирга, солиштира сирт юзаси юқори ғовакли адсорбентларни мақсадли синтез қилиш, интеркалирланган бентонитларни саноатда ишлаб чиқариш технологиясини яратиш ва уларни қуллаш, бўйича масалалар ва бўйича муаммолар мавжуд.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасининг илмий-тадқиқот режалари билан алоқаси. Диссертация тадқиқотлари Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқотлар режасига мувофиқ №ПЗ-2017091327 «Юқори самарали маҳаллий адсорбентлар ёрдамида саноат (ёғ-мой ва бошқалар) оқава сувларини тозалашнинг инновацион технологиясини ишлаб чиқиш» мавзусидаги амалий лойиҳаси доирасида бажарилди.

Тадқиқотнинг мақсади Al_{13} -интеркалирланган монтмориллонитни олиш ва уларнинг коллоид-кимёвий хусусиятларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

Al_{13} ва Al_{30} поликатионларини синтез қилиш ва таркибини идентификация қилиш;

монтмориллонит асосида Al_{13} ва Al_{30} интеркалирланган системалар олиш усулларини ишлаб чиқиш;

пиллар монтмориллонитнинг текстур ва коллоид-кимёвий хоссаларига металл полиоксатионларининг таркиби ва тузилишининг таъсирини ўрганиш;

сув ҳамда бензол буғлари ва сувли эритмалардан метилен кўки ва конго қизили адсорбциясини ўрганиш;

модель углеводородли эритмаларни олтингугуртли бирикмалардан тозалашда Al_{30} -пиллар монтмориллонитларнинг адсорбцион фаоллигини ўрганиш;

Al_{13} ва Al_{30} -интеркалирланган монтмориллонитларни олишнинг технологик схемани ишлаб чиқиш ва тажриба-синов намуналарини олиш ҳам да интеркалирланган тизимлардан фойдаланган ҳолда углеводород моддалар ва бўёқларни адсорбцион олтингугуртдан тозалаш учун саноат синовларини ўтказиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида Навбаҳор конининг монтмориллонитли гиллари, Al_{13} ва Al_{30} полиоксокатионлари намуналари ва улар асосидаги адсорбентлар олинган.

Тадқиқот предметини Al_{13} ва Al_{30} полиоксокатионларни синтез қилиш усуллари ва уларни монтмориллонитнинг қатламлараро бўшлиғига интеркалирлаш, уларнинг коллоид-кимёвий, адсорбцион хоссалари, адсорбент-адсорбат таъсирлашув механизмлари ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишини бажаришда табиий қатламли системалар ва интеркалирланган материалларнинг физик-кимёвий хусусиятларини аниқлаш учун замонавий ва анъанавий усуллардан рентгенофазавий, термогравиметрик, ИҚ-, УБ-, ЯМР-спектрал таҳлиллар, атом-адсорбцион спектроскопия, электрон микроскопия ва бошқа кўпгина физик-кимёвий ва коллоид-кимёвий (калориметрик, кондуктометрик) усуллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

алюмосиликатлар ва Al_{13} ҳамда Al_{30} полиоксокатионлари асосида интеркалирланган системаларни олиш усуллари ишлаб чиқилган;

таркибида Al_{30} йирик катионларини тутган эритма сақлашда барқарорлиги билан фарқ қилиб, Al_{13} эритмаси учун 30 соатдан кейин чўкма тушиши хослиги ва бу полиоксокатионларининг ўзига хос тузилишлари аниқланган;

полиоксокатионлар таркиби ва тузилишининг интеркалирланган системалар текстур ва физик-кимёвий хусусиятларига ҳамда интеркалирланиш жараёнининг унумига таъсири аниқланган;

Al_{13} ва Al_{30} катионларини пилларлаш монтмориллонитнинг $Cr_2O_7^{2-}$ ионларига нисбатан адсорбцион фаоллигини мос равишда 1,52 ва 2 мартаба ошиши, бу эса анион алмашинувчи адсорбцион марказларининг ортиши билан боғлиқлиги аниқланган;

пиллар ММ-метилен кўки системасида адсорбцион мувозанатни таърифлаш учун Ленгмюр тенгламасидан, қизил конголи система учун Фрейндлих тенгламасидан фойдаланиш мумкинлиги аниқланган;

Al_{30} полиоксокатионлари интеркалирланган монтмориллонит намуналари углеводородли аралашмаларни олтингугуртли бирикмалардан тозалаш учун самарали адсорбент булиб, тозалаш самарадорлиги 92% дан ортиши ва олтингугурт концентрацияси эса 10 мг/кг гача камайиши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

алюминий полиоксокатионларини синтез қилиш усуллари ва уларни монтмориллонит қатламларига интеркалирлаш усуллари ишлаб чиқилган;

турли муҳитларни, жумладан углеводородли ёқилғиларни олтингугуртли ва смоласимон бирикмалардан тозалаш жараёнлари учун алюминий интеркалирланган адсорбентлар олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончилиги олинган натижалар физик-кимёвий тадқиқотнинг замановий усулларини қўллаш орқали, ҳам да тажриба синовлари билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти Al_{30} полиоксокатионларини ва улар асосидаги юқори ғовакли тузилишга эга бўлган интеркалирланган системаларнинг мақсадли синтези методологиясини ишлаб чиқиш, адсорбент-адсорбат таъсирлашуви механизмини аниқлаш билан асосланган бўлиб, улар самарадорлиги юқори бўлган селектив сорбентларнинг синтези учун асос бўлади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти турли саноат мақсадлари, жумладан углеводородли ёқилғилар учун маҳаллий хом ашё ресурслари асосида импорт ўрнини босувчи адсорбентлар олиш технологиясини ишлаб чиқишда, ҳамда кимё ва кимёвий технология соҳасидаги таълим муассасаларининг ўқув жараёнида магистрлар ва бакалаврлар тайёрлаш жараёни учун хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларини жорий этилиши. Монтмориллонитни алюминий полиоксокатионлари билан интеркалирлаш орқали юқори ғовакли адсорбентлар олиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

Al_{30} -пиллар монтмориллонити ёрдамида бензинни олтингугуртли бирикмалардан тозалаш усуллари «Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи» МЧЖнинг «2022-2023 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати» га киритилган («Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи» МЧЖ нинг 2021 йил 10 декабрдаги 01-08/324-сон маълумотномаси). Натижада, пиллар адсорбентлар асосида бензинни олтингугуртли бирикмалардан 90,9% гача тозалаш имконини берган;

Al_{30} -пиллар монтмориллонити ёрдамида дизель ёқилғисини олтингугуртли ва смоласимон бирикмалардан тозалаш усуллари «Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи» МЧЖнинг «2022-2023 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати» га киритилган («Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи» МЧЖ нинг 2021 йил 10 декабрдаги 01-08/324-сон маълумотномаси). Натижада, пиллар адсорбентлардан фойдаланиш юқоридаги аралашмалардан тозалаш кўрсаткичини 90% орттириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот ишининг асосий натижалари 2 та халқаро ва 7 та республика илмий-амалий конференцияларида муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг нашр этилганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 16 та илмий ишлар нашр этилган, жумладан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси диссертацияларнинг асосий натижаларини нашр этиш учун тавсия қилган илмий нашрларда 7 та илмий мақола, 2 таси республика ва 5 таси халқаро журналларда нашр қилинган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, 4 та боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан ташкил топган. Диссертация ҳажми 101 бетдан иборат.

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 очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Al₃₀-интеркалирланган монтмориллонитларни олиниши ва унинг коллоид-кимёвий хусусиятлари**» деб номланган биринчи бобда, алюмосиликатларнинг тузилиши ва хусусиятлари келтирилган, физик ва кимёвий хоссалари юқори бўлган алюмосиликат - монтмориллонит кўриб чиқилган, бентонитлар асосида юқори ғовакли материаллар олишнинг самарали усули сифатида кимёвий модификациялаш усуллари таҳлил қилинган, гилли минералларни модификациялашнинг инновацион усули ҳисобланган интеркаляциялаш жараёнлари ўрганилган. Йирик алюминий полиоксокатионларини синтез қилиш жараёнлари ва уларнинг тузилишига оид хусусиятлари кенг ёритилган. Углеводородли ёқилгини олтингугуртдан адсорбцион тозалаш жараёнлари таҳлил қилинди.

Адабиётлар таҳлили газли, сувли ҳамда углеводородли муҳитларни турли ифлослантирувчилардан тозаловчи юқори ғовакли интеркаляцияланган адсорбентлар яратиш учун маҳаллий бентонит гилларини қўллаш имкониятини кўрсатади. Адабиётлар таҳлили мазкур ишнинг мақсад ва вазифаларини белгилашга имкон берди.

Диссертациянинг «**Al₃₀ полиоксокатионлари синтези ва уларни монтмориллонит қатламларига интеркалирлаш**» деб номланган иккинчи бобда ишнинг услубий қисми ёритилган бўлиб, бунда дастлабки монтмориллонит, полиоксокатионлар ва улар асосидаги интеркалирланган материалларнинг кимёвий-минералогик таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хусусиятларини ўрганиш методологияси келтирилган.

Al₁₃ полиоксокатионларини олиниши ва уларнинг модификацияси маълум усуллар асосида олиб борилган бўлиб, аввал 0,5 М AlCl₃·6H₂O эритмаси 50°C гача қиздириб тайёрланди ва доимий аралаштирилган ҳолда эритманинг рН муҳити 4,5 ± 0,1 га етгунга қадар 0,2 М гидролизловчи агент (NaOH) эритмаси томизилди. Чўкма ҳосил бўлишини олдини олиш мақсадида аралашма доимий аралаштириб турилади. рН нинг бу қийматларига эришиш учун гидролизловчи агент билан асос табиатли металл катионларини моляр нисбати 2,4 дан ошмаслиги керак. Сўнг олинган эритма 24±2 соат давомида 45±5°C ҳароратда тутиб турилди, натижада Al₁₃ полигидроксокомплексларининг золи ҳосил бўлди (1-эритма). Жараён сўнгида эритма шаффоф тус олиб, таркибида фақат ε-Al₁₃ ва бир нечта [AlO₆] мономерларни тутади.

Адабиётлар таҳлилидан маълум бўлишича, Al₃₀ полигидроксокатионлари сақлаган эритма Кеггин ионлари тутган эритмани турли усулларда гидротермал қайта ишлов бериш орқали олиш мумкин. Бунда гидротермал ишлов беришнинг барча ҳолларида 5-7 соат давомида ҳарорат 115°C дан кам эмас.

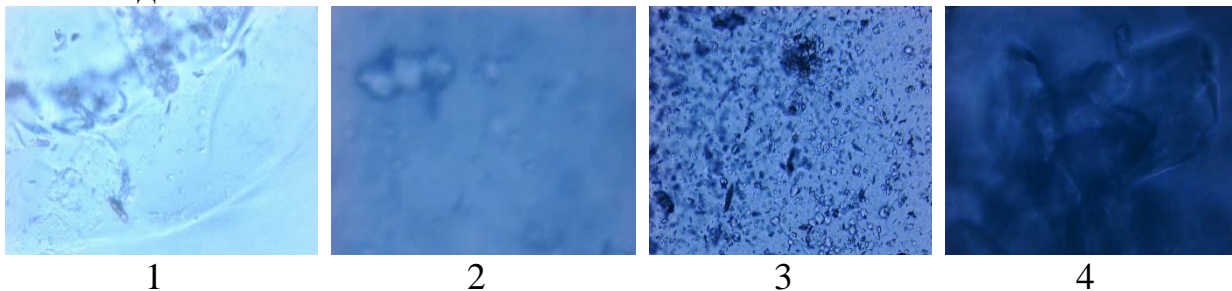
Жараённинг унуми ва маҳсулот таркибига ҳарорат ва катта катион ҳосил бўлишининг давомийлиги таъсири ўрганилди. Таркиби Al_{30} ва ализарин қизил С индикаторининг эритмалари ёрдамида фотометрик усуллар билан натижалар олинди.

Бизнинг ҳолатда поликатион Al_{30} (эритма 2) махсус қурилган ускуна ёрдамида олинди. Al_{30} поликатионларнинг ҳосил бўлиш ҳарорати ва давомийлигига таъсирини ўрганиш натижасида, катионларнинг юқори унуми $120 \pm 1^\circ C$ ҳароратда ва 15 атм босим таъсири остида, жараённинг давомийлиги 4-4,5 соат бўлганда кузатилганлиги аниқланди. 2 эритма 1 эритмага нисбатан 2 ой давомигадаги юқори барқарорлиги билан фарқ қилади, 3 кундан сўнг биринчи эритмада оқ чўкма ҳосил бўлади.

Al_{13} ва Al_{30} золларини кристалланишини чўктириш учун K_2SO_4 0,5 М эритмасидан $SO_4^{2-}/Al^{3+}=0,4$ нисбатгача солинди, бунда иккинчи эритмада ромбсимон кристаллар пайдо бўлади, 1 эритма турли шаклдаги кристалларга бой (1 расм), бу эса табиати ва ўлчамлари турлича бўлган алюминий гидроксокомплексларини ҳосил бўлишини кўрсатади.

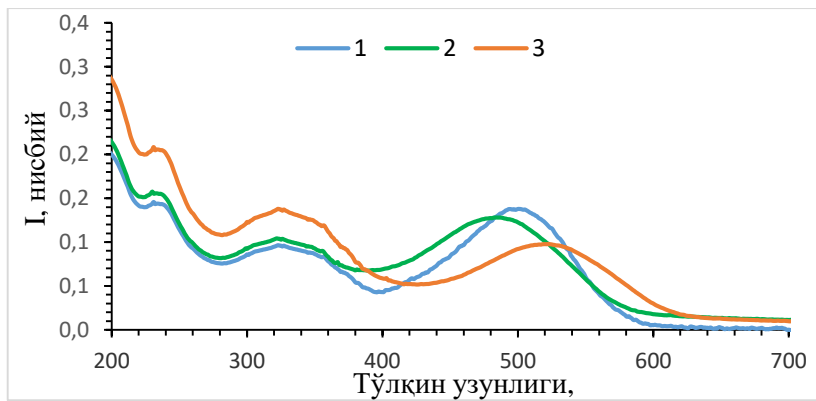
Al_{13} ва Al_{30} полигидроксокатионларининг ИҚ-спектрлари бир оз фарқ қилади. Биринчиси учун 2830 ва 3600 cm^{-1} ўртасидаги гидроксил чўзилиш соҳасидаги нисбатан паст частоталар билан тавсифланади, бу кислород атомлари ва гидроксил гуруҳлари ўртасидаги кичик масофаларга мос келади. Алюминий оксигидратларнинг турли шакллариининг спектр чизиқлари интенсивлиги ва жойлашиши молекуляр тузилишга боғлиқ эканлиги аниқланди.

Биринчиси учун 4 та 3369, 3233, 3080 ва 2991 cm^{-1} да кучсиз ва кенг соҳалар олинган. Иккинчи намунадаги 3360-3370 ва 2980-3000 cm^{-1} кенг чизиқлар интенсивлиги, эҳтимол, иккинчи поликатионнинг таркибидаги сирт-юза гидроксил гуруҳларнинг кўп сонли эканлиги билан боғлиқ бўлиши мумкин. 3233-3080 cm^{-1} соҳадаги чизиқлар структура ичидаги ОН-гуруҳларнинг частоталарини гидроксил узайишига киритилиши мумкин. Шундай қилиб, баъзи чўққиларнинг жойлашуви ва интенсивлиги Al_{13} ва Al_{30} полиоксатионлари учун фарқ қилади, бу уларнинг тузилишидаги фарқларни исботлайди.



1-расм. Намуналарнинг микроскопик тасвирлари: 1 ва 2 Al_{13} ; 3 ва 4 Al_{30} .

1 ва 2 эритмалар таркибидаги полиоксокатионларнинг структуравий фарқларини янада аниқлаш фотометрик усул билан ализарин қизил С эритмаси (АҚС) ёрдамида амалга оширилди. Усул алюминий ионининг бу бўёқ билан тўқ сариқ-қизил рангли комплекс бирикмани ҳосил қилиш қобилиятига асосланган бўлиб, у 500 нм атрофида тўлқин узунлигида фотометрияланади, бу комплекс бирикма таркиби ва муҳитнинг рН ига боғлиқ.

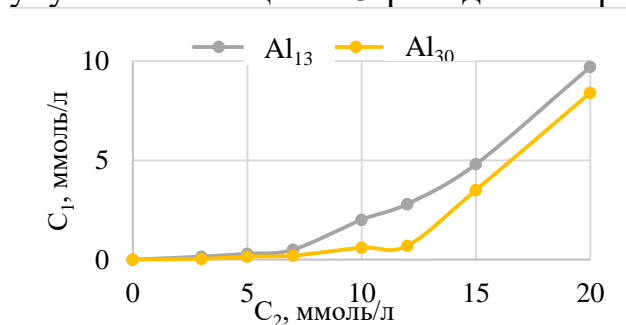


2-расм. АҚС эритмаларини электрон ютилиш спектрлари: 1) дастлабки; 2) Al_{13} ; 3) Al_{30} .

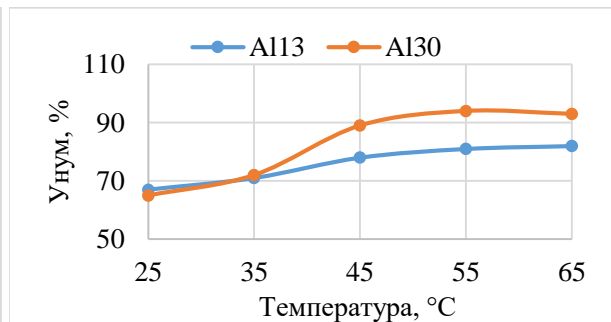
АҚС эритмасининг ютилиш спектрида (2-расм) спектрнинг кўринадиган қисмида сулфогуруҳ электронларини $n \rightarrow \pi^*$ ўтиши билан боғлиқ. 501 нм тўлқин узунлиги соҳасида ютилиш спектрлари кузатилади, шунингдек, УВ қисмининг 320 ва 228 нм тўлқин узунликлари соҳасида, ароматик цикллардаги $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтиш билан боғлиқ бўлган, ютилиш спектрлари кузатилади. 1 ва 2 эритмасининг ютилиш спектрларида тўлқин узунлиги билан ажралиб турадиган чўққилар мавжуд, шунинг учун 1 эритмасининг спектрларида 480 нм соҳада ва 2 эритмада 520-530 нм тўлқин узунлигида чўққилар кузатилади, бу полиоксокатион билан АҚС ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлган комплекс таркибига боғлиқ. Чўққиларнинг жойлашувига бироз таъсир кўрсатадиган рН қийматлари ҳам мавжуд бўлиб, улар иккита полиоксокатион эритмалари (1 ва 2 эритмалари учун рН қиймати, навбати билан, 3,95 ва 3,75) учун фарқ қилади, бу ҳам системадаги золларнинг ҳолати билан боғлиқ. Шунингдек, диссертация ишининг ушбу бобида Al_{13} ва Al_{30} кристаллари СЭМ таҳлиллари, шунингдек уларнинг сувсизланиш маҳсулотлари (200-550°C да иссиқлик билан ишлов берилган) натижалари келтирилган. Полиоксокатионлар учун кристалларнинг шакли ва уларнинг катталиги турли қийматларга эга эканлиги аниқланди.

Таркибида йирик Al_{30} катионлар тутган эритма 2, сақлаш давомида барқарорлиги билан фарқ қилади, 1 эритма учун 30 соатдан кейин чўкма тушиши хос. Олинган экспериментал маълумотлар полиоксокатионларни ММ қатламлараро бўшлиққа кириш жараёнларида ва улар асосида олинган интеркалirlанган системаларнинг тузилиши ва хусусиятларида фарқнинг мавжудлигини кўрсатади.

Ионларни Al^{3+} /гилнинг дастлабки нисбатларига киритиш жараёнининг унумини боғлиқлиги 3-расмда келтирилган.



3-расм. Навбахор бентонитини модификациялаш жараёнида интеркалirlловчи эритманинг дастлабки ва сўнгги концентрацияларини боғлиқлиги.



4-расм. Интеркалirlланиш ҳароратини жараён унумига боғлиқлиги. Системадаги Al^{3+} /гил нисбати 10 га тенг.

Al₁₃ ва Al₃₀ ионларини ММ қатламлараро бўшлиққа интеркалирлаш жараёни унуми ва давомийлиги билан фарқ қилади. Аниқланишича, эритмада интеркалирловчи Al₁₃ ионининг концентрациясини 10 ммоль/г гача ортиши интеркаляция унуми барқарорлигини таъминлайди (80,1%), полигидроксокатионлар миқдорини кейинги ортиши жараён унумини ортишига олиб келади, бу ММ:Al₁₃ системада алмашилиш мувозанатини ўрнатилганидан дарак беради. Бироқ, Al₃₀ тутган системада мувозанатга эришиш учун керак бўладиган поликатион миқдори 12 ммоль/г ММ ни ташкил қилади. Бунда унум 94,16% ни ташкил қилиши мумкин. Поликатионларнинг чиқиши ва сарф-харажатларидаги бундай фарқлар поликатион таркибида бир хил миқдордаги алмашинувчи катионларнинг бир хил миқдорларига мос келадиган алюминийнинг юқори миқдори билан боғлиқ.

Маълум бўлишича, йирик катионларнинг интеркалирланиш давомийлигига уларнинг ўлчами таъсир қилади, зотан йирик полиоксокатион Al₃₀ тутган системадаги ион алмашилиш мувозанати 20 соатлик таъсирдан кейин эришилади, ўлчами кичик бўлган поликатион Al₁₃ тутган система учун мувозанат 12-14 соатдан кейин эришилади.

Жараённинг жадаллашиши учун ҳароратни ошириш ва ультратовушли ишлов беришдан фойдаланиш керак. Ҳароратнинг таъсири 4 расмда келтирилган.

4-расмдан кўришиб турганидек, ҳарорат 25 дан 35°C гача ортиши билан жараённинг унуми бироз кўтарилади ва кейинги ўсиш, айниқса, Al₃₀ полиоксокатион ҳолатда айниқса унумга таъсир кўрсатади. Бу, биринчи навбатда, ММ қатламлараро юзасига йирик катионларни диффузияси тезлигини ортиши билан боғлиқ. Ҳароратни 35 дан 45°C градусгача ортиши, Al₁₃ ва Al₃₀ учун ион алмашилиш унумини 71 ва 72% дан 78 ва 89% гача оширади. Шунинг учун полиоксокатионларни интеркалирланиш жараёнини 50-60°C ҳарорат оралиғида олиб бориш керак.

Барқарорлик ва ғоваклиликни мақсадли ўзгартириш мақсадида интеркалирлаш жараёнида борадиган структуравий ўзгаришларни аниқлаш учун рентгенофаза (РФТ), спектрофотометрик ва электрон-микроскопик таҳлил усуллари, шунингдек классик аналитик кимё усулларини ўз ичига олган комплекс таҳлил усуллари қўлланилди.

1-жадвал.

Интеркалирланган ММ ва уларнинг интенсивлиги d₀₀₁ эффекти қийматлари

Дастлабки намуна	Fe ³⁺ /гил нисбати	d ₀₀₁	I/I ₀
НИБ	-	12,3	78
13-ММ	12	17,7	81
30-ММ	12	1,91	83

Рентгенофазовий таҳлиллар учун намуналар тайёрлаш мавжуд методик кўрсатмаларга мувофиқ амалга оширилди. Намуналарнинг компонентларини аниқ таҳлили учун уч турдаги намуналар ишлатилган: ҳаво-қуруқ, 18 соат давомида глицеринга тўйинган ва ҳарорат 600°C да иссиқлик билан ишлов берилган. РФТ натижаларига кўра, тирқишли микроғовакларнинг ўлчамини белгилаб берадиган d₀₀₁ катталик, монтмориллонитни интеркалирлаш

шароитларига ва пиллар ионнинг ўлчамларига боғлиқ бўлади. Al_{13} ва Al_{30} (13-ММ ва 30-ММ) асосида олинган намуналар учун қатламлараро масофанинг d_{001} қиймати ўзаро фарқ қилади. Базал рефлекс ва уларнинг интенсивлик қийматлари 1-жадвалда келтирилган.

Al_{13} полигидроксокатион ёрдамида синтез қилинган намуналар учун қатламлараро масофа d_{001} 17,7-17,9 Å, Al_{30} поликатионлар учун 18,9-19,2 Å ни ташкил қилади. Намуналарнинг термик барқарорлигига термик ишлов бериш таъсирини ўрганиш шуни кўрсатдики, материалларнинг термик табиати ҳам интеркалирланадиган катионнинг табиати билан белгиланади. 30-ММ намуналар учун d_{001} катталик 500°C гача қиздирилганда 16,3-16,7 Å гача тушиб кетади, биринчи базал акс этишнинг интенсивлиги d_{001} 74% гача тушади, бу микроғовакли структурани сақланганлигини кўрсатади. 13-ММ намуна учун бу қийматлар 15,1-15,3 Å ва 72-74% оралиқда ўзгаради. Интеркалирланган системаларнинг термик барқарорлиги Al (III) оксидларнинг наноўлчамли заррачаларининг маҳкамланиши билан боғлиқ, улар монтмориллонитнинг қатламлараро бўшлиғида алюминий поликатионларининг дегидратацияланиш вақтида ҳосил бўлади. 13-ММ ва 30-ММ қуритилган намуналарнинг рентгенограммаларида $\gamma-AlO(OH)$ (020) учун хос бўлган чизиқлар мавжуд, у 6,11 Å қатламлараро масофага жавоб беради. 500°C ҳароратда ишлов бериш $\gamma-Al_2O_3$ ни ҳосил бўлишига ва маълум миқдорда ($\gamma-AlO(OH)$) бемит структурасини ҳосил бўлишига ёрдам беради, ҳароратни кейинги ортиши ва термик ишлов беришнинг давомийлиги бемитни тўлиқ ўзгаришига олиб келади, буни унга хос бўлган рефлексларни йўқолишидан кўриш мумкин. Шундай қилиб, поликатионлар Al_{13} ва Al_{30} пилларларини қиздириш $\gamma-Al_2O_3$ структурасини ҳосил бўлишига олиб келади.

Al_{13} ни интеркалирлашда оксидлар ва алюминий гидроксиди гуруҳларининг бирикмаларига хос бўлган чизиқларнинг интенсивлиги Al_{30} га нисбатан камроқ аҳамиятга эга, буни иссиқлик билан ишлов берилган монтмориллонитларнинг қатламлараро бўшлиғида нанозаррачаларнинг миқдорини камлигидан кўриш мумкин.

Шу билан бирга, ушбу бобда ИҚ спектрал, электрон-микроскопик ва термик таҳлиллар натижалари келтирилган бўлиб, улар турли хил алюминий поликатионларини интеркалирлашда дастлабки монтмориллонит таркибидаги структуравий ўзгаришларни кўрсатди.

2-жадвал.

Бойитилган ММ ва унинг интеркалирланган шакллари ўртача элемент таркиби, мас. %

Намуна	Al	Si	Na	Ca	Mg	Fe
НИБ	8,10	28,8	2,01	0,8	1,1	1,2
13-ММ	11,98	26,8	0,36	0,1	0,1	0,9
30-ММ	13,21	27,8	0,32	0,1	0,2	0,8

* 550°C да термик ишлов берилган.

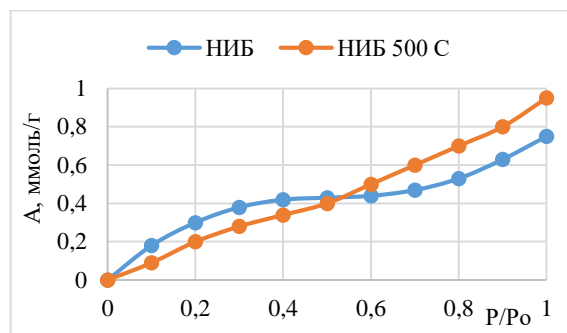
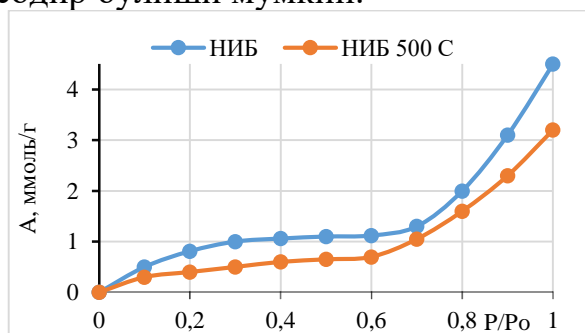
Элемент таҳлил натижаларига кўра, интеркалирланган намуналарнинг таркибида алюминий миқдори ошади. 1 эритмадан фойдаланган ҳолда ўзгартирилган намуналарда алюминий миқдори 3,88% га ошди ва йирик Al_{30} билан интеркалирлаш алюминий миқдорини 5,11% га ошишига олиб келади. Шу билан бирга, алюминий миқдори асосан Na^+ ва алмашинув катионлари сонига ва интеркалирлаш жараёнининг унумига қараб ўзгаради.

«Al-интеркалирланган монтмориллонитлар иштирокида борадиган адсорбцион жараёнлар механизмини ўрганиш» номли учинчи бобда турли адсорбатлардан фойдаланган ҳолда адсорбцион жараёнларнинг экспериментал тадқиқотлари ва уларнинг механизмини ўрнатиш натижалари тақдим этилган.

Намуналарнинг адсорбцион хусусиятлари Мак-Бен вакуум-адсорбцион қурилмасида сув ва бензол буғларининг адсорбцияси миқдори бўйича аниқланди. Кутбли сув ва кутбсиз бензолни буғлари адсорбция ва десорбция қилишнинг бу усули, интеркалирлаш сирт-юза хусусиятларида сезиларли ўзгаришларга олиб келишини кўрсатди.

НИБ намунасидаги ҳамда унинг қиздирилган шаклида адсорбатларнинг буғларини адсорбция қилиш, қиздириш вақтида уларнинг сирт хусусиятларида ўзгариш содир бўлишини кўрсатди. Сувни дастлабки ва 500°C да қуйдирилган НИБ намунасига адсорбцияси изотермалари 5-расмда келтирилган.

Дастлабки ММ даги сув адсорбцияси миқдорининг нисбатан юқори қийматини, ушбу минералларнинг қатламлараро бўшлиққа кириб бориши сабабли сув молекулаларининг гидратланишида қатламлараро масофани ошириш қобилияти билан изоҳланиши мумкин. 500°C ҳароратда қиздириш, сув молекулаларининг адсорбция миқдорини сезиларли даражада пасайишига олиб келади, эҳтимол, ғовақларнинг ва АС очик юзасини камайиши ҳисобига содир бўлиши мумкин.



А)

В)

5-расм. Буғ адсорбцияси изотермалари: А) сув; В) бензол.

Тадқиқ қилинган ММ намуналарида бензол буғларининг адсорбция миқдорини қолдиқ босимга боғлиқлик эгриси, сув буғларининг адсорбцияси изотермалари билан нисбатан ўхшаш шаклларга эга. НИБ га бензол буғларининг адсорбция изотермаси унинг қиздирилган намунасига адсорбциясидан анча юқори бўлиб, нисбатан паст босимларда ($P/P_o=0,18$) қавариқ шакли билан характерланади.

Бироқ, эгрининг иккинчи қисми шаклига кўра, бензол буғларининг изотермаси янада горизонталь шаклга эга.

Олинган маълумотларга кўра, бентонит гиллар ва уларнинг қиздирилган шаклларини адсорбцион кўрсаткичлари қийматлари аниқланди ва 3-жадвалда келтирилди.

Сув буғларини адсорбция миқдорини аниқлаш бўйича натижаларга асосланиб, солиштирма сирт юза қийматлари қуйидагича ҳисоблаб чиқилган: НИБ учун-55,99 м²/г, сув буғлари учун сорбцион сиғим қийматлари мос равишда 100 г НИБ га 15,5 г сувни ташкил этди.

НИБ адсорбцион хоссалари

Намуна	Куйдириш харорати, °C	A_{∞} , моль/кг	S , м ² /г	ΣV_{μ} , см ³ /г	ΣV_{m} , см ³ /г	ΣV_o	R , нм
Сув буғларининг адсорбцияси бўйича							
НИБ	-	0,645	41,92	0,025	0,06	0,081	3,86
	500	0,346	22,52	0,016	0,04	0,0576	5,12
Бензол буғларининг асорбцияси бўйича							
НИБ	-	0,249	59,88	0,0434	0,02	0,0665	2,22
	500	0,184	44,2	0,0483	0,04	0,084	3,81

НИБ нинг қиздирилиши сирт майдони бирлигига тўғри келадиган сирт гидрофил гуруҳлари сонининг камайишига олиб келади. Бунга ММ сиртининг гидрофоблигини оширадиган гидроксил гуруҳлари сонини камайтириш орқали эришилади. Шунинг учун, гидрофоб бензолни қиздирилган НИБ га адсорбцияланиш миқдорини ортиши кузатилади. Бензол буғини қиздирилган НИБ га адсорбцияси изотермалари сув буғининг адсорбцияси изотермаларидан адсорбцияни ортганини кўрсатадиган чизиқли майдон йўқлиги билан ажралиб туради. Шу билан бирга, кичик нисбий босимларда қиздирилган НИБ га бензол адсорбцияси, дастлабки НИБ га бензол адсорбцияси қийматидан анча юқори.

Интеркалларлаш нисбий босимнинг кичик қийматларида сув буғларининг адсорбциясини оширишга ёрдам беради, бу эса янги микроғовакларнинг пайдо бўлишини кўрсатади. 13-ММ (100°C) намунасидаги сув буғларининг адсорбцияси изотермаси, қайтмас капилляр конденсация боришини кўрсатадиган гистерезис кўринишига эга. Адсорбцияланган сувнинг юқори миқдори 13-ММ ва 30-ММ учун 8,1 ва 7,5 моль/кг ташкил қилади. Бу намуналарга сув буғларининг адсорбцияси изотермларидаги халқа гистерезисига қараб хулоса қилиш мумкинки, адсорбентларнинг гетероген юзасида қайтмас полимолекуляр адсорбция содир бўлиши мумкин. 30-ММ намунаси учун десорбция изотермасидаги гистерезис халқаси нисбий босимнинг қиймати 0,17 да ёпилади, бу эса кўп миқдорда микроғоваклар мавжудлигини кўрсатади.

Маълум бўлишича, 560°C дан юқори хароратларда якуний дегидроксилаш, фаол гидрофилик марказларнинг камайиши билан бир қаторда, мавжуд очик ғоваклар ўлчамларини сезиларли даражада пасайишига олиб келади.

Дастлабки НИБ га ва унинг қиздирилган шаклига (550°C) бензол адсорбцияси миқдори, 0,742 ва 0,802 моль/кг ни ташкил қилади. Маълум бўлишича, намуналарни пилларлаш, аксинча, гидрофоб агентга нисбатан адсорбцион фаолликни оширишга ёрдам беради. Шундай қилиб, 13-ММ ва 30-ММ намуналари учун бу кўрсаткичлар энг юқори қийматларга эга ва 1,25 ва 1,33 моль/кг ни ташкил қилади ва уларнинг 300°C да қиздирилган шакллари учун адсорбция миқдори тегишлича 12,8 ва 13,2% га ошади.

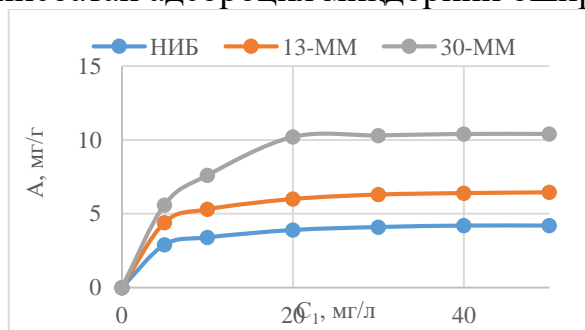
Ўрганилаётган намуналар учун адсорбция хусусиятларининг қийматлари изотермаларнинг тегишли моделлари ёрдамида ҳисоблаб чиқилган, олинган маълумотлар 4-жадвалда келтирилган.

Интеркалирланган ММ намуналарининг текстур хоссалари

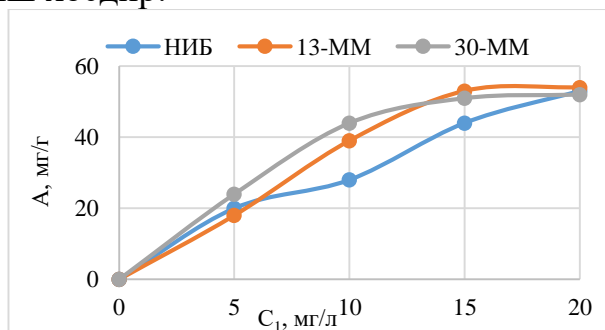
Намуна	Қиздириш ҳарорати, °С	A_{∞} , моль/кг	S , м ² /г	ΣV_{μ} , см ³ /г	ΣV_m , см ³ /г	ΣV_o	R, нм
Сув буғининг адсорбцияси бўйича							
13-ММ	-	4,0	64,31	0,03935	0,03	0,072	2,24
	500	1,35	49,32	0,0135	0,01	0,0243	2,52
30-ММ	-	4,2	93,14	0,05548	0,02	0,0756	1,62
	500	1,43	58,27	0,0177	0,01	0,0257	1,82
Бензол буғлари адсорбцияси бўйича							
13-ММ	-	0,742	61,15	0,06	0,01	0,066	1,84
	500	0,297	71,55	0,067	0,05	0,120	2,34
30-ММ	-	0,802	90,63	0,069	0	0,071	1,57
	500	0,435	104,72	0,087	0,04	0,130	1,42

Сув буғларининг адсорбцияси маълумотлари шуни кўрсатадики, интеркалирловчи катионнинг табиати намуналарнинг микро (Va) ва мезоғовакларини (Vb) ўртача ҳажмига катта таъсир кўрсатади. Бироқ, намуна 13-ММ қиздириш мезоғовакларнинг ҳажмини 0,024 ва ундан кам қийматларга камайтиради, 30-ММ намуна учун қиздириш сезиларли ўзгаришларга олиб келмайди.

Шунингдек, диссертация ишининг ушбу бобида Al-пиллар монтмориллонитнинг адсорбцион хусусиятларини адсорбатга нисбатан ўрганиш натижалари келтирилган: $Cr_2O_7^{2-}$, Cu^{2+} , катионли бўёқ метилен кўк (МК) ва анионли Конго қизил (КК) бўйича тадқиқотлар олиб борилди. Расмдан хулоса қилиш мумкинки, Al-пиллар монтмориллонитлар учун адсорбтивни эритмадаги бир хил мувозанатли концентрацияларида дастлабки намунага нисбатан адсорбция микдорини ошириш хосдир.



6-расм. Нейтрал муҳитда намуналарда дихромат ионлари адсорбцияси изотермаси.



7-расм. Cu^{2+} ионлари адсорбцияси изотермалари.

Ленгмюрнинг чизиқли тенгламаси асосида ҳисоблаб топилган адсорбцион сиғим (A_{max}) ва жараён константаси (K) маълумотлари 5-жадвалда келтирилган.

Ўрганилаётган намуналарда $Cr_2O_7^{2-}$ ионларини адсорбцияланиш хоссалари

Намуна	A_{max} , ммоль/г	K
НИБ	0,021	72,7
13-ММ	0,032	73,3
30-ММ	0,055	42,2

Дихромат анионларининг адсорбентларга чегаравий адсорбцияланиш қийматлари кўрсатишича, табиий бентонитни интеркалирланиши уларнинг сезиларли ўсишига олиб келади. Шу билан бирга, Al_{30} йирик катионларини пилларланиши бу адсорбатга нисбатан адсорбцион фаолликни икки баробар

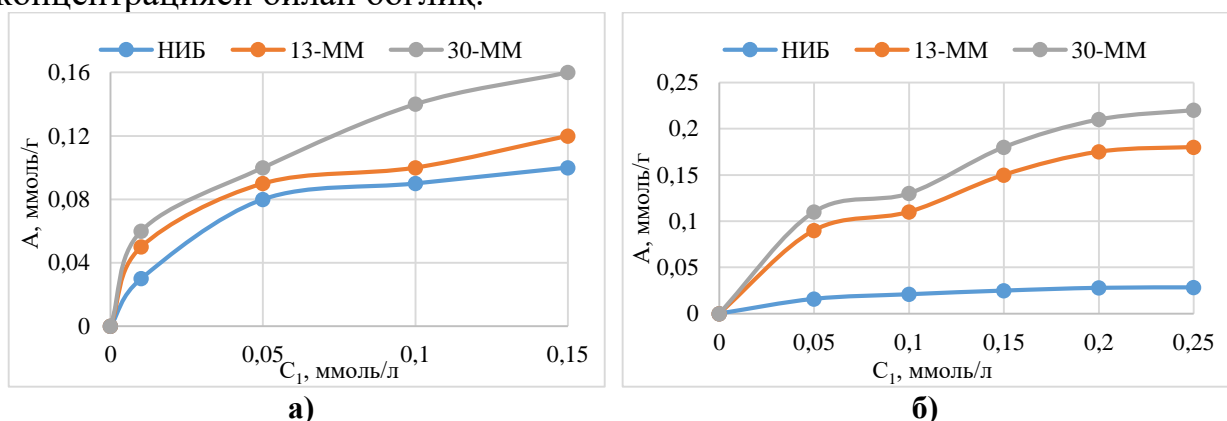
оширади, бу эса адсорбциянинг анион алмашинувчи марказларининг кўпайиши билан боғлиқ, аммо 13-ММ намунаси учун юқори адсорбцияни ошириш фақат 1,52 мартани ташкил қилади.

Адсорбция миқдори бўйича шунга ўхшаш ўзгаришлар, интеркалирловчи агентнинг табиатини интеркалирланган материалларнинг сирт хусусиятларига турлича таъсири тўғрисидаги дастлабки тахминларни тасдиқлайди.

Cu^{2+} адсорбция кинетикасини ўрганиш дастлабки вақтда адсорбция тезлиги юқори қийматга эга эканлигини кўрсатди. НИБ, 13-ММ ва 30-ММ учун Cu^{2+} ионларининг дастлабки 10 минутдаги ютилиш тезлиги навбати билан куйидагига тенгдир: $67,2 \cdot 10^{-2}$; $77,5 \cdot 10^{-2}$ ва $98,7 \cdot 10^{-2}$ мг/л*мин.

Дастлабки дақиқадаги юқори тезлик, металл катионлари ва алюмосиликатларнинг манфий зарядланган юзаси орасидаги тортишиш кучлари мавжудлиги билан боғлиқ бўлиши мумкин. Дастлабки вақтдаги тез сорбцияланиш ва маълум бир вақт ичида тез суръатларда ўсиши, чегара қатламининг ҳажмий эритмадан масса ўтишига чидамлилигининг пасайиши билан боғлиқ.

Жараён тез адсорбция ва секин адсорбция босқичларидан иборат бўлиб, унда мувозанатли адсорбцияга эришилади. Тез босқич адсорбатларнинг ҳажмий эритмадан сорбент юзасига тарқалиши ва уларнинг адсорбцияси билан боғлиқ. Секин борадиган босқич диффузия туфайли юзага келади-сорбент ғовакларида ионлар унинг фаол мавжуд бўлган марказларига масса узатилади. Ҳар бир ион миқдори сирт фаол марказларининг табиати ва концентрацияси билан боғлиқ.



8-расм. МК (а) ва КҚ (б) ларни ўрганилаётган намуналарга адсорбирланиш изотермаси: 1) НИБ; 2) 13-ММ; 3) 30-ММ.

Интеркалирланиш катионли бўёққа нисбатан намуналарнинг сорбцион хусусиятларини дастлабки материалларга нисбатан ортишига олиб келди, бу эса манфий зарядланган алюмосиликатлар юзаси ва катта МК катионлари орасидаги кимёвий боғлар ҳосил қилиш орқали, шунингдек, ўлчамлари мос келадиган ғовакларда адсорбция боришини кўрсатади. Адсорбентларни қиздириш уларга МК адсорбциясини сезиларли даражада камайтиради, табиийки, бу жараёнда интеркалирланган материалларнинг манфий зарядланган фаол марказлари ва очиқ ғовакларнинг умумий ҳажми камаяди.

Бироқ, қиздирилган бошланғич материалларида адсорбция миқдори кўп. 500°C да қиздирилган табиий алюмосиликатларда МК адсорбцияси ташқи базал сиртда ва мезоғовакларда контактловчи зарралар орасидаги бўшлиқларда пайдо бўлади. НИБ, 13-ММ ва 30-ММ намуналари қаторида КҚ ва МКга нисбатан ютиш қобилияти кетма-кет ортиб боради. Барча пиллар

намуналарда, ҳар иккала бўёққа нисбатан адсорбцион сифим дастлабки ММниқидан юқори, бу биринчи навбатда солиштирма юзанинг майдони ва микроғовақларнинг ҳажмини ортиши билан боғлиқ.

Бундан ташқари, ушбу бобда пиллар монтмориллонитнинг адсорбцион хусусиятларига турли омилларнинг, масалан рН ва системанинг ҳарорати таъсирини ўрганиш бўйича олинган маълумотлар келтирилган. КҚнинг адсорбцияси жараёнида унинг қиймати кислотали муҳитда юқори бўлади ва тизимнинг рН қийматини ошириш билан аста-секин камаяди. Бироқ, МК учун тесқари таъсир мавжуд. Бу таъсирни адсорбентнинг сирт гуруҳлари ва бўёқ молекулаларининг функционал гуруҳлари ўртасидаги электростатик таъсир билан изоҳлаш мумкин.

6-жадвал.

Ленгмюр изотермаси параметрлари

Намуна	A_0	K	$S_{sol}, \text{м}^2/\text{г}$	G, Дж/моль	Адсорбцион ҳажм, $\text{см}^3/\text{г}$	Ғовақларнинг ўртача радиуси, Å
МК						
НИБ	0,096	78,615	60,867	-10632,073	0,020	26,624
13-ММ	0,101	75,506	63,826	-10533,783	0,024	10,411
30-ММ	0,114	55,051	72,075	-9764,125	0,031	16,625
КҚ						
НИБ	0,021	72,786	13,273	-10444,408	0,006	19,354
13-ММ	0,270	8,447	341,159	-5197,904	0,039	2,279
30-ММ	0,323	8,473	408,650	-5205,540	0,048	2,326

Ўрганилаётган намуналарда МК адсорбциясининг экспериментал маълумотлари мувозанат концентрациясининг паст қийматларида Ленгмюр тенгламаси билан тавсифлаш имконияти борлигини кўрсатди, бу R^2 корреляция коэффициентининг юқори қийматлари билан исботланган. Шу билан бирга, концентрация қийматларининг ошиши жараённинг хусусиятларини Ленгмюр талабларидан четга чиқишга, Фрейдлих тенгламасининг қўлланилиши даражасини оширишга олиб келади.

Интеркаллирланган материаллар анионли бўёқнинг адсорбцияси миқдори бўйича ҳисобланган адсорбцион кўрсаткичларининг сезиларли даражада юқори қийматларини кўрсатади. Пиллар материалларининг адсорбцион ҳажми 13-ММ ва 30-ММ намуналар учун мос равишда 6 ва 8 мартага ошиб, солиштирма сирт қийматлари $340 \text{ м}^2/\text{г}$ дан ортиб кетди.

Ўрганилаётган объектлардаги МК га адсорбциянинг барча жараёнлари учун n (Фрейдлих константаси) <1 қийматига эга, шунинг учун адсорбция параметрлари таҳлил қилинган концентрация оралиғида адсорбция кучсиз боғлар билан тавсифланади. Шу билан бирга, пиллар монтмориллонитлар учун КҚ системаси учун $n > 1$ қийматлари анион бўёқ ва пиллар материаллар иштирокида борадиган адсорбция жараёнини давом эттириш учун қулай шароит борлигини кўрсатадиликни кўрсатади.

Диссертациянинг «**Al₃₀-пиллар монтмориллонит ёрдамида углеводородларнинг аралашмаларини олтингургуртдан адсорбцион тозалаш**» номли тўртинчи бобида углеводород ёқилғисини адсорбцион тозалаш учун 30-ММ қўллаш имкониятини ўрганишга қаратилган экспериментал тадқиқотлар маълумотлари келтирилган. Икки хил дизель ёқилғисини аралаштириш орқали – кам олтингургуртли (0,035% олтингургурт) ва олтингургуртли тўғри ҳайдалган нефтли - (0,2% олтингургурт) - олтингургурт

умумий миқдори ($0,035 < 0,2\%$ дан) бўлган турли хил модель ёнилғи эритмалари олинган.

Таққослаш объекти сифатида углеводород ёқилғисини тозалаш учун турли мамлакатларда кенг қўлланиладиган адсорбентларнинг бир нечта турлари ҳам ўрганилди: FAO-A маркали алюминий оксиди (ишлаб чиқарувчи «Промкатализ») ва Alumac D 2-5 (ишлаб чиқарувчи «Bayer»), бошқа оксидлар (Ni, Mo) ГО-70 (ишлаб чиқарувчи «Промкатализ»), цеолит NaX ва БАУ-А маркали фаол кўмир (ишлаб чиқарувчи Экос-1).

7-жадвал.

Турли адсорбентларнинг адсорбцион фаоллиги

Адсорбент	$S_{\text{соль}}, \text{M}^2/\text{Г}$	S, мг/кг	$\omega, \%$	A, мг/Г
FAO	229	5,1	93,2	0,131
Alumac D 2-5	331	14,3	81,2	0,091
ГО-70	221	10,8	83,2	0,102
NaX	212*	29,2	52,3	0,072
БАУ-А	334**	59	13,2	0,049
30-ММ	318*	6,1	90,9	0,125

*S – тозаланган ёқилғида умумий олтингугуртнинг қолдиқ миқдори; ω – ёқилғидаги олтингугуртли моддаларнинг адсорбцияланиши самарадорлиги; * - сув буғлари адсорбцияси асосида ҳисобланган; ** - бензол буғлари адсорбцияси асосида ҳисобланган.*

Мувозанат адсорбциясининг самарадорлиги, маълум бир адсорбент ёрдамида эришиш мумкин бўлган олтингугурт бирикмалардан хом ашёни тозалашнинг максимал чуқурлигини акс этади. Олтингугурт аралашмаларига нисбатан адсорбциянинг энг юқори самарадорлиги алюминий оксиди (фаол алюминий оксиди – FAO) асосидаги адсорбентлар намоён этади. Ушбу турдаги адсорбентлардан фойдаланиш умумий олтингугуртнинг қолдиқ миқдори 10 мг/кг дан кам бўлган ёқилғини олиш имконини берди, бу эса ЕВРО-5 сифат стандартига мос келади.

Alumac D 2-5 учун олинган бундай паст натижа биринчи адсорбентга нисбатан алюминий оксидининг пасайган масса улуши (93%) ва натрий оксидининг миқдорини ортиши (камида 0,3% асосий оксидга нисбатан ҳисобланганда) билан тушунтирилиши мумкин (паспорт маълумотларига кўра, натрий оксиди миқдори 0,1% атрофида). Эҳтимол, FAO таркибидаги ишқорий элементнинг ионлари гидроксил гуруҳларнинг нейтралланиши ва Люис кислоталилигини камайиши ҳисобига сирт – юзанинг умумий кислоталилигини камайтириши мумкин, бунинг натижасида адсорбцияланган олтингугурт бирикмасининг миқдори камаяди. Оралиқ элементларининг атомларини ўз ичига олган материаллар алюминий оксиддан камроқ бўлсада, жуда юқори адсорбцион қобилиятни кўрсатди.

Цеолитлар ва солиштирма юзаси кичик ва ғоваклари кам бўлган БАУ-А маркали фаоллаштирилган кўмир олтингугуртли бирикмалар учун самарадорлиги паст эканлиги аниқланди. Эҳтимол, бундай натижа бу адсорбатларнинг йирик молекулаларининг адсорбентнинг ички ғовакларига диффузияланиши вақтида бўладиган фазовий қийинчиликлар билан боғлиқ бўлиши мумкин.

Жадвал маълумотлари шуни кўрсатадики, 30-ММ намунаси олтингугуртли бирикмалардан тозалаш учун самарали адсорбентлардан бири ҳисобланади. Тозалаш самарадорлиги 90% дан ортиқ бўлиб, бунда олтингугурт концентрациясини 10 мг/кг дан камга тушиб кетади.

Шунингдек, ушбу бобда Al_{30} - полиоксокаатионларни ва Навбахор бентонити асосида пиллар материалларини саноатда ишлаб чиқариш технологиясини яратиш бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижалари келтирилган.

ХУЛОСА

1. Полиоксокаатионларни синтез қилиш жараёнларининг мақбул шароитларни аниқланди. Бунда Al_{13} синтез қилиш ҳарорати $50 \pm 1^\circ C$, $OH^- / Al^{3+} = 2,4-2,6$ реакция давомийлиги 15 соатдан кам бўлмаган ҳолда Al_{30} синтез қилиш учун бу катионнинг эритмасини гидротермал ишлов бериш ҳарорати нисбати $115^\circ C$ дан кам бўлмаган ҳарорат қийматларга эга.

2. Al_{13} ва Al_{30} кристалларининг таркиби ва тузилишини спектр ҳамда микроскопик таҳлил усуллари билан тадқиқ қилиш натижасида уларнинг фарқлари ва барқарорлик даражалари аниқланди. Al_{30} катионнинг эритмаси Al_{13} га қараганда 2 ой давомида барқарор бўлиши билан фарқ қилади, иккинчи эритма 3 суткадан кейин оқ чўкма ҳосил қилади.

3. СЕМ натижаларига кўра Al_{30} кристаллари ва унинг $200-550^\circ C$ ҳароратда олинган дегидратация маҳсулотлари ўлчами 5-8 мкмдан кичик бўлган псевдогексагонал профили кристалларнинг агломератларидан ташкил қилади. Термик ишлов берилганидан кейин кристалларнинг шакли ўзгармайди, гранулометриқ таҳлил маълумотларига кўра заррачаларнинг дастлабки ва дегидратланган Al_{30} даги ўлчамларига кўра тақсимланиши ўхшаш. Al_{13} намуна $\gamma-Al_2O_3$ улушининг доимий ортиши билан характерланади, бу оксидли негизини ўсишига ва гидроксидларнинг улушини камайишига сабаб бўлади. Бу намуналарнинг тўлиқ дегидратация ҳарорати Al_{13} ва Al_{30} учун фарқ қилади ва 348 билан $401^\circ C$ ни ташкил қилади.

4. Монтмориллонитли гиллар ва Al_{30} полиоксокаатионлар асосида интеркалирланган материаллар олишнинг оптимал шароитлари аниқланди. Жараён унумдорлиги: жараён $50-60^\circ C$ ҳароратда олиб борилганида, Al^{3+} /гил нисбати 10 ммоль/г дан кичик, жараённинг давомийлиги Al_{13} ва Al_{30} поликатионлар учун 14 ва 20 соат, интеркалирланишнинг дастлабки даврида УТ ёрдамида ишлов бериш жараённинг тезлашишига ёрдам беради, унум 0,5-1% га ортади.

5. Al_{30} катионларини икки марта пиллирлаш дихромат ионга нисбатан адсорбцион фаоллиги ошади, бу адсорбциянинг анионалмашинувчи марказларини ортиши билан боғлиқ, 13-ММ намуна учун чегаравий адсорбциянинг ортиши фақат 1,52 мартани ташкил қилади.

6. Интеркалирланиш, тегишли равишда дастлабки намунага қараганда монтмориллонит Al_{13} ва Al_{30} учун анионли бўёқ бўйича адсорбцион ҳажми 6 ва 8 мартага ортиши аниқланди.

7. Al -интеркалирланган монтмориллонит олиш технологияси ишлаб чиқилди ва адсорбентларнинг синов-саноат партиялари олинди ва улар саноат миқёсида углеводород ёқилғиларни олтингургуртли бирикмалардан ва смоласимон моддалардан тозалашда апробациядан ўтказилди. Бунда зарарли аралашмалардан 90% гача тозалаш имконияти туғилади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD 03/30.12.2019.К/Т66.02 ПРИ
НАМАНГАНСКОМ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ
ИНСТИТУТЕ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ**

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УТАШЕВ ЁЛКИН ИШНАЗАРОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ Al₃₀-ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО
МОНТМОРИЛЛОНИТА И ЕГО КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ**

02.00.11 – Коллоидная и мембранная химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент – 2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистана за номером B2021.4.PhD/K450

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице Научного совета (www.tkti.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу (www.ziynet.uz).

Научный руководитель:	Абдикамалова Азиза Бахтияровна доктор химических наук
Официальные оппоненты:	Исмоилов Равшан Исроилович доктор химических наук, профессор
	Рахматкариева Фируза Гайратовна доктор химических наук
Ведущая организация:	Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится «5» февраля 2022 года в «15⁰⁰» часов на заседании Научного совета PhD 03/30.12.2019.K/T66.02 при Наманганском инженерно-технологическом институте по адресу: 160115, г. Наманган, ул. Косонсой, 7, Тел: (0569) 228-76-71, Факс: (0569) 228-76-71; e-mail: nei_info@edu.uz.)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Наманганского инженерно-технологического института (160115, г. Наманган, ул. Косонсой, 7. Тел: (0569) 228-76-71, Факс: (0569) 228-76-71).

Автореферат диссертации разослан «20» января 2022 года.
(Реестр за № 2 от «20» января 2022 года).



О.К.Эргашев
Председатель научного совета
по присуждению ученой степени, д.х.н., профессор

Д.Ш.Шеркузиев
Ученый секретарь научного совета
по присуждению ученых степеней, к.т.н., доцент

И.Д.Эшметов
Председатель научного семинара при научном совете
по присуждению ученой степени, д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора (PhD) философии)

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всём мире интенсивно развиваются отрасли науки и техники по созданию многофункциональных высокопористых материалов – интеркалированных слоистых систем на основе монтмориллонита, лапонита, двойных гидроксидов и др. Данные материалы характеризуются уникальными поверхностными и физико-химическими свойствами, такими как термическая стабильность, развитая удельная поверхность, регулярное распределение микро- и мезопор, а также наличие активных центров различной природы. Вместе с тем получение новых высокоэффективных и регенируемых адсорбентов для очистки водных, углеводородных и газообразных сред является актуальной задачей.

В мире ведутся научные исследования по созданию новых высокопористых адсорбентов на основе поликатионов различных металлов и монтмориллонита. В связи с этим особое внимание уделяется синтезу полиоксокатионов и интеркаливанию их в межслоевое пространство слоистых систем, установлению взаимосвязи между методом синтеза, составом и текстурными характеристиками получаемых адсорбентов, установлению возможности использования адсорбентов для очистки природных и промышленных сточных вод, углеводородных сред, разработке и апробацию технологий получения пористых материалов.

В нашей республике достигнуты значительные результаты и огромное внимание уделяется модернизации технологии производства функциональных материалов на основе монтмориллонитовой глины 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 имеют научные исследования по созданию высоко эффективных адсорбентов на основе бентонитов, отвечающих современным требованиям промышленного производства и охраны окружающей среды, установлению связи между структурными особенностями, условиями получения и их текстурными характеристиками.

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 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.

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

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».

Степень изученности проблемы. В мире на улучшение текстурных характеристик слоистых материалов интеркалированием полиоксокатионов металлов, в частности на получение адсорбентов посвящены работы учёных Klooprogge 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, установлению взаимосвязи между методом синтеза и коллоидно-химическими свойствами, и строением структуры полученных материалов, их стабильностью, а также по исследованию адсорбционных характеристик по отношению к адсорбатам органической и неорганической природы.

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

Связь исследования с научно-исследовательскими планами научно-исследовательского учреждения, в котором была выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Института общей и неорганической химии по прикладному проекту ПЗ – 2017091327 «Разработка инновационной технологии очистки промышленных (масложировой и др.) сточных вод с использованием высокоэффективных местных адсорбентов».

Целью исследования является получение Al_{30} -интеркалированного монтмориллонита и установление их коллоидно-химических характеристик.

Задачи исследования:

синтез полиоксокатионов Al_{13} и Al_{30} и идентификация их состава;

разработка способов получения Al_{13} и Al_{30} интеркалированных систем на основе монтмориллонита;

исследование влияния состава и строения полиоксокатионов металлов на текстурные и коллоидно-химические свойства пиллар монтмориллонита;

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

изучение адсорбционной активности Al_{30} -пиллар монтмориллонитов при очистке модельных углеводородных растворов от сернистых соединений;

разработка технологической схемы и получение опытно-промышленных партий Al_{13} и Al_{30} -интеркалированных монтмориллонитов и проведение промышленных испытаний для адсорбционной сероочистки углеводородных веществ с использованием интеркалированных систем.

Объектами исследования являются монтмориллонитовая глина Навбахорского месторождения, образцы полиоксокатионов Al_{13} и Al_{30} и адсорбенты на их основе.

Предметом исследования являются методы синтеза полиоксокатионов Al_{13} и Al_{30} , а также интеркалирования их в межслоевое пространство монтмориллонита, их коллоидно-химические, адсорбционные характеристики и механизмы взаимодействия адсорбент-адсорбат.

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- и ЯМР спектральные анализы, атомно-адсорбционная спектроскопия, электронная микроскопия 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 Al_{13} и Al_{30} ;

установлено специфическое строение этих полиоксокатионов и раствор, содержащий крупные катионы Al_{30} , отличается устойчивостью при хранении, а для раствора Al_{13} характерно выпадение осадка уже при 30-часовом хранении и

установлено влияние состава и строения полиоксокатионов на текстурные и физико-химические характеристики интеркалированных систем, а также на выход процесса интеркалирования;

установлено, что пилларирование ионов Al_{13} и Al_{30} увеличивает адсорбционную активность монтмориллонита по отношению к $Cr_2O_7^{2-}$ ионам в 1,52 и более 2 раза, соответственно, что связано с увеличением анионообменных центров адсорбции;

установлено, что для описания адсорбционного равновесия в системе пиллар ММ-метиленовый голубой возможно применение уравнения Ленгюмра, а уравнение Фрейндлиха для системы с конго красным.

установлено, что образец 30-ММ является эффективным адсорбентом для очистки модельных углеводородных смесей от сернистых соединений, где эффективность очистки составляет более 92%, а концентрация серы уменьшается до 10 мг/кг.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны методы синтеза полиоксокатионов алюминия и их интеркалирования в слои монтмориллонита;

разработана технология получения интеркалированных алюминиевых адсорбентов для очистки различных сред, в том числе углеводородных топлив, от сернистых и смолистых соединений.

Достоверность результатов исследования полученные результаты обоснованы применением современных методов физико-химических исследований и опытно-промышленными испытаниями.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования обосновывается разработкой методологии направленного синтеза полиоксокатионов Al_{30} и интеркалированных систем с развитой высокопористой структурой на его

основе, установлением механизма и закономерностей взаимодействия адсорбент-адсорбат, которые послужат базой для синтеза высокоэффективных адсорбентов.

Практическая значимость результатов исследований служит для разработки технологии получения импортозамещающих адсорбентов на основе местных сырьевых ресурсов для различных промышленных целей, в том числе углеводородных топлив, 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 интеркалированием монтмориллонита полиоксокатионами алюминия:

способы очистки бензина от сернистых соединений с использованием Al_{30} -пиллар монтмориллонита, включены «в перечень перспективных разработок для реализации в 2022-2023 годах» на практике ООО «Ферганский нефтеперерабатывающий завод» (Справка ООО «Ферганский нефтеперерабатывающий завод» № 01-08/324 от 10 декабря 2021 г.). В результате, на основе пиллар адсорбентов предоставляется возможность адсорбционной сероочистки бензина до 90,9%;

способы очистки дизельного топлива от сернистых и смолистых соединений с использованием Al_{30} -пиллар монтмориллонита, включены «в перечень перспективных разработок для реализации в 2022-2023 годах» на практике ООО «Ферганский нефтеперерабатывающий завод» (Справка ООО «Ферганский нефтеперерабатывающий завод» № 01-08/324 от 10 декабря 2021 г.). В результате, при использовании пиллар адсорбентов для удаления вышеприведенных примесей достигается очистка более 90%.

Апробация результатов исследования. Основные результаты данного исследования обсуждались на 2 международных и 7 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликование результатов исследования. По теме и материалам диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 7 научных статей, 2 в республиканских и 5 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 101 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 «**Получение Al интеркалированного монтмориллонита и его характеристики**» рассмотрены структура и свойства алюмосиликатов, рассмотрен монтмориллонит – алюмосиликат с

повышенными физическими и химическими характеристиками, проанализированы методы химической модификации – как эффективный способ создания высокопористых материалов на основе бентонитов, изучены процессы интеркалирования, которые считаются инновационным способом модифицирования глинистых минералов. Подробно представлены процессы синтеза и структурные особенности гигантских полиоксокатионов алюминия. Проанализированы процессы адсорбционной сероочистки углеводородного топлива.

Анализ литературы предопределяет возможность применения местных бентонитовых глин для создания интеркалированных высокопористых адсорбентов для очистки газовых, водных и углеводородных сред от различных поллютантов. Анализ литературы позволил сформулировать цель и задачи настоящей работы.

Во второй главе диссертации **«Синтез полиоксокатионов Al_{30} и интеркалирование их в монтмориллонитовые слои»** представлена методическая часть работы, включающая методики исследования химико-минералогического состава, строения и физико-химических характеристик исходного монтмориллонита, полиоксокатионов и пиллар материалов на их основе.

Получение полиоксокатионов Al_{13} , проводилось как по известным методикам, так и их модификацией: сперва готовился 0,5 М раствор $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ при нагревании до $50^\circ C$ и при постоянном перемешивании в данный раствор по каплям добавлялся 0,2 М раствора гидролизующего агента (NaOH) до достижения значений pH среды $4,5 \pm 0,1$. Для предотвращения образования осадка, необходимо интенсивное перемешивание системы. Для достижения таких значений pH среды молярные соотношения гидролизующего агента и катионов основного металла должны иметь значения не более 2,4. Далее полученный раствор подвергался старению в течение 24 ± 2 ч при температуре $45 \pm 5^\circ C$, в результате чего образуется золь полигидроксокомплексов Al_{13} (раствор 1). В конце процесса раствор был прозрачным, который должен содержать только $\epsilon-Al_{13}$ и несколько мономеров $[AlO_6]$.

По анализу литературных данных стало известно, что раствор, содержащий полигидроксокатионы Al_{30} , можно получить по различным рецептурам путем гидротермальной обработки раствора, содержащего ионов Кеггина. При этом во всех случаях температура гидротермальной обработки достигают значений не менее $115^\circ C$ в течение 5-7 ч.

Были изучены влияния температуры и продолжительности формирования крупного катиона на выход процесса и состав продукта. Состав Al_{30} контролировался фотометрическим изучением с использованием растворов индикатора ализарина красного С.

В нашем случае поликатион Al_{30} (раствор 2) получен с использованием специального сконструированного прибора. В результате исследования влияния температуры и продолжительности выхода крупных поликатионов Al_{30} установлено, что более высокие выходы данных катионов наблюдаются при температуре $120 \pm 1^\circ C$ и под воздействием 15 атм. давления при продолжительности процессе около 4-4,5 часов.

Оказалось, что полученные растворы разных поликатионов по характеристикам между собой различаются. Раствор 2 по сравнению с раствором 1 отличался более повышенной стабильностью в течение 2 месяцев, в то время, как первый раствор после 3 суточного выдерживания образовывал белый осадок.

Кристаллизация зольей Al_{13} и Al_{30} индуцировалась добавлением 0,5 М раствора K_2SO_4 до соотношения $SO_4^{2-}/Al^{3+}=0,4$, при котором во втором растворе наблюдалось образование ромбоэдрических кристаллов, в то время как раствор 1 был богат кристаллами различной формы (рис. 1), что показывает образование различных по природе и размерам гидрокомплексов алюминия.

ИК спектры полигидроксикатионов Al_{13} и Al_{30} различаются незначительно. Для первого характерны более низкие частоты в области гидроксильного удлинения между 2830 и 3600 см^{-1} , что соответствует меньшим расстояниям между атомами кислорода и гидроксильными группами. Установлено, что интенсивность и положение полос спектра различных форм оксигидратов алюминия зависит от молекулярной структуры. Для первого получены 4 слабые и широкие полосы 3369 , 3233 , 3080 и 2991 см^{-1} . Интенсивность широких полос при $3360-3370$ и $2980-3000\text{ см}^{-1}$ для второго образца, возможно, связано с большим количеством поверхностных гидроксильных групп в составе второго поликатиона. Полосы при $3233-3080\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к гидроксильному удлинению частот ОН-групп внутри структуры. Таким образом местоположение некоторых пиков и их интенсивность различаются для полиоксокатионов Al_{13} и Al_{30} , что доказывает различия в их структуре.

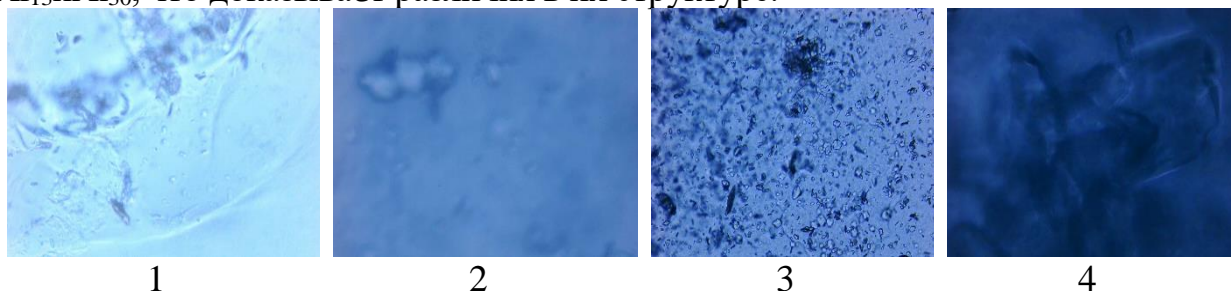


Рис. 1. Микроскопические снимки образца: 1 и 2 Al_{13} ; 3 и 4 Al_{30} .

Дальнейшая идентификация структурных различий полиоксокатионов в составе раствора 1 и 2 проводилась фотометрическим методом с использованием раствора ализарина красного С (АКС). Метод основан на способности иона алюминия образовывать с данным красителем комплексное соединение оранжево-красного цвета, которое фотометруется при длине волны около 500 нм , что зависит от состава комплексного соединения и рН среды.

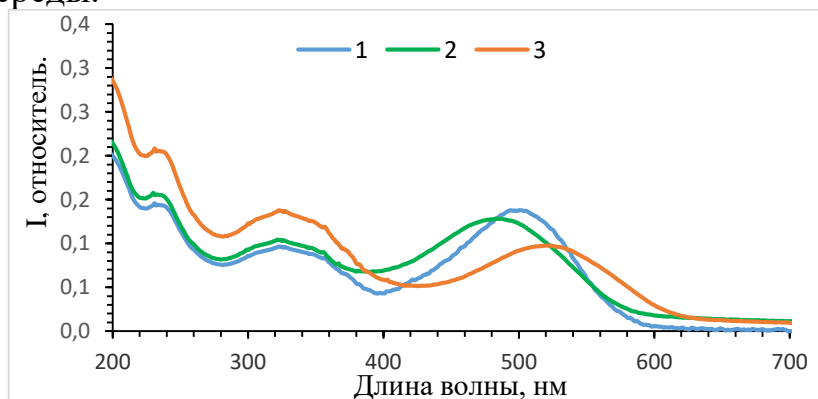


Рис. 2. Спектры электронного поглощения растворов АКС: 1) исходный; 2) Al_{13} ; 3) Al_{30} .

На спектре поглощения раствора АКС (рис. 2) в видимой части спектра присутствуют пики поглощения в области длин волн 501 нм, обусловленные $n \rightarrow \pi^*$ переходами электронов сульфогруппы, а также в УФ части в области длин волн 320 и 228 нм, относящиеся $\kappa\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в ароматических циклах. На спектрах поглощения раствора 1 и 2 имеются пики, которые различаются длиной волны, так на спектрах раствора 1 наблюдаются пики в области 480 нм, а у раствора 2 при 520-530 нм, что связано с составом комплекса, который образуется в результате взаимодействия АКС с полиоксокаатионами. Незначительное воздействие на местоположение пиков оказывает также значения pH, которые различаются для двух растворов с полиоксокаатионами (pH раствора 1 и 2, соответственно, 3,95 и 3,75), что также связано с состоянием золь в системе.

Также в данной главе диссертационной работы приводятся результаты СЭМ анализов кристаллов Al_{13} и Al_{30} , а также продуктов их дегидратации (термообработанных при 200-550°C). Установлено, что форма кристаллов и их размер для полиоксокаатионов имеют различные значения.

Раствор 2, содержащий в своем составе более крупных катионов Al_{30} отличается устойчивостью при хранении, в то время как для раствора 1 характерно выпадения осадка уже после хранения 30 часов. Полученные экспериментальные данные показывают возможность существования различия и в процессах внедрения полиоксокаатионов в межслоевое пространство ММ и в структуре и свойствах интеркалированных системах на их основе.

Зависимость выхода процесса внедрения ионов от начального соотношения Al^{3+} /глины приводится на рис. 3.

Процесс интеркалирования ионов Al_{13} и Al_{30} в межслоевое пространство ММ различается по выходу и продолжительности. Выяснилось, что увеличение концентрации интеркалирующего иона Al_{13} в растворе до 10 ммоль/г способствует поддержанию стабильных выходов интеркаляции (80,1%), а дальнейшее повышение полигидрооксокаатионов приводит к снижению выхода процесса, что свидетельствует об установлении обменного равновесия в системе ММ: Al_{13} .

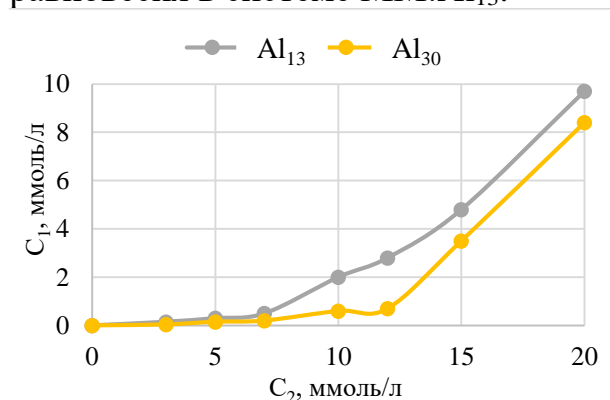


Рис. 3. Зависимость исходной и конечной концентрации интеркалирующего раствора в процессе модифицирования Навбахорского бентонита.

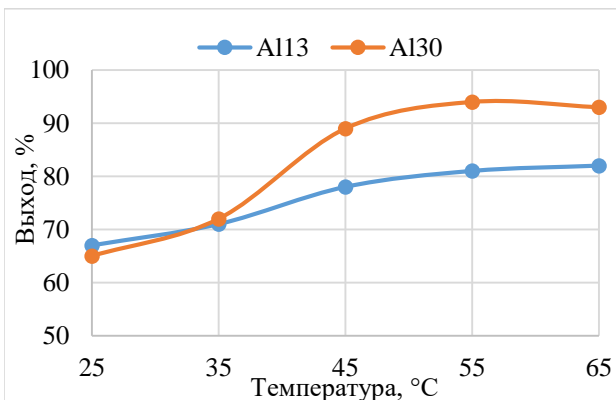


Рис. 4. Влияние температуры интеркалирования на выход процесса. Соотношение Al^{3+} /глина в системе 10.

Однако, для достижения равновесия в системе с Al_{30} необходимое количество поликатиона составляет 12 ммоль катиона на г ММ, при которых

достигаемое значение выхода составляет 94,16%. Такие различия во выходе и расходах поликатионов связаны с более высокими содержаниями алюминия в составе поликатиона, соответствующего одинаковым количествам обменных катионов.

Как оказалось, на продолжительность интеркалирования крупных катионов влияет их размер, так ионообменное равновесие в системе с более крупным полиоксокатионом Al_{30} достигается после 20 часов взаимодействия, в то время как для системы с меньшим по размерам поликатионом Al_{13} равновесие наступает около через 12-14 часов. Интенсификация процесса возможно при увеличении температуры и при использовании ультразвуковой обработки. Влияние температуры приводится на следующем рис. 4.

Как можно увидеть из рис. 4 с повышением температуры от 25 до 35°C незначительно повышается выход процесса, а дальнейшее повышение заметно отразится на значениях выхода, что особенно заметно в случае полиоксокатиона Al_{30} . Вероятно, что в первую очередь связано с увеличением скоростей диффузии крупных катионов в межслоевую поверхность ММ. Так повышение температуры от 35 до 45°C градусов повышает выход ионного обмена от 71 и 72 % до 78 и 89 %, соответственно для Al_{13} и Al_{30} . Поэтому необходимо проводить процесс интеркалирования полиоксокатионов в интервале температур 50-60°C.

Для определения структурных изменений в процессе интеркалирования с целью целенаправленного изменения стабильности и пористости применены комплексные методы анализов, включающие рентгенофазовые (РФА), спектрофотометрические и электронно-микроскопические методы анализов, а также методы классической аналитической химии.

Подготовка проб для рентгенофазового анализа проводилась в соответствии с существующими методическими указаниями. Для точной диагностики компонентов исследуемых образцов использовались три вида образцов: воздушно-сухой, насыщенной глицерином в течение 18 часов и термообработанный при температуре 600°C.

Результаты РФА показали, что величина d_{001} , определяющая размер щелевидных микропор, зависит от условий интеркалирования монтмориллонита и от размеров пиллар иона. Значения межплоскостного расстояния d_{001} для образцов, полученных на основе Al_{13} и Al_{30} (13-ММ и 30-ММ), различаются между собой. Значения базального рефлекса d_{001} и их интенсивности приводятся в табл. 1.

Таблица 1.

Значения d_{001} эффекта интеркалированных ММ и их интенсивности

Исходный образец	Соотношение Fe^{3+} /глина	d_{001}	I/I_0
НЦБ	-	12,3	78
13-ММ	12	17,7	81
30-ММ	12	19,1	83

Межплоскостное расстояние d_{001} для образцов, синтезированных с использованием полигидроксокатиона Al_{13} составляет 17,7-17,9 Å, а для поликатионов Al_{30} 18,9-19,2 Å. Изучение влияния термической обработки на термическую стабильность образцов показало, что термическое поведение материалов также определяется природой интеркалирующего катиона. Для

образцов 30-ММ величина d_{001} при нагреве до 500°C уменьшается только до 16,3-16,7 Å, а интенсивность первого базального отражения d_{001} падает до 74 %, что свидетельствует о сохранении микропористой структуры. В то время как для образца 13-ММ данные значения меняются в пределах 15,1-15,3 Å и 72-74% соответственно. Термическая стабильность данных интеркалированных систем обусловлена фиксацией нано размерных частиц оксидов Al (III), образующихся при дегидратации поликатионов алюминия, в межслоевом пространстве монтмориллонита. На рентгенограммах высушенных образцов 13-ММ и 30-ММ существуют линии, характерные для γ -AlO(OH) (020), отвечающая межплоскостному расстоянию 6,11Å. Термообработка при температуре 500°C способствует образованию γ -Al₂O₃ и сохранению в некотором количестве структуры бемита (γ -AlO(OH)) и, дальнейшее повышение температуры и продолжительности термообработки приводит к полному переобразованию бемита, о чем свидетельствует полное отсутствие характерных ему рефлексов. Таким образом, нагревание пилларов из поликатионов Al₁₃ и Al₃₀ должно привести к образованию структуры γ -Al₂O₃.

Интенсивность линий, характерных для соединений групп оксидов и гидроксидов алюминия при интеркаливании Al₁₃ менее значительны по сравнению с Al₃₀, что свидетельствует о низких содержаниях данных наночастиц в межслоевом пространстве у термообработанных монтмориллонитов.

Вместе с тем в данной главе приводятся результаты ИК-спектрального, электронно-микроскопического и термического анализов, которые также показали структурные изменения в составе исходного монтмориллонита при интеркаливании различных поликатионов алюминия.

Таблица 2.

Средний элементный состав обогащенного ММ и его интеркалированных форм*, мас. %

Образец	Al	Si	Na	Ca	Mg	Fe
НЦБ	8,10	28,8	2,01	0,8	1,1	1,2
13-ММ	11,98	26,8	0,36	0,1	0,1	0,9
30-ММ	13,21	27,8	0,32	0,1	0,2	0,8

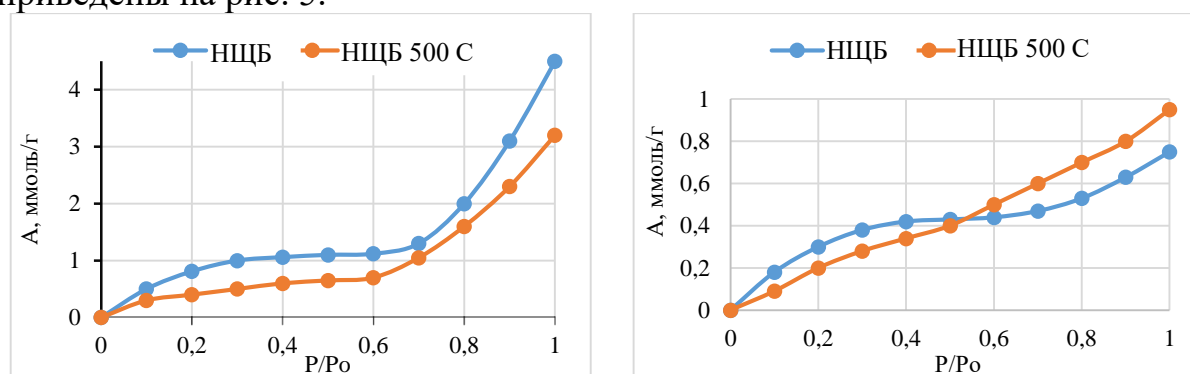
**термообработанные при 550°C.*

Согласно данным элементного анализа, в составе интеркалированных образцов, содержание алюминия возрастает. В образцах, модифицированных с применением раствора 1, содержание алюминия повысилось на 3,88%, а интеркалирование с более крупным Al₃₀ вызывает увеличение алюминия на 5,11%. При этом содержание алюминия меняется в соответствии с количеством обменных катионов в основном Na⁺ и выходом процесса интеркалирования.

В третьей главе «Исследование механизма адсорбционных процессов с участием Al-интеркалированных монтмориллонитов» представлены результаты экспериментальных исследований адсорбционных процессов с использованием различных адсорбатов и установления их механизма.

Текстурные характеристики образцов определены по количеству адсорбции паров воды и бензола на вакуумно-адсорбционной установке Мак-Бена. Данный метод адсорбции и десорбции паров полярного воды и неполярного бензола показал, что интеркалирование приводит к заметному

изменению характеристик поверхности. Адсорбция паров данных адсорбатов на образце НЩБ, а также на его прокаленной форме показало, что при прокаливании происходит изменение их поверхностных свойств. Изотермы адсорбции воды на исходном и прокаленном при 500°C образцах НЩБ приведены на рис. 5.



А)

В)

Рис. 5. Изотермы адсорбции паров: А) воды; В) бензола.

Сравнительное высокое значение количества адсорбции воды на исходном ММ 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 АЕ.

Кривые зависимости количества адсорбции паров бензола на исследуемых образцах ММ от остаточного давления имеют относительно схожие формы с изотермами адсорбции паров воды. Изотерма адсорбции паров бензола на НЩБ характеризуется выпуклой частью при малых относительных давлениях ($P/P_0=0,18$) значительно превышающей адсорбцию на его прокаленном образце. Однако, по форме второй части кривой, изотерма паров бензола имеет более горизонтальную форму.

По полученным данным определены значения текстурных показателей бентонитовых глин и их прокаленных форм, которые приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Текстурные характеристики НЩБ

Образец	Температура прокаливании, °С	A_{∞} , моль/кг	S , м ² /г	ΣV_{μ} , см ³ /г	ΣV_m , см ³ /г	ΣV_o , см ³ /г	R , нм
По адсорбции паров воды							
НЩБ	-	0,645	41,92	0,025	0,06	0,081	3,86
	500	0,346	22,52	0,016	0,04	0,0576	5,12
По адсорбции паров бензола							
НЩБ	-	0,249	59,88	0,0434	0,02	0,0665	2,22
	500	0,184	44,2	0,0483	0,04	0,084	3,81

На основании результатов по определению количеств адсорбции паров воды, вычислены значения удельной поверхности, которые составили: для НЩБ – 42 м²/г, а значения сорбционной емкости по парам воды составили 11,6 г воды на 1000 г НЩБ, соответственно.

Прокаливание НЩБ приводит к снижению количеств поверхностных гидрофильных групп, приходящихся на единицу площадь поверхности. Именно за счет уменьшения количеств гидроксильных групп гидрофобность поверхности ММ повышается. Поэтому наблюдается увеличение количеств адсорбции гидрофобного бензола на прокалённом НЩБ. Изотермы адсорбции паров бензола на прокалённом НЩБ отличаются от изотерм адсорбции паров воды отсутствием линейного участка повышения адсорбции. Однако адсорбция бензола на прокалённом НЩБ при малых относительных давлениях значительно превышает значения адсорбции бензола на исходном НЩБ.

Интеркалирование способствует увеличению адсорбции паров воды при низких значениях относительного давления, что свидетельствует об образовании новых микропор. Изотерма адсорбции паров воды на образце 13-ММ (100°C) имеет вид гистерезиса, показывающий протекание необратимой капиллярной конденсации. Максимальное количество адсорбированной воды составляет для 13-ММ и 30-ММ 8,1 и 7,5 моль/кг. По изотермам адсорбции паров воды на данных образцах по гистерезису петли можно заключить, что протекает необратимая полимолекулярная адсорбция на неоднородной поверхности адсорбентов. Петля гистерезиса на изотерме десорбции для образца 30-ММ смыкается при относительном давлении 0,17, что показывает наличие больших количеств микропор.

Как оказалось, окончательное дегидроксилирование при температурах более 560°C кроме уменьшения активных гидрофильных центров приводит к заметному снижению размеров доступных пор.

Количество адсорбции бензола на исходном НЩБ, а также его прокалённой форме (550°C) составляет 0,742 и 0,934 моль/кг, соответственно. Как оказалось, пилларирование образцов наоборот способствует увеличению адсорбционной активности по отношению к гидрофобному агенту. Так, для образцов 13-ММ и 30-ММ эти показатели имеют самые высшие значения и составляют 1,25 и 1,43 моль/кг, а для их прокалённых при 300°C форм количество адсорбции повысилось на 12,8 и 13,2 %, соответственно.

Значения показателей текстурных характеристик для изучаемых образцов были рассчитаны с использованием соответствующих моделей изотерм, полученные данные приведены в табл. 4.

Таблица 4.

Текстурные характеристики интеркалированных образцов ММ

Образец	Температура прокаливания, °С	A_{∞} , моль/кг	S , м ² /г	ΣV_a , см ³ /г	ΣV_b , см ³ /г	ΣV_0 , см ³ /г	R , нм
По адсорбции паров воды							
13-ММ	-	4,0	64,31	0,0393	0,03	0,072	2,24
	500	1,35	49,32	0,0135	0,01	0,024	2,52
30-ММ	-	4,2	93,14	0,0554	0,02	0,0756	1,62
	500	1,43	58,27	0,0177	0,01	0,0457	1,82
По адсорбции паров бензола							
13-ММ	-	0,742	61,15	0,06	0,01	0,066	1,84
	500	0,297	71,55	0,067	0,05	0,120	2,34
30-ММ	-	0,802	90,63	0,069	0,02	0,071	1,57
	500	0,435	104,72	0,087	0,04	0,130	1,42

Как показывают данные адсорбции паров воды природа интеркалирующего катиона в значительной степени влияет на значения среднего объема микро (V_a) и мезопор (V_b) образцов. Однако, прокаливание образца 13-ММ приводит к уменьшению значений объема мезопор до 0,024 и менее, в то время как для образца 30-ММ прокаливание не вызывает заметных изменений.

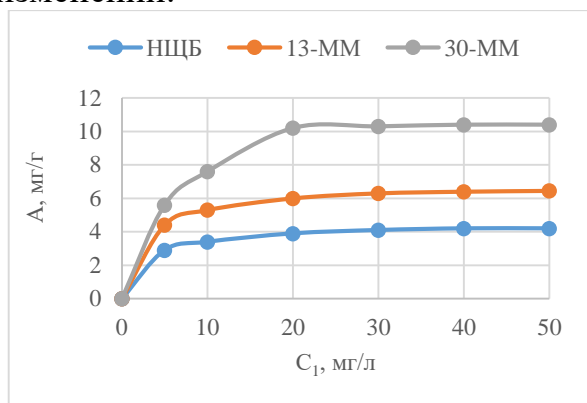


Рис. 6. Изотермы адсорбции дихромат ионов в нейтральной среде на изучаемых образцах.

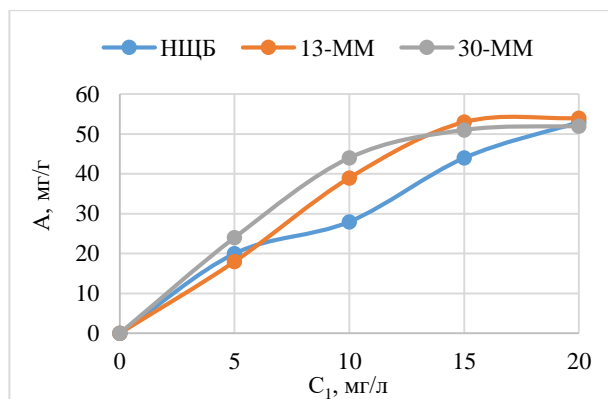


Рис. 7. Изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} .

Также в данной главе диссертационной работы приводятся результаты исследования адсорбционных характеристик Al-пиллар монтмориллонита по отношению к адсорбатам: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cu^{2+} , катионный краситель – метиленовый голубой (МГ) и анионный – конго красный (КК). Как можно заключить из кривых рис. 6 и 7 Al пиллар монтмориллонитам характерны повышения количеств адсорбции по сравнению с исходным образцом при одинаковых равновесных концентрациях адсорбтива в растворе. Предельные значения адсорбционной ёмкости (A_{\max}) и константа процесса (K), рассчитанные на основе линейного уравнения Ленгмюра представлены в табл. 5.

Таблица 5.

Характеристики адсорбции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионов на исследуемых образцах

Образец	A_{\max} , ммоль/г	K
НЩБ	0,021	72,7
13-ММ	0,032	73,3
30-ММ	0,055	42,2

Как показывают значения предельной адсорбции анионов дихромата на адсорбентах, интеркалирование природного бентонита приводит к заметному их повышению. Вместе с тем пилларирование крупных гигантских катионов Al_{30} более чем в два раза увеличивает адсорбционную активность по отношению к данному адсорбату, что связано с увеличением анионообменных центров адсорбции, в то время как для образца 13-ММ повышение предельной адсорбции составляет только 1,52 раза. Схожие изменения количеств адсорбции доказывают ранние предположения о различном воздействии природы интеркалируемого агента на поверхностные характеристики интеркалированных материалов на их основе.

Изучение кинетики адсорбции Cu^{2+} показало, что на начальный момент скорость адсорбции имеет максимальные значения. Для НЩБ, 13-ММ и 30-ММ в первые 10 мин скорости сорбции ионов Cu^{2+} соответственно равны: $67,2 \cdot 10^{-2}$; $77,5 \cdot 10^{-2}$ и $98,7 \cdot 10^{-2}$ мг/л*мин.

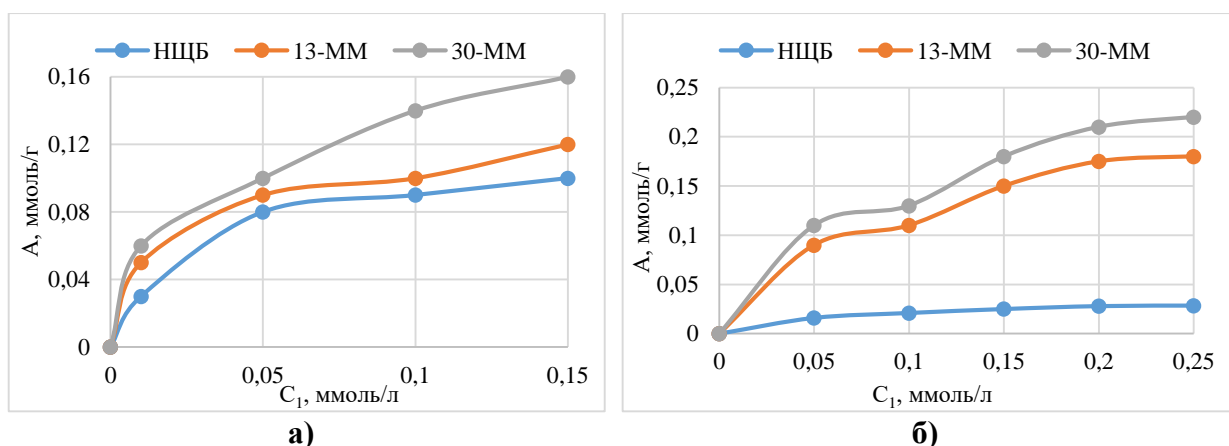


Рис. 8. Изотерма адсорбции МГ (а) и КК (б) на изучаемых образцах: 1) НЦБ; 2) 13-ММ; 3) 30-ММ.

Большую скорость в начальный момент, можно связать с существованием сил притяжения между катионами металлов и отрицательно заряженной поверхности алюмосиликатов. Быстрая сорбция в начальный момент и большее увеличение скорости с течением определённого времени связано с уменьшением устойчивости пограничного слоя к массопереносу из объемного раствора. Процесс состоит из стадий быстрой адсорбции и медленной адсорбции, в которой достигается равновесная адсорбция. Быстрая стадия связана с диффузией адсорбатов из объемного раствора к поверхности сорбента и их адсорбцией. Медленная стадия протекает за счет диффузии – массопереносом ионов в порах сорбента к его активным доступным центрам. Количество каждого иона связано с природой и концентрацией поверхностных активных центров.

Интеркалирование привело к повышению сорбционных характеристик образцов по отношению к катионному красителю по сравнению с исходными материалами, что свидетельствует о протекании адсорбции за счет образования химических связей между отрицательно заряженной поверхностью алюмосиликатов и большими катионами МГ, а также в порах, доступных по размерам. Прокаливание данных адсорбентов значительно снижает адсорбцию МГ на них, естественно, в данном процессе уменьшаются количества отрицательно заряженных активных центров интеркалированных материалов и общего объема доступных пор. В ряду образцов НЦБ, 13-ММ и 30-ММ адсорбционная способность по отношению к КК и МГ последовательно повышается. У всех пилларных образцов адсорбционная емкость по отношению к обоим красителям выше, чем у исходного ММ, что связано, прежде всего, с увеличением площади удельной поверхности и объема микропор.

Также в данной главе приводятся данные исследований влияния различных факторов на адсорбционные характеристики пиллар монтмориллонита, т.к. рН и температура системы. В процессе адсорбции КК ее значения становится высокой в кислой среде и постепенно снижается с повышением рН системы. Однако, для процессов Для МГ наблюдается обратный эффект. Такой эффект можно объяснить электростатическим взаимодействием между поверхностными группами адсорбента и функциональными группами молекул красителей.

Таблица 6.

Параметры изотермы Ленгмюра

Образец	A_0	K	Суд, м ² /г	G, Дж/моль	Адсорбционный объем, см ³ /г	Средний радиус пор, Å
МГ						
НЦБ	0,096	78,615	60,867	-10632,073	0,020	26,624
13-ММ	0,101	75,506	63,826	-10533,783	0,024	10,411
30-ММ	0,114	55,051	72,075	-9764,125	0,031	16,625
КК						
НЦБ	0,021	72,786	13,273	-10444,408	0,006	19,354
13-ММ	0,270	8,447	341,159	-5197,904	0,039	2,279
30-ММ	0,323	8,473	408,650	-5205,540	0,048	2,326

Экспериментальные данные адсорбции МГ на изучаемых образцах показали возможность описания их уравнением Ленгмюра при низких значениях равновесной концентрации, что доказано высокими значениями коэффициента корреляции R^2 . Однако повышение значений концентрации приводит к отклонению характеристик процесса от требований Ленгмюра и повышению степени применимости уравнения Фрейндлиха.

Интеркалированные материалы показывают значительно высокие значения текстурных показателей, рассчитанных по количествам адсорбции анионного красителя. Адсорбционный объем у пиллар материалов возрос более чем в 6 и 8 раз, соответственно для образцов 13-ММ и 30-ММ, при этом значения удельной поверхности достиг значений более 340 м²/г.

Значения n (константа Фрейндлиха) для всех процессов адсорбции МГ на изучаемых объектах меньше 1, следовательно, в интервале концентрации, для которых были проанализированы адсорбционные параметры, адсорбция характеризуется слабыми связями. Однако, значения $n > 1$ для системы с КК для пиллар монтмориллонитов показывают благоприятность для дальнейшего протекания процесса адсорбции с участием анионного красителя и пиллар материалов.

В четвертой главе «Адсорбционная сероочистка смесей углеводородов с использованием Al₃₀-пиллар монтмориллонита» приводятся данные экспериментальных исследований, направленных на изучение возможности применения 30-ММ для адсорбционной очистки углеводородных топлив.

Путём смешивания двух различных видов дизельного топлива – малосернистого (0,035% серы) и сернистого прямогонного нефтяного (0,2% серы) были получены модельные топливные растворы с различными содержаниями общей серы (от 0,035 < 0,2%).

В качестве объекта сравнения были также исследованы несколько различные виды адсорбентов, которые широко используются в различных странах для очистки углеводородных топлив: оксид алюминия марки АОА-А (производитель «Промкатализ») и AlumacD 2-5 (производитель «Bayer»), другие оксиды (Ni, Mo) марки ГО-70 (производитель «Промкатализ»), цеолит NaX и активированный уголь марки БАУ-А (производитель Экос-1).

Таблица 7.

Адсорбционная активность различных адсорбентов

Адсорбент	$S_{уд}, м^2/г$	$S, мг/кг$	$\omega, \%$	$A, мг/г$
АОА	229	5,1	93,2	0,131
Alumac D 2-5	331	14,3	81,2	0,091
ГО-70	221	10,8	83,2	0,102
NaX	212*	29,2	52,3	0,072
БАУ-А	334**	59	13,2	0,049
30-ММ	118*	5,9	90,9	0,125

S - остаточное содержание общей серы в очищенном топливе; ω – эффективность адсорбции сернистых веществ из топлива. * - рассчитанные на основе адсорбции паров воды; ** - рассчитанные, на основе адсорбции паров бензола.

Величина эффективности равновесной адсорбции отражает максимальную глубину очистки сырья от сернистых соединений, которую можно достичь с использованием конкретного адсорбента. Наибольшую эффективность адсорбции в отношении к сернистым смесям продемонстрировали адсорбенты на основе оксида алюминия (активный оксид алюминия – АОА). Использование этого типа адсорбента позволило получить топливо с остаточным содержанием общей серы менее 10 мг/кг, что соответствует стандарту качества ЕВРО-5.

Однако, Alumac D 2-5 показывает заниженные результаты, что может быть объяснен пониженной массовой долей оксида алюминия (93%) и повышенным содержанием оксида натрия по сравнению с первым адсорбентом (содержание оксида натрия около 0,1% согласно паспортным данным). Вероятно, большие количества ионов натрия влияет на общую и Льюисовую кислотность за счет нейтрализации гидроксильных групп, что способствует снижению количества адсорбированного сернистого соединения. Материалы, содержащие атомы переходных элементов, продемонстрировали также довольно высокую адсорбционную способность, хотя и меньшую, чем оксид алюминия.

Цеолиты и активированный уголь марки БАУ-А, обладающие наибольшими удельными площадями поверхностей и узкими порами, оказались малоэффективными для адсорбции сернистых соединений. Вероятно, такой результат может быть объяснен пространственными затруднениями при диффузии крупных молекул данных адсорбатов во внутренние поры адсорбента. Как показывают данные таблицы образец 30-ММ является одним из эффективных адсорбентов для очистки модельных растворов от сернистых соединений. Эффективность очистки составляет более 90% и при этом достигаются снижение концентрации серы менее 10 мг/кг.

Также в данной главе приводятся результаты исследований по созданию технологии промышленного производства пиллар материалов на основе Al_{30} -полиоксокаатионов и Навбахорского бентонита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ процессов синтеза полиоксокаатионов способствовал определению оптимальных их условий: температура синтеза Al_{13} составит $45 \pm 1^\circ C$, продолжительность не менее 15 ч, соотношение $OH^-/Al^{3+} = 2,4-2,6$, а температура гидротермальной обработки раствора данного катиона для

синтеза Al_{30} достигает значений не менее $120 \pm 1^\circ C$ под давлением 15 атм. в течение 4 ч.

2. Исследование состава и структурных особенностей кристаллов Al_{13} и Al_{30} спектральными, микроскопическими методами анализов способствовало установлению их различия и степени устойчивости. Раствор последнего катиона по сравнению с первым отличается более повышенной стабильностью в течение 2 месяцев, в то время как первый раствор после 3 суточного выдерживания образует белый осадок.

3. По результатам СЭМ кристаллы Al_{30} и продуктов его дегидратации при $200-550^\circ C$ представляют собой агломераты кристаллов с псевдогексагональным профилем размером менее 5-8 мкм. Форма кристаллов после термической обработки не меняется, а по данным гранулометрического анализа распределение частиц по размерам в исходном и дегидратированном Al_{30} идентичное. Образец Al_{13} характеризуется постепенным увеличением доли $\gamma-Al_2O_3$, что обуславливает рост оксидной составляющей и уменьшение доли гидроксидов. Температура полной дегидратации данных образцов различаются: для Al_{13} и Al_{30} составляет около 348 и $401^\circ C$.

4. Установлены оптимальные условия получения интеркалированных материалов на основе монтмориллонитовой глины и полиоксокаатионов Al_{30} . Высокие выходы процесса достигаются: при проведении процесса при температуре $50-60^\circ C$, и соотношении $Al^{3+}/\text{глина}$ не менее 10 ммоль/г, продолжительность процесса для поликатионов Al_{13} и Al_{30} составляет 14 и 20 часов, соответственно, а применение УЗ обработки в начальный момент интеркалирования способствует интенсификацию процесса и повышению выхода еще на 0,5-1%.

5. Установлено, что пилларирование катионов Al_{30} более чем в два раза увеличивает адсорбционную активность по отношению к дихромат иону, что связано с увеличением анионообменных центров адсорбции, в то время как для образца 13-ММ повышение предельной адсорбции составляет только 1,52 раза.

6. Интеркалирование приводит к увеличению адсорбционного объема по анионному красителю в 6 и 8 раза, соответственно для Al_{13} и Al_{30} монтмориллонита по сравнению с исходным образцом.

7. Разработана технология получения Al-интеркалированного монтмориллонита и получены опытно-промышленные партии адсорбентов, которые апробированы на промышленной базе при очистке углеводородных топлив от сернистых и смолистых веществ. При этом достигается более 90% очистки от вредных примесей.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE
PhD.03/30.12.2019.K/T.66.02NAMANGAN ENGINEERING
TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

**NAMANGAN ENGINEERING TECHNOLOGICAL INSTITUTE
INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY**

UTASHEV YOLQIN ISHNAZAROVICH

**OBTAINING Al_{30} -INTERCALATED MONTMORILLONITE AND ITS
COLLOIDAL CHEMICAL CHARACTERISTICS**

02.00.11 – Colloid and membrane chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY(PhD)
ON CHEMICAL SCIENCES**

Ташкент – 2022

The subject of the PhD thesis is registered in the High Qualification Commission of the Republic of Uzbekistan under the number of B2021.4.PhD/K450.

Dissertation work completed at the Institute of general and inorganic chemistry.

Abstract of the thesis in three languages (Uzbek, Russian and English (resume)) posted on the web site of «ZiyoNet» to the address www.ziynet.uz.

Academic Supervisor: Abdikamalova Aziza Baxtiyarovna
doctor of chemical sciences

Official opponents: Ismoilov Ravshan Isroilovich
Doctor of Chemical Sciences, professor
Raxmatkariyeva Firuza Gayratovna
Doctor of Chemical Sciences

Leading organization: Samarkand State University

The defense will take place «5» February 2022 at 15⁰⁰ o'clock at a meeting of the Scientific Council PhD.03/30.12.2019.K/T.66.02 at the Namangan Engineering and Technological Institute (Address: 160115, Namangan city, Kosonsoy street, 7. Tel: (0569) 228-76-71, Fax: (0569) 228-76-71; e-mail: niei_info@edu.uz.).

The thesis is registered at the Information Resource Centre of the Namangan Engineering and Technological Institute under registered №447 which can be found in the Information Resource Centre Address: 160115, Namangan city, Kosonsoy street, 7. Tel: (0569) 228-76-71, Fax: (0569) 228-76-71.

The abstract of dissertation was sent out on «20» January 2022 y.
Mailing protocol № 2 from «20» January 2022 y.)



O.K. Ergashev
Scientific council chairman for the award of a scientific degree, Doctor of Chemical Sciences

D.Sh. Sherkuziev
Scientific secretary of the Scientific Council
On the award of a scientific degree, Ph.D., Assoc. prof

I.D. Eshmetov
Chairman of the Scientific Seminar at the Scientific Council on the award of a scientific degree,
doctor of technical, prof

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the research work: Is the production of Al₃₀-intercalated montmorillonite, the study of their colloid-chemical characteristics.

The object of the research work: Are montmorillonite clay of the Navbakhor deposit, samples of Al₁₃ and Al₃₀ polyoxocations and adsorbents based on them.

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

an increase in anion exchange adsorption centers, while for the 13-MM sample, the

i

Implementation of research results. Based on scientific results on obtaining highly porous materials by modifying aluminosilicates with aluminum polyoxocations:

methods of gasoline purification from sulfur compounds using Al₃₀-pillar montmorillonite are included "in the list of promising developments for implementation in 2022-2023" in practice at Fergana Oil Refinery LLC (Reference of Fergana Oil Refinery LLC No. 01-08/324 dated December 10, 2021). As a result, on the basis of pillar adsorbents, the possibility of adsorptive desulfurization of gasoline up to 90.9% is provided;

methods for cleaning diesel fuel from sulfur and resinous compounds using Al₃₀-pillar montmorillonite are included "in the list of promising developments for implementation in 2022-2023" in practice at Fergana Oil Refinery LLC (Help of Fergana Oil Refinery LLC No. 01-08/324 dated December 10, 2021). As a result, on the basis of pillar adsorbents, the possibility of adsorptive purification of diesel fuel from the above-mentioned impurities of more than 90.0% is provided.

The structure and scope of the thesis. The dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a bibliography and an appendix. The volume of the thesis is 101 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Уташев Е.И., Абдикамалова А.Б., Эшметов И.Д. Интеркалированные системы в качестве адсорбентов // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* 2020. № 6(72). (02.00.00., № 2).

2. 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).

3. 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).

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

5. Уташев. Е.И., Маматалиев Н.Н., Абдикамалова А.Б., Исследование адсорбционных свойств Al-интеркалированных монтмориллонитов по отношению к $Cr_2O_7^{2-}$ ионам// *Universum: технические науки: электрон. научн. журн.* - 2021. 11(92) (02.00.00. №).

6. Абдикамалова А.Б., Калбаев А.М., Маматалиев Н.Н., Уташев Ё.И., Эшметов И.Д. Исследование поверхностных свойств модифицированных глин // *Научный вестник Самаркандского государственного университета.* – 2021. - №1. С. 46-50.

7. 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).

II бўлим (II часть; part II)

8. Калбаев А.М., Даулетова Ж., Уташев Е.И., Абдикамалова А.Б. Fe^{3+} -интеркалированные монтмориллониты // Қорақалпоғистон Республикасида хизмат кўрсатган фан арбоби, кимё фанлари доктори, профессор Қуанишбай Ўтениязовнинг 80 йиллик юбилейига бағишланган «Қорақалпоғистон Республикасида кимё ва кимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб масалалари» мавзусидаги илмий-амалий конференция материаллари тўплами. Нукус. 2021 й., 24 март. 237-238 б.

9. 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.

10. 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. 89.

11. Уташев Ё.И., Калбаев А.М., Абдикамалова А.Б. Интеркалированные системы на основе слоистых алюмосиликатов // «Табиий фанлар соҳасидаги долзарб муаммолар ва инновацион технологиялар» мавзусидаги халқаро илмий-амалий on-line анжумани 2020 йил 20-21 ноябрь Тошкент – 2020 й. 507-512 б.

12. Utashev Y.I., Mamataliyev N.N., Abdikamalova A.B. Identification of aluminum polyoxocations by photometric method // “Pedagogical sciences and teaching methods international conference” volume 1, Issue 7. November 2021. – Pp 43-46.

13. Уташев Ё.И., Mamataliyev N.N., Abdikamalova A.B. Исследование адсорбционных свойств аинтеркалированных монтмориллонитов // Global Symposium on Humanity and Scientific Advancements Hosted From Paris France November 30th 2021. – Pp. 44-45.

14. Уташев Е.И., Маматалиев Н.Н., Абдикамалова А.Б. Идентификация полиоксокатионов алюминия фотометрическим методом // Материалы международной научной и научно-технической конференции по теме “Современные проблемы биоорганической химии” Фергана, 23 ноября 2021 года. – С. 361-36.

15. Ё.И. Уташев, А.М. Қалбаев, Р.Ж. Эшметов, А.Б. Абдикамалова Интеркаляциялаш жараёнига ультратовушнинг тасирини ўрганиш // «Кимё ва кимёвий технология йўналишидаги долзарб муаммолар» Республика миқёсидаги ёш олимлар учун ташкил этилаётган онлайн илмий ва илмий-амалий анжумани. Тошкент, 2021 йил 20-21 декабрь. 304-305 б.

16. Уташев Ё.И., Маматалиев Н.Н., Қалбаев А.М., Маратов Н.К., Абдикамалова А.Б. Алюминийнинг гигантполиоксокатионларнинг синтези ва тузилиши // II-Республиканской научно-практической конференции с участием зарубежных ученых «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов» посвященная 90-летию со дня основания лаборатории Химии и химической технологии силикатов АН РУз, памяти заслуженного деятеля науки Узбекистана, д.х.н., проф. Н.А.Сиражиддинова и приуроченный Международному году «Стекло-2022» Тошкент, 2022 йил 19-20 январь. 551-554 б.

Автореферат «Наманган Мухандислик-технология институти Илмий-техник»
журнали тахририятида тахрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз
тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Босмахона лицензияси:



9338

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табоғи: 2,75. Адади 100. Буюртма № 9/22.

Гувоҳнома № 851684.
«Тірографф» МЧЖ босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Беруний кўчаси, 83-уй.