

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

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

МАМАТАЛИЕВ НОЗИМ НИМАДЖОНОВИЧ

**ХРОМ-АЛЮМИНИЙ ИНТЕРКАЛИРЛАНГАН
МОНТМОРИЛЛОНИТ: ОЛИНИШ УСУЛЛАРИ ВА ФИЗИК-
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 filosophy (PhD)

Маматалиев Нозим Нимаджонович

Хром-алюминий интеркалирланган монтмориллонит: олиниш усуллари ва физик-кимёвий хусусиятлари 3

Маматалиев Нозим Нимаджонович

Хром-алюминий интеркалированный монтмориллонит: способы получения и физико-химические характеристики 21

Mamataliev Nozim Nimadjonovich

Chromium-aluminum intercalated montmorillonite: methods of production and physico-chemical characteristics 41

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 45

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

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

МАМАТАЛИЕВ НОҚЗИМ НИМАДЖОНОВИЧ

**ХРОМ-АЛЮМИНИЙ ИНТЕРКАЛИРЛАНГАН
МОНТМОРИЛЛОНИТ: ОЛИНИШ УСУЛЛАРИ ВА ФИЗИК-
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 хузуридаги Олий Аттестация Комиссиясида В2021.4.PhD/К447 рақам билан рўйхатга олинган

Диссертация Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

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

Илмий раҳбар:

Абдикамалова Азиза Бахтияровна
кимё фанлари доктори

Расмий оппонентлар:

Ахмедов Улуг Каримович
кимё фанлари доктори, профессор

Акбаров Хамдам Икромович
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Ислом Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети

Диссертация химояси Умумий ва ноорганик кимё институти хузуридаги DSc.02.30.12.2019.К/Т.35.01 рақамли Илмий кенгашнинг «28» июнь 2022 йил соат 10⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru.

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (13-рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60); факс: (+99871) 262-79-90).

Диссертация автореферати 2022 йил «14» июнь куни тарқатилди.
(2022 йил «14» июндаги № 13- реестр баённомаси)

Б.С.Закиров

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

Д.С.Салиханова

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

И.Д.Эшметов

Илмий даража берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси ўринбосари, т.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертациясининг аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва талабгорлиги. Бутун дунёда қатламлари орасида фаол ионлар тутган интеркаляцияланган смектитлар ўзини самарали адсорбент, турли жараёнларда органик моддаларни ўзгартирувчи фаол фотокатализатор сифатида кўрсатди. Хусусан, хром пиллар гиллар углеводородларнинг каталитик оксидланиши, эфир ҳосил бўлиши ва спиртлардан сувни олиб тозалаш каби кенг кўламли кўрсаткичларда катализатор сифатида синовдан ўтказилгандан сўнг илмий тадқиқотчиларнинг эътиборини жалб қилди. Бундай материаллар термик барқарорлик, юқори солиштира юза, микро- ва мезоғовакларнинг доимий тақсимланиши, турли табиатга эга фаол марказларнинг мавжудлиги сингари такрорланмас сирт ва физик-кимёвий хусусиятлари билан катта аҳамиятга эгадир.

Ҳозирги кунда дунёда монтмориллонитга бой гиллар ва олигомер поликатионлар асосида янги юқори ғовакли материалларни яратиш бўйича илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Бу борада, хром ва бошқа металлларнинг олигомер навларини синтез қилиш шароитларини оптималлаштириш, уларнинг қатламли минералларга интеркаляциялаш, синтез даврида сув сарфини камайтириш, газ ва сувли муҳитлардан органик моддаларнинг оксидланиш жараёнида иссиқликка барқарорлигини, адсорбцион ва каталитик хусусиятларини ошириш, улар ёрдамида оқова сувлардан барқарор органик бирикмалар, хусусан нефть бирикмалари, фенол, лигнин, бўёқ моддалар, сирт фаол моддаларни тозалаш, микротўлқинли нурланиш ва ультратовушли ишлов бериш ёрдамида жараён давомийлигини қисқартиришга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Республикамизда смектит гуруҳи минераллари асосида функционал материаллар – самарали адсорбент ва катализаторлар ишлаб чиқариш технологиясини модернизация қилиш борасида салмоқли илмий-амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатидан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш»¹ йўналишидаги вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, саноатда ишлаб чиқариш ва атроф-муҳитни муҳофаза қилишнинг замонавий талабларига жавоб берадиган маҳаллий бентонит гилидан юқори самарали адсорбентлар ва каталитик фаол моддаларни яратиш, уларнинг таркиби, тузилиши ва фойдаланиш шартлари ўртасидаги боғлиқликни ўрнатиш бўйича илмий тадқиқотлар катта аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «Янги Ўзбекистоннинг 2022-2026 йилларга мўлжалланган

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

тараққиёт стратегияси» тўғрисидаги Фармони, Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021-йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта тамойили бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармонлари, 2017 йил 23-августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021- йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида»ги Қарори, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни бажаришга муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологияларини ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мувофиқлиги. Мазкур 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 Pinnavaia T.J., Klooprogge J.T., Ramirez J.H., Carriazo J., Tomul F., Zhou J., Chen Q., Gupta S., Reynolds R., Vergaya F., Коньковой Т.В., Ханхасаевой С.Ц., Бутмана М.Ф., Брызгаловой Л.В., Дашинамжиловой Э.Ц., Бадмаевой С.В., Кормош Е. ва бошқа олимлар илмий изланишлар олиб боришган.

Республикамизда ҳам К.С.Ахмедов томонидан модификацияланган қатламли системалар асосида самарали адсорбентлар олиш бўйича илмий мактаб яратилган бўлиб, ушбу соҳа ривожига олимлардан 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 катта ҳисса қўшдилар.

Ушбу олимлар томонидан табиий ресурсларни ўрганиш, уларни модификациялаш усуллари, шунингдек органик ва ноорганик табиатли адсорбатларга нисбатан адсорбцион хусусиятларини ўрганиш бўйича илмий-тадқиқот ишлари олиб борилган. Шу билан бирга, адсорбцион ва каталитик хусусиятларини сақлаган ҳолда пиллар материаллар тизимининг барқарорлигини ошириш масалалари ҳам мавжуд.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасининг илмий-тадқиқот режалари билан боғлиқлиги. 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 хром, хром-алюминий интеркалирланган монтмориллонит олиш усуллари ва уларнинг физик-кимёвий хусусиятларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

тизимнинг рН қиймати орқали Cr ва Cr/Al полиоксокатионларининг барқарорлигини тавсифлаш, Me^{3+}/OH^{-} нисбати, реактив сарфи, ҳарорат ва

поликатионлар шаклланиш жараёни давомийлигининг уларнинг ўлчам ва барқарорлигига таъсирини ўрганиш;

полиоксокатионларни синтез қилиш усули билан уларнинг кимёвий-минералогик таркиби, ғоваклилик, сирт қуввати ҳамда Cr ва Cr/Al интеркаляцияланган монтмориллонитларнинг гидродинамик ўлчамлари ўртасидаги боғлиқликни ўрнатиш;

Cr ва Cr/Al полиоксокатионлари таркиби ва структурасининг модификацияланган монтмориллонитнинг адсорбцион ва коллоид-кимёвий хоссаларига таъсирини ўрганиш;

гексан, толуол ва этанол буғлари адсорбцияси асосида ғоваклилик хусусиятларини аниқлаш;

сув буғлари ҳамда нам муҳитдаги адсорбция ва десорбция жараёнлари асосида модификацияланган материалларнинг ғоваклилик тузилиши барқарорлигини ўрганиш;

органик бўёқларга нисбатан модификацияланган материалларнинг адсорбцион ва каталитик фаоллигини ўрганиш;

Модификацияланган материаллар юзаси ва уларнинг Люис кислота марказларининг кислота-асос хусусиятларини аниқлаш;

Тадқиқотнинг объекти сифатида Лоғон бентонити, Cr³⁺ ҳамда Cr³⁺/Al³⁺ полиоксокатионлари намуналари ва улар асосида модификацияланган материаллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг предмети Cr³⁺ ҳамда Cr³⁺/Al³⁺ полиоксокатионларини синтез қилиш усуллари, шунингдек уларни монтмориллонитнинг қатламларо фазосига интеркалирлаш, уларнинг адсорбцион ва каталитик имкониятлари, сиртининг кислота-асос хусусиятларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда физик-кимёвий-рентгенофазавий, термогравиметрик, ИҚ-, УБ-, ЯМР-спектрал таҳлиллар, атом-адсорбцион спектроскопия, электрон микроскопия ва коллоид-кимёвий - калориметрик, кондуктометрик, титрометрик, индикатор усуллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

Cr, Al ва Cr+Al нинг барқарор полиоксокатионларини синтез қилиш шароитларидаги фарқлар, жумладан харорат, рН, жараён давомийлиги, Me³⁺/OH⁻ нисбати, концентрацияга боғлиқлиги аниқланган;

моно- ва кўп ядроли интеркалирловчи агентларнинг барқарорлиги рН диапазони кенглигининг ўзгариши билан боғлиқлиги ҳамда, Cr³⁺, Al³⁺, Cr³⁺/Al³⁺ поликатионларининг 0,1 М эритмалари учун рН диапазони мос равишда 1,7; 0,7; 2,0 га тенг эканлиги, бу эса аралаш поликатионларнинг барқарорлиги юқорилиги билан исботланган;

CH₃-π дан ташқари ароматик ҳалқа ва Al=O, Cr=O боғлари ҳисобига π - π таъсирлашиш мавжудлиги ҳисобидан пиллар материалларда толуол адсорбцияси кўрсаткичларининг гексанга нисбатан юқорилиги исботланган;

бўёқ моддалар адсорбцияси пиллар материаллар юзасида янги боғларнинг вужудга келиши ҳисобига бориши ҳамда метилен кўки (МК) адсорбциясининг эркин энергия қиймати ЛБ<Cr-ЛБ<Cr/Al-ЛБ, конго қизил

(КК) адсорбциясида эса ЛБ<Cr/Al-ЛБ<Cr-ЛБ қаторига мувофиқ келиши аниқланган;

КК тутган тизим учун ҳар иккала катализатор миқдорини 1 дан 3-3,5 г/л гача кўтарилиши реакция тезлигини 4-6 баробаргача ва унумини 100% гача ошириши, МК тизимида эса ўхшаш натижаларга эришиш учун Cr-ЛБ сарфи 1 г/л бўлиши аниқланган;

ЛБ нинг кислотали марказлари сонини интеркалирлаш жараёнида Cr-ЛБ ва Cr/Al-ЛБ учун мос равишда 0,015 дан 0,067 ва 0,029 гача ортиши, яъни кислота типигаги реакциялар учун катализаторлик имконияти аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

хром ва алюминий полиоксокатионларини синтез қилиш усуллари, оқава сувларни адсорбцион ва каталитик тозалаш учун монтмориллонит қатламларига мазкур полиоксокатионларни интеркалирлаш усуллари ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончилиги олинган натижалар физик-кимёвий тадқиқотнинг замановий усуллари кўллаш орқали ҳамда саноат тажриба синовлари билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти барқарор хром ва алюминий полиоксокатионлари синтези, интеркалирланган тизимларни олиш усуллари такомиллаштириш ҳамда адсорбент-адсорбат, катализатор-оксидловчи таъсир механизми ва қонуниятларини аниқлаш билан асосланган бўлиб, булар янги пиллар материаллар яратиш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти турли саноат мақсадлари учун маҳаллий хом ашё ресурслари асосида импорт ўрнини босувчи адсорбент ва каталитик фаол материаллар олиш технологиясини ишлаб чиқиш ҳамда олий таълим муассасалари ўқув жараёнида кимё ва кимёвий технология соҳасида магистр ва бакалаврлар тайёрлаш жараёнлари учун хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий этилиши. Монтмориллонитни хром ва алюминий полиоксокатионлари билан интеркаляциялаш асосида юқори ғовакли материаллар тайёрлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

хром-алюминийли интеркалирланган Логон бентонити асосида оқава сувларни нефт маҳсулотлари ва органик моддалардан каталитик зарарсизлантириш ёрдамида тозалаш технологияси «Шўртан газ кимё мажмуаси» МЧЖ нинг «2023-2024-йилларда амалиётга жорий этиш истиқболли ишланмалар рўйхати» киритилган («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2022 йил 5 майдаги 03-17-5/48-сон маълумотномаси). Натижада, саноат оқава сувларини талаб даражасигача тозалаш ва технологик циклга қайтариш имконини беради;

оқава сувларни органик моддалардан адсорбцион ва каталитик тозаловчи хром-алюминий интеркаляцияланган бентонит асосидаги адсорбент «Шўртан газ кимё мажмуаси» МЧЖ нинг «2023-2024-йилларда амалиётга жорий этиш истиқболли ишланмалар рўйхати» га киритилган

(«Ўзбекнефтгаз» АЖ нинг 2022 йил 5 майдаги 03-17-5/48-сон маълумотномаси). Натижада, Cr ва Cr/Al пилляр алюмосиликатлардан фойдаланилганда оқава сувлар таркибидаги углеводородлар концентрациясини мос равишда 96 ва 79% га камайтириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот ишининг асосий натижалари 9 та халқаро ва 9 та республика илмий-амалий конференцияларида муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг нашр этилганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 28 та илмий ишлар нашр этилган, жумладан 1 та монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси диссертацияларнинг асосий натижаларини нашр этиш учун тавсия қилган илмий нашрларда 9 та илмий мақола, 3 таси республика ва 6 таси халқаро журналларда нашр қилинган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, 4 та боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан ташкил топган. Диссертация ҳажми 118 бетдан иборат.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Диссертациянинг **кириш** қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари тавсифланган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мувофиқлиги, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, саноат тажриба-синовлари, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **«Интеркалирланган монтмориллонитлардан адсорбцион ва каталитик жараёнларда фойдаланиш истиқболлари»** деб номланган биринчи бобида, гил минералларининг умумий тавсифи, монтмориллонитларнинг тузилиши ва физик-кимёвий хоссалари, таркибида монтмориллонит тутган гилларни фаоллаштириш усуллари, интеркалирлаш жараёнини монтмориллонитларнинг коллоид-кимёвий хоссаларига таъсири, табиий ва модификацияланган монтмориллонитларнинг адсорбцион хоссалари кўриб чиқилган. Илмий адабиётларда қатламли алюмосиликатларнинг тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларига оид мавжуд маълумотлар умумлаштирган ва таҳлил қилинган. Интеркалирланган қатламли алюмосиликатлар синтези ва уларни адсорбция ва катализ жараёнларида қўллаш соҳасидаги тадқиқотларнинг ҳозирги ҳолати таҳлил қилинган. Нашр этилган кўплаб илмий ишларда интеркалирланган тизимларнинг каталитик хусусиятлари кислота типидagi катализ реакцияларини газли фазаларда ўрганишга бағишланганлиги қайд этиб ўтилган.

Қатламли алюмосиликатларнинг текстуравий ва физик-кимёвий хоссаларига интеркалирлаш жараёнининг таъсири ўрганилган. Шунингдек, уларнинг сувли муҳитда адсорбцион ва каталитик хоссаларини ўрганишга оид ишлар деярли кам бўлиб, катализатор сифатида органик бирикмаларнинг

оксидланишида қўллаш имкониятлари етарлича ўрганилмаган, бу эса ушбу соҳада тизимли тадқиқотлар олиб бориш зарурлигини тақозо этади.

Адабиётлар таҳлили маҳаллий бентонит гилларини газли, сувли ва углеводородли муҳитларда турли ифлослантирувчилардан адсорбцион ва каталитик тозаловчи юқори ғовакли материаллар сифатида қўллаш имкониятини кўрсатмоқда. Адабиётлар таҳлили диссертация ишининг мақсад ва вазифаларини шакллантириш имконини берди.

Диссертациянинг «**Дастлабки материаллар ва улар асосида интеркалирланган тизимларни тадқиқ этиш услубиётлари**» деб номланган иккинчи бобида ишнинг услубий қисми ёритилган бўлиб, бунда дастлабки монтмориллонит, полиоксокатионлар ва улар асосидаги интеркалирланган материалларнинг кимёвий-минералогик таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хусусиятларини ўрганиш услубиёти келтирилган.

Материалларни синтез қилиш учун монтмориллонитга бой Лоғон (Фарғона вилояти) бойитилган бентонитидан фойдаланилган. Дастлабки бойитилмаган бентонитнинг кимёвий таркиби оксидлар (% оғ.) кўринишида ифодаланган: SiO₂ - 56,32; Al₂O₃ – 17,87; Fe₂O₃ – 4,11; TiO₂ – 0,09; MgO – 1,67; MnO – 0,02; CaO – 0,25; Na₂O – 1,25; K₂O – 2,18; P₂O₅ – 2,06; SO₃ – 0,01; H₂O – 9,45; CO₂ – 1,37; б.қ.м. – 12,5

Гилларни бойитиш анъанавий усул асосида, яъни суспензиялар тайёрлаш, чўктириш ва сўнгида декантациялаш орқали амалга оширилди.

Бойитиш жараёни минералогик ва дисперсион таркибининг ўзгаришига ёрдам берди. Тадқиқот натижалари бўйича маълумотлар 1- ва 2-жадвалда келтирилган.

1-жадвал.

Дастлабки Лоғон кони бойитилмаган ҳамда бойитилган бентонитининг дисперс таҳлили (элаклар бўйича)

Намуна	Меш / мм					
	20/ 0,90	30/ 0,547	50/ 0,308	150/ 0,104	250/ 0,062	300/ 0,045
дастлабки Лоғон, %	2,21	8,28	54,85	17,08	13,04	4,56
бойитилган Лоғон, %	21,33	14,52	32,96	16,65	11,08	3,46

2-жадвал.

Лоғон кони табиий ва бойитилган бентонитининг минералогик таркиби, % оғ.

Намуна	ММ	Каолин	Гидрослю да	Хлоридла р	Бошқа қўшимчалар
табиий	41,24	21,60	28,90	6,30	1,96
бойитилган	93,60	1,10	3,30	0,11	1,88

Полиоксокатионлар синтези гидролизловчи агентлар ёрдамида амалга оширилган бўлиб, гидролизловчилар сифатида калий ва натрий гидроксид, кальцинирланган сода эритмалари, шунингдек уларнинг аралашмаларидан иборат эритмалари танлаб олинган. Алюминий ва хром тузларининг дастлабки концентрацияси 0,1 дан 1 М гача, гидролизловчи моддалар эса 0,1 дан 0,5 М гача вариантларда ишлатилди. Cr³⁺ ва Al³⁺ нинг моляр нисбати 1:1

дан 1:10 гача, $\text{Me}^{3+}/\text{OH}^-$ нисбати $1 \leq 3$ оралиғида олинган ва хона ҳароратида тизимнинг рН қиймати $5 \pm 0,5$ га етган. Синтезнинг давомийлиги 30 дақиқадан 50 соатгача ўзгартирилди. Полиоксокатионлар синтезининг тизим ҳарорати 20 дан 70 °С гача ўзгартириб турилади.

Хром (III) полиоксокатионларини монтмориллонитнинг қатламлараро фазосига интеркалирлаш учун полиоксокатионлар тутган эритма 50°С га қиздирилиб, ўзгармас ҳароратда доимо аралаштирилган ҳолда 1 г ММ га 15 ммоль катион ҳисобида бойитилган гил қўшилади. Олинган суспензиялар 1-7 кун давомида 20-25 °С ҳароратда сақланади. Қаттиқ фазани ажратиб олингандан сўнг дистилланган сув билан ювилади, ювилган сувда Cl^- ионлари мавжудлиги текширилади. Сўнг қуритилган намуналар эксикаторда сақланади.

Материалларнинг тузилиши ва хусусиятларини тадқиқ қилиш РФТ (XRD Empyrean PANalytical), ИҚ- (Avatar 360 FT-IR Nicolet iS50 Thermo Fisher Scientific), УБ-спектроскопия, электрон микроскопия (EVO MA10 SEM), ДТТ (Q-1500 D), атом-абсорбсион спектроскопия, потенциометрия, кондуктометрия, фотометрия усуллари асосида амалга оширилди. Электрокинетик потенциални аниқлаш электрофорез усулида, шунингдек, Zetasizer Nano қурилмасида амалга оширилди.

Сув, гексан, толуол, этанол буғлари адсорбцияси тадқиқи Мак-Бен қурилмасида ҳамда эксикатор усули асосида амалга оширилди. Эритмаларда адсорбцион фаолликни аниқлаш учун бўёқ эритмалари (метилен кўки (МК), кармуазин (К), конго қизили (КК)) иштирокида спектрал таҳлиллар ўтказилди. Бўёқ эритмаларининг концентрацияси 0,1 дан 1 ммоль/л гачани ташкил этди.

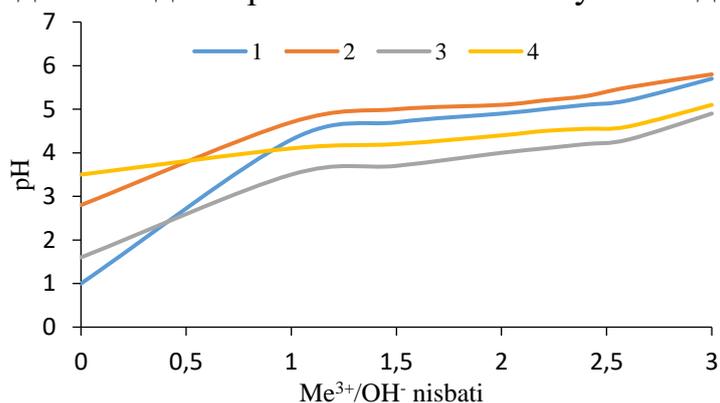
Диссертациянинг «Дастлабки бентонит ва у асосида хром/алюминий интеркалирланган материалларнинг тузилишини тадқиқ қилиш» деб номланган учинчи бобида полиоксокатионларнинг барқарорлигига турли омилларнинг таъсирини аниқлаш бўйича тадқиқот натижалари келтирилган, олинган рентгенограммалар асосида интеркалирланган намуналар тузилишидаги ўзгаришлар таҳлил қилинган, базал рефлекс қийматлари ва агрегатларнинг ўлчамлари ҳисобланган, Cr ва Cr+Al-устунли монтмориллонитларнинг физик-кимёвий тавсифлари аниқланган. Шунингдек, электрокинетик потенциал ва ноль заряд нуқтасини ўрганиш натижалари келтирилган.

Маълумки, ионлари эритманинг кенгрок рН оралиғида мавжуд бўла оладиган полигидрооксокатионларнинг барқарорлиги юқори бўлади. Шунинг учун полиоксокатионлар эритмасининг рН муҳитига гидролизловчи модда концентрацияси ва табиатининг таъсири ўрганилди. NaOH, KOH ва Na_2CO_3 сарфига кўра полиоксокатионлар эритмалари рН нинг ўзгариши ўрганилди.

Тузларнинг эритмаларини натрий гидроксид билан потенциометрик титрлаш натижасида олинган маълумотлар, ҳосил бўлган поликатионларнинг табиати турличалигини кўрсатди. Унга кўра суюлтирилган эритмаларда синтез қилинган Cr^{3+} полиоксокатионининг барқарорлиги юқорирок бўлади. Концентрациянинг ортиши полиоксокатион золлари мавжуд бўлган

эритманинг рН қийматлари оралиғини камайишига олиб келади. Тажриба натижалари шуни кўрсатадики, паст концентрацияларда эритмадаги хромли полиоксокатионларнинг барқарорлиги алюминийникига қараганда юқори бўлади. Бироқ, тузлар концентрациясининг ортиши улар барқарорлигининг ўзгаришига олиб келади. Cr^{3+} ва Al^{3+} ионлари асосидаги гетероядроли поликатионлар бошланғич концентрацияси камида 0,5 М бўлган эритмада синтез қилиниши керак. Ушбу катионлар нисбатининг таъсирини ўрганиш шуни кўрсатдики, иккила метал тузларининг мақбул концентрацияси 1:10 (Cr/Al) тенг. Айнан шундай нисбатларда барқарорлик кўрсаткичининг энг юқори қийматларига эришилган бўлиб, кенг рН диапазонлари ($3,2 \leq 5,2$) буни тасдиқлайди.

Тизимнинг рН қиймати ўзгаришига ҳарорат ва поликатионлар ҳосил бўлиш давомийлигининг таъсирини ўрганиш шуни кўрсатдики, ҳароратининг Al^{3+} тизимида (0,5М Al^{3+} , $\text{Al}^{3+}/\text{OH}^- = 2,4$) 53-56°C гача ортиши тизими рН ининг 4,5 дан 3,87 гача камайишига сабаб бўлади. Бу ўзгаришлар, биринчи навбатда, йирикроқ катион золларининг ҳосил бўлиши билан боғлиқ бўлиб, бунинг натижасида эритмадаги OH^- ионларининг концентрацияси сезиларли даражада камаяди ва рН нинг пасайиши кузатилади.



1-расм. $\text{Me}^{3+}/\text{OH}^-$ нисбатларининг рН га боғлиқлиги:
1) 1 М Cr^{3+} ; 2) 0,1 М Cr^{3+} ; 3) 1 М Al^{3+} ; 4) 0,1 М Al^{3+} .

Гидролизловчи восита сифатида КОН ишлатилган ҳолда тегишли металл катионларининг мавжудлик диапазони бироз кичик бўлади, бу эса сувли эритмалардаги паст барқарорликни исботлайди. Гидролизловчи восита сифатида Na_2CO_3 тизимнинг рН даражасини NaOH ва КОНга қараганда анча кам оширади. 1-расмда $\text{Me}^{3+}/\text{OH}^-$ нисбатда тизимнинг рН қийматини ўзгариш эгрилари келтирилган.

Расмдан кўриниб турибдики рН қийматининг энг катта ўзгариши 1М Cr^{3+} эритмасида рўй беради. 0,1 М Cr^{3+} ва 1 М Al^{3+} эритмаларини потенциометрик титрлаш эгри чизиклари ўхшаш шаклга эга ва рН ўзгариш диапазони тахминан 3 ва 3,3 бирликни, 0,1 М Al^{3+} ҳолатида эса оралиқ деярли икки баробар кам ва тахминан 1,6 бирликни ташкил этади. Экспериментал маълумотлардан кўриниб турибдики, гидролизловчи сифатида NaOH эритмаларидан фойдаланиш орқали энг барқарор ионларни олиш мумкин.

Интеркалирланган ММ синтези учун бойитилган гилнинг алмашинувчи катионларини алмаштириш учун зарур бўлган полиоксокатионлар миқдори

аниқланди. Бунинг учун дастлаб алмашинадиган Na^+ ; K^+ (ГОСТ 3594.3-93); Ca^{2+} ; Mg^{2+} (ГОСТ 3594.2-93) катионлар миқдори аниқланди, олинган маълумотлар 3-жадвалда келтирилган.

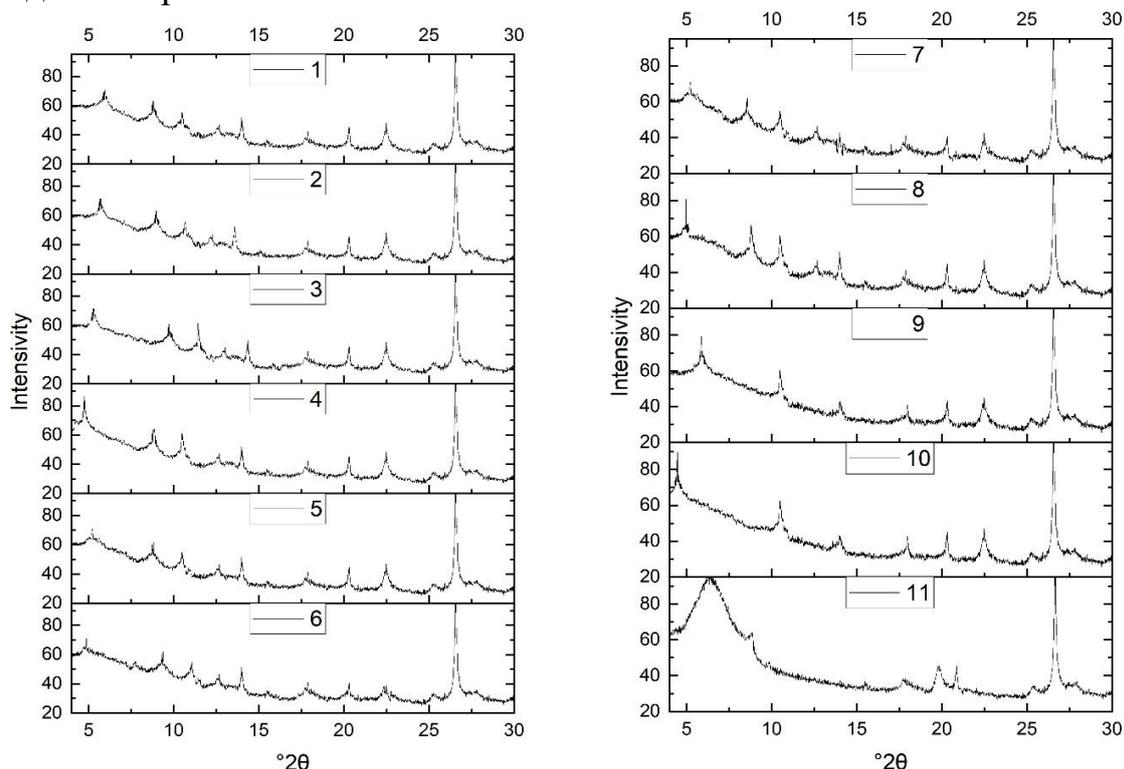
3-жадвал

Табийй ва бойитилган ЛБ нинг катион алмашинув комплекси

Намуна	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\Sigma_{\text{катион}}$	сувли экстракт рН	тузли экстракт рН
	мгек /100 г						
табийй	33.1	12.8	19.3	6.1	71.3	8.4	7.8
бойитилган	45.2	19.3	21.6	10.2	96.3	7.6	7.4

3-жадвалда келтирилган маълумотлардан кўришиб турибдики, бойитилган ЛБ нинг катион алмашинув комплекси Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионлари билан дастлабки намунадаги каби тасвирланган. Бироқ, бойитиш алмашинадиган катионлар миқдорининг сезиларли ўзгаришига олиб келди ва катион алмашиш қобилияти 71,3 дан 96,3 мэкв/100 г гача ортди. Бу ўзгариш биринчи навбатда гил бўлмаган моддалар, шунингдек каолинсимон моддалар миқдорининг камайиши ҳамда гидрослюдали гиллар ва асосий компонент - монтмориллонит миқдорининг ортиши билан боғлиқ.

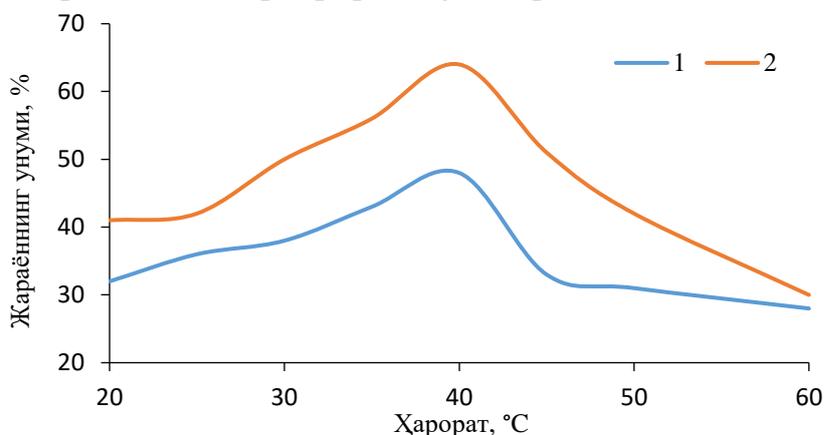
Фақат интеркалирловчи катион синтези билан фарқ қилувчи модификацияланган ЛБ намуналарининг қиёсий рентгенфазавий таҳлили 2-расмда келтирилган.



2-расм. Намуналарнинг рентген диффрактограммаси: 1) $\text{Cr}^{3+}/\text{OH}^- = 2$; $T = 22^\circ\text{C}$; 2) $\text{Cr}^{3+}/\text{OH}^- = 2$; $T = 70^\circ\text{C}$; 3) $\text{Cr}^{3+}/\text{OH}^- = 2,5$; $T = 22^\circ\text{C}$; 4) $\text{Cr}^{3+}/\text{OH}^- = 2,5$; $T = 70^\circ\text{C}$; 5) $\text{Al}^{3+}/\text{OH}^- = 2$; $T = 22^\circ\text{C}$; 6) $\text{Al}^{3+}/\text{OH}^- = 2$; $T = 50^\circ\text{C}$; 7) $\text{Al}^{3+}/\text{OH}^- = 2,5$; $T = 22^\circ\text{C}$; 8) $\text{Al}^{3+}/\text{OH}^- = 2,5$; $T = 50^\circ\text{C}$; 9) $(\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+})/\text{OH}^- = 2$; $T = 22^\circ\text{C}$; 10) $(\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+})/\text{OH}^- = 2$; $T = 50^\circ\text{C}$; 11) дастлабки бойитилган бентонит.

Дифрактограмма тасвирларидан кўриниб турибдики, d_{001} қийматлар турлича. Қатламларо масофа қийматларининг турличалигини сабаби поликатионнинг ўлчами ҳамда вақтга боғлиқ ҳолда унинг барқарорлигига боғлиқ бўлиши мумкин. Йирик ўлчамларига қарамай, беқарор ионлар монтмориллонит қатламларини нисбатан узоқ масофаларга кенгайтиришга қодир эмас. Қатламли тизим қатламларига интеркалирланган поликатионнинг барқарорлигини аниқлашнинг асосий мезонларидан бири юқори ҳароратда қиздиришдир. Қиздириш натижасида поликатион структурасининг ўзгариши биринчи навбатда d_{001} рефлекс интенсивлигининг камайишига олиб келади ва унинг жойлашишини каттароқ бурчаклар томонга ўзгартиради.

Брэгг-Вульф тенграмаси ёрдамида олинган қатламлараро масофа қийматларини интеркалирланган монтмориллонит гилларининг d_{001} эффекти ва уларнинг интенсивлик қийматлари билан таққослаш, қиздириш рефлекслари интенсивлигининг пасайишига олиб келади ҳамда интенсивлик қиймати полиоксокатион барқарорлигига қараб ўзгаради деган ҳулосага келиш мумкин. Олинган маълумотлар бошланғич реагентлар сарфи, ҳарорат ва синтез давомийлигига боғлиқ ҳолда полиоксокатионлар рН муҳитининг ўзгаришини экспериментал ўрганиш натижалари билан жуда мос келади. Олинган маълумотларга асосланиб, келгуси мақсадлар учун полиоксокатионларнинг энг барқарор намуналари танлаб олинди.



3-расм. Интеркалирлаш жараёни унумининг ҳароратга боғлиқлиги :
1) Cr^{3+} ; 2) $Cr^{3+} + Al^{3+}$

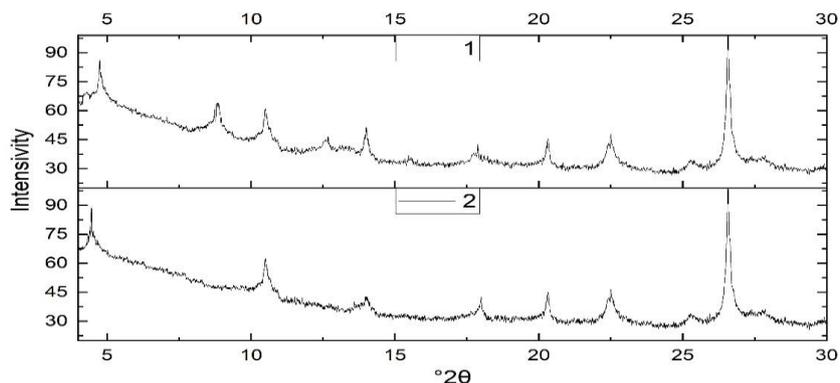
Интеркалирлаш жараёни унумдорлигига ҳароратнинг таъсирини ўрганиш шуни кўрсатадики, ҳароратнинг жараён унумига таъсири поғонасимон хусусиятга эга (3-расм). Хона ҳароратида ва жараённинг суткалик давомийлигида мавжуд алмашинувчи катионлар алмашинувининг тахминан 60% ига эришилади. Ҳароратнинг 50 °C га босқичма-босқич кўтарилиши ва бу кўрсаткични сақлаб туриш жараёнга салбий таъсир кўрсатади.

Жараён унумининг давомийликка боғлиқлигини ўрганиш шуни кўрсатадики, тизимнинг 28-30 соатлик тиним ҳолатидан сўнг тизимда алмашинув мувозанатини ўрнатилиши қарор топади. Cr^{3+} полиоксокатионлари ҳолатида эса суспензияни 50 соат тинч ҳолатда ушлаб

туришдан сўнг, деинтеркаляция жараёнининг кучайиши бошланади ва мазкур поликатион сувли суспензиясини кейинчалик сақлаш жараёни унумдорлигининг 60% гача ёки ундан камроқгача пасайишига олиб келади. Аралаш поликатионлар тутган тизимда ҳам тескари жараён кузатилади, фақатгина 90 соатлик тинимдан сўнг унумнинг пасайиши максимал 93% дан атиги 80% гача камаяди.

Cr ва Cr+Al интеркалирланган намуналарнинг рентгенфазавий таҳлил натижалари шуни кўрсатадики, d_{001} базал рефлекс қиймати 550 °C гача қиздирилганда мос равишда 15,8 ва 18,6 Å гача, d_{001} интенсивлиги эса мос равишда 83 ва 91% дан 75 ва 81% гача камаяди, бу эса дастлабки тузилишнинг муҳим қисми сақланишидан далолат беради.

Шеррер тенгламасидан фойдаланган ҳолда рентгенографик таҳлил натижаларига асосланиб, кристалли агрегатлар ўлчамлари ҳисоблаб чиқилган. Cr-ЛБ намунаси кристаллсимон агрегатлари ўлчамларини ҳисоблаш натижалари шуни кўрсатадики, зарралар асосан 9-12 нм атрофидаги ўлчамга эга, аммо тизимда деярли 1 ва 100 нм дан ортик ўлчамдаги зарралар мавжуд ва уларнинг сони ўртача 2% ни ташкил этади. Cr/Al-интеркалирланган ЛБ да кристаллар ўлчами бундай кенг диапазондаги қийматларга эга эмас. Асосан, агрегатлар ўлчами 6,5-7,2 нм атрофида бўлган кристаллар нанозаррачалар билан ифодаланади. Тахминан 1 нм ўлчамдаги агрегатлар улуши 1% дан ошмайди. Ҳисоблаш натижалари 100 нм дан катта заррачаларни намоён қилмади.



4-расм. Диффрактограммалар: 1) Cr-ЛБ; 2) Cr+Al-ЛБ.

Қатламли тизимларнинг зичлиги, ғоваклиги, заррачалар ўлчами бўйича тақсимоти каби механик ва физик-кимёвий хусусиятларини ўрганиш шуни кўрсатадики, интеркалирлаш дастлабки бентонитни асл зичлигининг ортишига олиб келишини кўрсатди, аммо шу билан бирга унинг сочма зичлиги қийматларининг пасайиши кузатилди, бу эҳтимол тизим ғоваклигининг ортиши ҳамда намликнинг пасайиши билан боғлиқ (4-жадвал).

4-жадвал

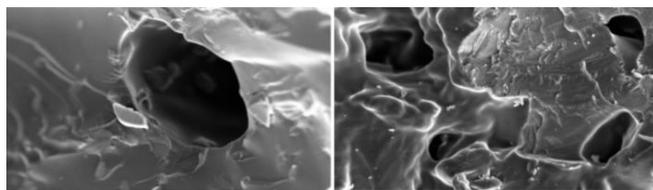
Ўрганилаётган намуналарнинг физик-кимёвий хусусиятлари

Намуна	Ҳақиқий зичлик, г/см ³	Оммавий зичлик, г/см ³	Намлик, %
Бойитилган ЛБ	2.33	1.71	13.0
Cr-ЛБ	2.54	1.62	7.2
Cr+Al-ЛБ	2.61	1.33	5.5

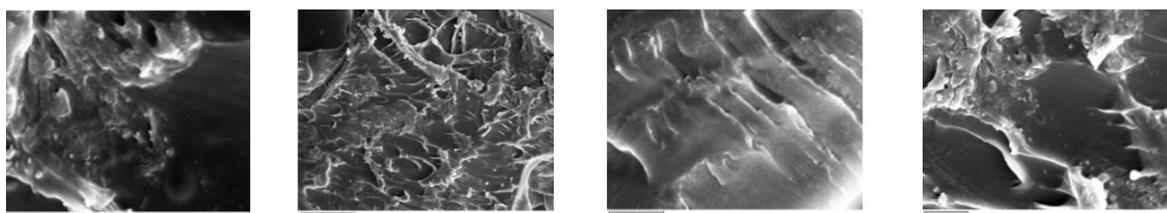
Сирт ўзгаришлари морфологияси электрон микроскопик ва электрон-кучли микроскоп усуллари таҳлили натижалари билан аниқланди (5- ва 6-расм). Микротасвирларда ЛБ нинг бойитилган шакли аниқ қатламли тузилишни намоён қилади, бунга сабаб алюмосиликатлар, айниқса минералларга бой смектит гуруҳи қурилганидан сўнг зичлашади. Бирок, барча қатламлар ҳам тегишли зичлашишда иштирок этмайди ва заррачалар тартибсизликка учраб, текисликлараро майдонда 2-3 мкм ўлчамли йирик овалсимон бўшлиқларни ҳосил қилади. Монтмориллонитни интеркалирлаш қатлам структурасини сезиларли ўзгаришига олиб келиб, текисликлараро бўшлиқларни камайтиради (6. б-расм).

Заррачаларнинг гидродинамик радиуси қийматлари аниқланган бўлиб, бунинг учун бойитилган ЛБ нинг дастлабки 0,1% суспензияси ва унинг интеркалирланган шакллари тайёрланди. Олинган маълумотлар 7-расмда кўрсатилган.

Пиллар материаллар заррачалар ўлчам пробаси жиҳатидан бир жинслилиги билан тавсифланади, айниқса интеркалирланган-пиллар-1ММ да бу сезиларли даражада намоён бўлади. Заррачалар дисперслигининг сезиларли ўзгариши нафақат модификациянинг натижаси, балки модификациялаш жараёнида қўлланилган механик таъсирлар ҳам бўлиши мумкин, чунки бу ҳам намуналар дисперслигининг пасайишига олиб келади. Cr-ЛБ ва Cr/Al-ЛБ нинг асосий қисми 180-220 нм ўлчамдаги заррачалар билан ифодаланади .



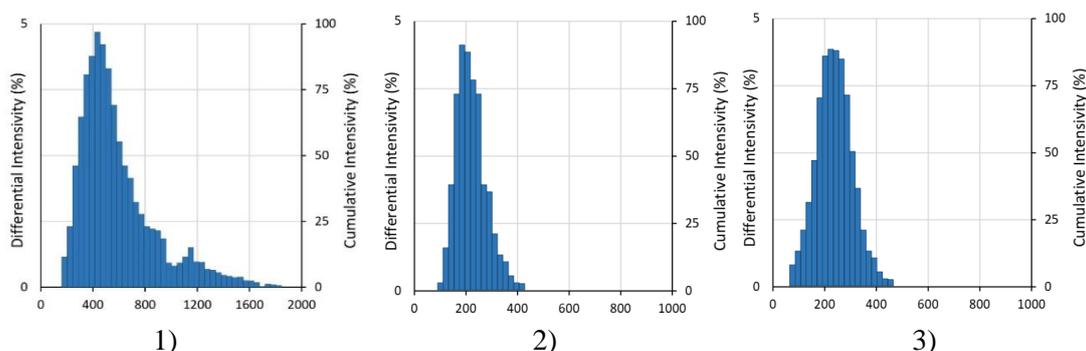
5-расм. ЛБ намуналарининг электрон микроскоп тасвирлари.



а)

б)

6-расм. а) Cr-ЛБ; б) Cr+Al-ЛБ.



1)

2)

3)

7-расм. Заррачанинг ўлчам жиҳатдан тақсимланиши (суьлтирилган сувли суспензияларда): 1) ЛБ; 2) Cr-ЛБ; 3) Cr+ Al -ЛБ.

Интеркалирлаш жараёнининг таркиб хусусиятларига таъсирини аниқлаш учун адсорбат сифатида гексан, толуол ва этанолдан фойдаланган ҳолда адсорбцион жараёнлар амалга оширилди.

6-жадвал

Гексан буғи адсорбцияси бўйича намуналарнинг ҳисобланган таркиби хусусиятлари

Намуна	$S_{\text{сол}}, \text{м}^2/\text{Г}$	$V_a, \text{см}^3/\text{Г}$	$V_b, \text{см}^3/\text{Г}$	г, нм
ЛБ	10,28	0,0084	0,03	2,18
Cr-ЛБ	13,68	0,011	0,03	1,99
Cr/Al-ЛБ	15,73	0,012	0,03	1,88

7-жадвал

Толуол буғи адсорбцияси бўйича намуналарнинг ҳисобланган таркиби хусусиятлари

Намуна	$S_{\text{сол}}, \text{м}^2/\text{Г}$	$V_a, \text{см}^3/\text{Г}$	$V_b, \text{см}^3/\text{Г}$	г, нм
ЛБ	18,65	0,013	0,004	1,84
Cr-ЛБ	27,32	0,02	0,008	2,09
Cr/Al-ЛБ	36,95	0,027	0,008	1,89

8-жадвал

Этанол буғи адсорбцияси бўйича намуналарнинг ҳисобланган таркиби хусусиятлари

Намуна	$S_{\text{сол}}, \text{м}^2/\text{Г}$	$V_a, \text{см}^3/\text{Г}$	$V_b, \text{см}^3/\text{Г}$	г, нм
ЛБ	25,21	0,019	0,004	1,79
Cr-ЛБ	43,42	0,034	0,011	2,11
Cr/Al-ЛБ	49,67	0,039	0,02	1,65

Сувли ёки бошқа кутбли муҳит таъсирида монтмориллонитнинг кристалл тузилиши бузилади, шунинг учун нам муҳитда (ёки спиртлар, феноллар ва бошқалар каби кутбли суюқликлар муҳитида) сақлаш монтмориллонит асосидаги материалларнинг (адсорбентлар, катализаторлар, ташувчилар ва бошқалар) хусусиятларига салбий таъсир кўрсатади. Шу боис бойитилган ЛБ ва у асосидаги интеркалирланган материалларнинг сув буғига нисбатан адсорбцион хусусиятлари ҳамда улар адсорбцион фаоллигининг барқарорлиги ўрганилди. ЛБ ва унинг қиздирилган шакли учун максимал адсорбция қийматлари мос равишда 5,9 ва 3,2 ммоль/г ни ташкил этди. Интеркалирланган материаллар максимал адсорбциянинг юқори қийматлари билан ажралиб турмасида, уларнинг пиллар шакллари паст адсорбцион кўрсаткичларни намоён этмайди ва сув бўйича адсорбцион қийматлари 4,1 ва 4,0 ммоль/г ни ташкил этади.

Ўрганилаётган объектларнинг барқарорлик даражасини аниқлаш учун эксикатор усулида адсорбцион жараёнлар ўтказилди. Экспериментал намуналар лаборатория шароитида 10 ой давомида эксикаторда сақланди. Маълум бўлдики, адсорбцион жараёнларга нисбатан хром моноядроли пилларларнинг барқарорлиги юқорирок. Бунда намуналарнинг солиштирма сирт юзаси деярли 1,3-1,5 марта камаяди. 5 та адсорбцион-десорбцион даврдан сўнг микроғоваклар ҳажмининг кичрайиши бошланиб, бу хол металл оксиди (гидроксид)дан ясалган қатламлараро устунлар тузилишининг

ўзгариши билан боғлиқ. Адсорбцион-десорбцион жараёнларнинг 9-10 мартагача оширилиши эса микроғовак ҳажмининг қийматларини 2 баробардан ортиқ камайтиради. 550 °С да қиздирилган намуналарнинг солиштирма сирт юзаси бир йилдан сўнг атиги 10% га камаяди. Модификацияланган шакллар солиштирма сирт юзасининг камайиши ҳам кукун, ҳам гранула шаклида сезиларлироқдир, чунки 6 ой мобайнида пасайиш 20% ни, бир йилда эса 50% ни ташкил қилади. Шу боис, цеолитлар сингари, пиллар материаллар ҳам адсорбцион хусусиятларини таъминловчи ғовакликларини сақлаб қолиш учун ёпиқ қоп ёки куруқ жойда сақланиши зарур.

Диссертациянинг «Cr ва Cr/Al-интеркалирланган монтмориллонитларнинг адсорбцион ва каталитик фаоллигини ўрганиш» деб номланган тўртинчи бобида интеркалирланган тизимлардан сувли муҳитда барқарор органик моддаларнинг адсорбентлари ва органик моддаларнинг оксидланиш деструкцияси учун катализаторлар сифатида фойдаланиш имкониятларини ўрганишга қаратилган экспериментал тадқиқот маълумотлари келтирилган. Турли табиатли органик бўёқларни адсорбциялаш натижалари кармуазин, конго қизили ва метилен кўк мисолида бошланғич ва пиллар ЛБ намуналари бўйича келтирилган.

Маълум бўлдики, интеркалирлаш монтмориллонит сирт зарядининг пасайишига олиб келади, бу эса сирт табиатининг ўзгаришига таъсир кўрсатади. Шу билан бирга, монтмориллонит юзасида қарама-қарши зарядларнинг мавжудлиги уларнинг табиати ва ўлчамига қараб катион ва анионларнинг адсорбцияланишига ёрдам беради. Бўёқ модда: ЛБ тизимидаги адсорбцион мувозанатни ёритиш учун Ленгмюр, Фрейндлих ва Дубинин-Радушкевич тенгламаларидан фойдаланилган.

Сув буғлари бўйича Cr ва Cr/Al-пиллар ММ нинг солиштирма сирт юзаси тахминан 70 ва 82 м²/г, метилен кўки бўйича эса 385,8 ва 349,5 м²/г ни ташкил қилади. Метилен кўкининг Cr-ЛБ билан адсорбцион таъсирлашуви Cr/Al-ЛБ га қараганда кучлироқдир. Интеркалирланган материалларда катион бўёқлар адсорбциясининг юқори бўлиши бўёқ зарраларини зич жойлашганлиги билан боғлиқ бўлиши мумкин. Бироқ, родамин С нинг ўлчамлари ўхшаш бўлишига қарамай, ушбу модда учун солиштирма сирт майдони биринчисидан анча кичик бўлиб 112,3 ва 137,6 м²/г ни ташкил қилади.

Фрейндлих тенгламаси адсорбат мувозанат концентрациясининг нисбатан юқори қийматларида ЛБ+МК тизимидаги адсорбцион мувозанатни тўлиқ тавсифлайди. Бироқ, интеркалирланган устунли материаллар учун ушбу моделни қўллаш даражасининг деярли камайиши корреляция коэффиценти қийматлари билан тасдиқланади. Ленгмюр тенгламасидан фойдаланган ҳолда топилган қийматлар билан солиштирилганда ушбу коэффицентларнинг кичиклиги интеркалирланган пиллар материалларининг юзаси ЛБ га қараганда энергетик жиҳатдан бир жинслилигини исботлайди. Шу боис, интеркалирлаш катионли бўёққа нисбатан фаол адсорбция марказларининг энергетик эквипотенциаллигини оширишга ёрдам беради.

КК адсорбцияси бўйича ЛБ нинг ҳисобланган солиштирма сирт юзаси 22,314 м²/г ни, интеркалирланган пиллар материаллар Cr-ЛБ ва Cr/Al -ЛБ учун эса мос равишда 108,2 ва 118,4 м²/г ни ташкил этди. Бу эса адсорбат

ҳолида кузатилгани каби, азорубин адсорбцияси мувозанат концентрациясининг ортиши билан ортади ва ЛБ учун 0,03 ммоль/л ва Cr-ЛБ ва Cr/Al-ЛБ намуналари учун, мос равишда 0,18-0,20 ммоль/л концентрацияда максимал қийматга етади. Анион бўёқларнинг дастлабки ЛБ, уларнинг интеркалirlанган шакллари ва қиздирилган шаклларидаги адсорбция натижаларини таққослаш юқоридаги адсорбция жараёни натижалари билан ўхшашлигини кўрсатди. Бошланғич ғоваклик ва фаол адсорбцион марказларнинг камайиши туфайли иссиқлик билан ишлов берилган ЛБ паст адсорбцион фаолликни намоён қилади. Маълум бўлишича, Cr ва Cr/Al поликатионлари билан интеркалirlлаш анионлар бўйича сирт фаолликни бир неча марта ортишига олиб келади.

Интеркалirlланган пиллар бентонитларининг фотокаталитик фаоллиги лаборатория шароитида МК ва КК эритмаларига нисбатан 190-1000 нм чегара оралиғида спектрофотометрик усулда ўрганилди. МК ва КК конверсиясига каталитик бўлмаган оксидланиш жараёнида эриган кислороднинг боғлиқлигини ўрганиш эриган кислородли эритмада бошланғич 4 мг/л концентрацияли бўёқларнинг 120 дақиқа давомида атиги 2-3% ида содир бўлиши аниқланди.

Сувли эритмага Cr-, Cr/Al-ЛБ ни киритиш МК учун хусусиятли чўққиларнинг интензивлигини сезиларли даражада ўзгартиради, яъни 610 нм да пасайиш кузатилади. Ушбу бўёқ эритмасини сақлаш вақтида тўлиқ рангсизланиш содир бўлиб, бу хромофорли азо гуруҳнинг йўқолиши туфайли содир бўлади. Бунда, 2 соатлик ўзаро таъсирлашишдан сўнг Cr-ЛБ ли тизимда 240 нм ютилиш соҳасида тегишли чўққиларнинг тўлиқ йўқолиши кузатилади, бу эса антраценли ароматик тизимларнинг параланиши ёки унинг пиллар материаллар юзасида адсорбцияланишидан далолат беради. Бироқ, оксидланиш деструкциясининг ушбу шароитида Cr/Al ли тизими учун конверсия унумига характерли қийматлари тахминан 60% ни ташкил этади, бу вақтда ЛБ ли тизим учун тегишли чўққиларнинг пасайиши атиги 18-21% ни ташкил қилиб, бу МК нинг оксидланиши билан эмас, балки фақат бўёқнинг ЛБ даги адсорбцияси билан боғлиқ бўлиши мумкин. Шу сингари ўзгаришлар КК эритмаларида ҳам кузатилади.

Ўрганилаётган материалларнинг каталитик фаоллиги тизимга водород пероксиди қўшилган ҳолда уларнинг таркибидаги Cr нинг % миқдорига боғлиқ бўлиб, ЛБ < Cr/Al-ЛБ < Cr-ЛБ қаторида ортади.

Интеркалянтларнинг киритилиши билан кислотали марказлар сонининг ўзгаришига олиб келиши аниқланган бўлиб, бу бир нечта структуравий O²⁻ билан ўралган алмашинувчи (координатив тўйинмаган) Cr³⁺ ва Al³⁺ ионлари сонининг ортиши билан боғлиқ. ЛБ нинг қиздириш хароратини оширилиши ва модификацияси Люис фаол марказлари сонининг кўпайишига олиб келади. Ушбу ҳолда, кислотали марказлар сони интеркалirlланган катионнинг миқдори ва табиатига боғлиқ ҳолда ўзгаради. Шу сабабли, Люис кислотаси марказларининг кўпайиши ва олинган экспериментал маълумотлар синтезланган пиллар материалларни кислота типидagi реакциялар учун катализатор сифатида ишлатиш имкониятини намоён этади.

ХУЛОСА

1. Суялтирилган эритмаларда интеркалirlлаш учун Cr³⁺ полиоксокатионларининг барқарорлиги синтез жараёнида алюминийникидан юқоридир. Концентрациянинг ортиши полиоксокатионлар золи мавжуд

бўлган эритманинг рН қийматлари оралиғини камайтиради. Al^{3+} поликатионлари синтези кўпроқ концентрланган эритмаларда (бирок 1М дан катта бўлмаган) ва аксинча, Cr^{3+} поликатионлари учун 0,1-0,5 М концентрациялари оралиғида ва Cr^{3+}/Al^{3+} ионлари асосидаги гетероядроли поликатионлар синтези бошланғич концентрацияси камида 0,5 М бўлган эритмада амалга оширилиши зарурлиги аниқланди.

2. Гидролизловчи восита сифатида КОН ишлатилган ҳолда тегишли металл катионларининг мавжудлик диапазони бироз кичик бўлади. Карбонат ионларининг салбий таъсири (гидролизловчи восита Na_2CO_3) полиоксокатионларнинг ўлчамлари ва хусусиятлари билан боғлиқ бўлиб, бу айниқса Cr^{3+} катионлари учун сезиларли. Маълумотлардан кўринадики, гидролизловчи восита сифатида Na_2CO_3 тизимнинг рН даражасини NaOH ва КОНга қараганда анча кам оширади. Бирок, Na_2CO_3 ва КОН гидролизловчи воситалардан фойдаланиш жараёнида хром ва алюминий тузларининг суюлтирилган 0,1 М эритмалари учун тўлиқ чўкишига қараб рН ўзгариши деярли бир хил бўлади.

3. Cr ва Cr+Al интеркалирланган монтмориллонитларнинг базаль рефлекс қийматлари мос равишда 17,5 ва 19,8 Å билан тавсифланади ва материалларнинг 550 °С гача қиздирилиши ушбу қийматларни мос равишда 15,8 ва 18,6 Å гача ва интенсивлигини мос равишда 83 ва 91% дан 75 ва 81% гача камайишини кўрсатади, бу эса дастлабки структуранинг муҳим қисми сақланиб қолганлигидан далолат беради.

4. Cr-ЛБ намунаси кристаллсимон агрегатларининг ўлчамларини ҳисоблаш натижалари шуни кўрсатадики, зарралар асосан 9-12 нм атрофидаги ўлчамга эга, аммо тизимда деярли 1 ва 100 нм дан ортиқ ўлчамдаги зарралар мавжуд ва уларнинг сони ўртача 2% ни ташкил қилади. Cr/Al-ЛБ да кристаллар 6,5-7,2 нм ўлчамдаги нанозаррачалар билан ифодаланади. $1 \pm 0,1$ нм ўлчамдаги агрегатларнинг улуши 1% дан ошмайди.

5. Ўрганилаётган объектларда метилен кўки (МК) адсорбциясининг эркин энергия қиймати ЛБ<Cr-ЛБ<Cr/Al-ЛБ қаторида ортиб боради, конго қизил (КК) адсорбциясида эса ЛБ<Cr/Al-ЛБ<Cr-ЛБ қаторига мувофиқ келади ва барча ҳолларда эркин энергиянинг қиймати 8 кЖ/моль дан катта бўлиб, ушбу материаллар юзасида бўёқлар адсорбцияси янги боғланишларнинг шаклланиши ёки ион алмашинуви жараёни ҳисобига содир бўлишини кўрсатади.

6. Cr-ЛБ тизими учун ароматик халқанинг тўлиқ йўқолиши (100%)га 2 соат атрофида сарфланади, бу вақтда Cr/Al-ЛБ ва ЛБ учун 60 ва 18-21% тозаланишга эришилади. Бундан келиб чиқадики, ўрганилаётган материалларнинг каталитик фаоллиги органик бўёқларнинг водород пероксиди иштирокидаги оксидланиш деструкциясида уларнинг таркибидаги Cr нинг % миқдорида боғлиқ бўлиб, ЛБ<Cr/Al-ЛБ<Cr-ЛБ қаторида ортади.

7. Cr-ЛБ ва Cr/Al-ЛБ учун интеркалирлаш жараёнида дастлабки бентонитнинг кислотали марказлари миқдори мос равишда 0,015 дан 0,067 ва 0,049 мол/кг гача ортиши аниқланган бўлиб, бу синтезланган материалларни кислотали реакциялар учун катализатор сифатида ишлатиш имкониятини кўрсатади.

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

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

МАМАТАЛИЕВ НОЗИМ НИМАДЖОНОВИЧ

**ХРОМ-АЛЮМИНИЙ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЙ
МОНТМОРИЛЛОНИТ: СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ФИЗИКО-
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 В2021.4.PhD/К447

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии.

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

Научный руководитель:	Абдикамалова Азиза Бахтияровна доктор химических наук
Официальные оппоненты:	Ахмедов Улуг Каримович Доктор химических наук, профессор
	Акбаров Хамдам Икромович Доктор химических наук, профессор
Ведущая организация:	Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова

Защита состоится «28» июня 2022 г. в «10⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc.02.30.12.2019.К/Т35.01 при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90; e-mail: ionxanguz@mail.ru

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за № 13, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а). Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90.

Автореферат диссертации разослан «14» июня 2022 года.
(Реестр за № 13 от «14» июня 2022 года).

Закиров Б.С.

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

Салиханова Д.С.

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

И.Д.Эшметов

Зам.председателя 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 всем мире интеркалированные смектиты, имеющие между слоями активные ионы, показали себя в качестве эффективного адсорбента, активного фотокатализатора при различных процессах превращения органических веществ. В частности, хром пиллар глины привлекли внимание исследователей после тестирования в качестве катализаторов в широком диапазоне показателей, таких как каталитическое деструкция углеводородов, образование сложных эфиров и удаление воды из спиртов. Данные материалы имеют важное значение за счет уникальных поверхностных и физико-химических свойств, таких как термическая стабильность, развитая удельная поверхность, регулярное распределение микро- и мезопор, а также наличие активных центров различной природы.

В настоящее время в мире проводятся научно-исследовательские работы по созданию новых высокопористых материалов на основе монтмориллонитовых глин и олигомерных поликатионов. В связи с этим особое внимание уделяется оптимизации условий синтеза олигомерных разновидностей хрома и др. металлов, интеркалирования их в слоистые минералы, сокращению времени синтеза и расхода воды, повышению термической устойчивости, адсорбционных и каталитических свойств при окислении органических веществ из газовых и водных сред, очистки сточных вод от устойчивых органических соединений, в частности от нефтепродуктов, фенола, лигнина, красителей и поверхностно-активных веществ, сокращению продолжительности процесса за счет использования микроволнового и ультразвукового методов очистки.

В нашей республике достигнуты значительные научно-практические результаты модернизации технологии производства функциональных материалов – эффективных адсорбентов и катализаторов на основе минералов группы смектита. В Стратегии действий по развитию Республики Узбекистан определены задачи в направлении – «модернизация и диверсификация промышленности путем перехода на новый уровень качества по быстрому развитию производства готовой продукции с высокой прибавочной стоимостью на основе глубокой переработки ресурсов местного сырья, высокотехнологических сфер переработки»¹. В этом аспекте большое значение имеет научные исследования по созданию высоко эффективных адсорбентов и каталитически активных веществ на основе местной бентонитовой глины, отвечающих современным требованиям промышленного производства и охраны окружающей среды, установлению связи между особенностями состава, структуры и условиями их получения.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан № ПФ-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового

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

Узбекистана на 2022-2026 годы», Указе Президента Республики Узбекистан №УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах» и 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, принятых в данной сфере.

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

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

В нашей стране К.С.Ахмедовым 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., 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, а также по исследованию адсорбционных характеристик по отношению к адсорбатам органической и неорганической природы. Вместе с тем имеются вопросы по повышению устойчивости системы пиллар материалов при сохранении адсорбционных и каталитических характеристик.

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 способы получения хром-алюминий интеркалированных монтмориллонитов и установление их физико-химических характеристик.

Задачи исследования:

охарактеризовать устойчивость полиоксокатионов Cr и Cr+Al через pH системы, исследование влияния соотношения Me^{3+}/OH^- , расхода реагентов,

температуры и продолжительности процесса формирования поликатионов на их размер и устойчивость;

установление взаимосвязи между методом синтеза полиоксокатионов и химико-минералогическим составом, пористой структурой, поверхностного заряда, а также и гидродинамическими размерами Cr и Cr/Al интеркалированных монтмориллонитов;

исследование влияния состава и строения полиоксокатионов Cr и Cr/Al на адсорбционные и коллоидно-химические свойства пиллар монтмориллонита;

установление характеристик пористой структуры на основе адсорбции паров гексана, толуола и этанола;

исследование устойчивости пористой структуры пиллар материалов в зависимости от адсорбционных и десорбционных процессов с парами воды и влажной среды;

исследование адсорбционной и каталитической активностей пиллар материалов по отношению к органическим красителям;

установление кислотно-основных характеристик поверхности пиллар материалов и их кислотных центров Льюиса;

Объектами исследования являются бентонит Логонского месторождения, образцы полиоксокатионов Cr^{3+} и Cr^{3+}/Al^{3+} и пиллар материалы на их основе.

Предметом исследования являются методы синтеза полиоксокатионов Cr и Cr/Al, а также интеркалирования их в межслоевое пространство монтмориллонита, их адсорбционные и каталитические способности, кислотно-основные характеристики поверхности.

Методы исследования. В диссертации использовались физико-химические методы рентгенофазового, термогравиметрического, ИК-, УФ-спектральных анализов, атомно-адсорбционной спектроскопии, электронной микроскопии и коллоидно-химические – калориметрические, кондуктометрические, титрометрические, индикаторные методы анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

установлены влияния температуры, продолжительности процесса, соотношения Me^{3+}/OH^- , концентрации раствора при синтезе устойчивых полиоксокатионов Cr, Al, и Cr+Al.

доказано, что устойчивость как моноядерных, так полиядерных пилларирующих агентов связано с шириной диапазона изменения pH, при которых данный поликатион существует в растворе и интервал изменения pH для 0,1 М растворов Cr^{3+} , Al^{3+} Cr^{3+}/Al^{3+} поликатионов составляет 1,7; 0,7 и 2,0 что показывает большую устойчивость смешанных поликатионов;

доказано, что повышенное значение адсорбции толуола на пиллар материалах по сравнению с гексаном связано с наличием π - π взаимодействия за счет ароматического кольца и Al=O, Cr=O связей, в дополнении CН- π взаимодействию.

установлено, что адсорбция красителей на поверхности пиллар материалов протекает за счет образования химических связей и изменение

величины свободной энергии адсорбции метиленового голубого (МГ) соответствует ряду ЛБ<Cr-ЛБ<Cr/Al-ЛБ, а при адсорбции конго красного (КК) ряду ЛБ<Cr/Al-ЛБ<Cr-ЛБ;

установлено, что повышение количества каждого катализатора в системе с КК от 1 до 3-3,5 г/л увеличивает скорость реакции в 4-6 раз, а выход до 100%, а для достижения схожих результатов в системе МГ достаточно 1 г/л расхода Cr-ЛБ.

установлено повышение количеств кислотных центров ЛБ при интеркалировании от 0,015 до 0,067 и 0,029, соответственно для Cr-ЛБ и Cr/Al-ЛБ, что демонстрируют возможность использования полученных материалов в качестве катализаторов реакций кислотного типа.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны методы синтеза полиоксокатионов хрома и алюминия, методы интеркалирования данных полиоксокатионов в слои монтмориллонита для адсорбционной и каталитической очистки водных сред.

Достоверность результатов исследования подтверждается обоснованием полученных результатов применением современных методов физико-химических исследований и опытно-промышленными испытаниями.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования обосновывается усовершенствованием методологии синтеза устойчивых поликатионов хрома и алюминия и интеркалированных систем, установлением механизма и закономерностей взаимодействия адсорбент-адсорбат, катализатор-окислитель, которые послужат базой для создания новых пиляр материалов.

Практическая значимость результатов исследований заключается в разработке технологии получения импортозамещающих адсорбентов и каталитически активных веществ на основе местного сырья для различных промышленных целей, и применения 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 хрома и алюминия:

технология очистки сточных вод с использованием каталитического обезвреживания от нефтепродуктов и органических веществ на основе хром и алюминий Логонского бентонита включены «в перечень перспективных разработок для реализации в 2023-2024 годах» в практику ООО «Шуртанский газохимический комплекс» (Справка АО «Узбекнефтегаз» № 03-17-5/48 от 5 мая 2022 г). В результате, очищенная сточная вода характеризуется меньшей степенью токсичности и отвечает требованиям промышленного производства для возврата их в технологический цикл;

адсорбент на основе хром-алюминий интеркалированного бентонита для адсорбционной и каталитической очистки сточных вод от органических веществ включен «в перечень перспективных разработок для реализации в

2023-2024 годах» в практику ООО «Шуртанский газохимический комплекс» (Справка АО «Узбекнефтегаз» № 03-17-5/48 от 5 мая 2022 г). В результате, использование Cr и Cr/Al пиллар алюмосиликатов при очистке сточных вод позволило снизить концентрацию углеводородов, соответственно на 96 и 79 %.

Апробация результатов исследования. Основные результаты данного исследования обсуждались на 9 международных и 9 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликование результатов исследования. По теме и материалам диссертации опубликовано 28 научных работ, в том числе, 1 монография, 9 научных статей, 3 в республиканских и 6 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 118 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 **«Перспективы применения интеркалированных монтмориллонитов в адсорбционных и каталитических процессах»** рассмотрены общие характеристики глинистых минералов, структурные и физико-химические свойства монтмориллонитов, способы активации монтмориллонит содержащих глин, влияние интеркаляции на коллоидно-химических свойства монтмориллонитов, адсорбционные свойства природных и модифицированных монтмориллонитов. Обобщены и проанализированы имеющиеся в литературе сведения о структуре и физико-химических свойствах слоистых алюмосиликатов. Проведен анализ современного состояния исследований в области синтеза интеркалированных слоистых алюмосиликатов и применения их в процессах адсорбции и катализа. Отмечено, что большое число публикаций посвящено изучению каталитических свойств интеркалированных систем в газофазных реакциях кислотного катализа.

Изучено влияние процессов интеркалирования на текстурные и физико-химические свойства слоистых алюмосиликатов. Имеется сравнительно мало работ по изучению их адсорбционных и каталитических свойств в водных растворах, недостаточно изучены возможности их применения в качестве катализаторов окисления органических соединений, что диктует необходимость проведения систематических исследований в этой области.

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

Во второй главе диссертации «**Методики исследования исходных материалов и интеркалированных систем на их основе**» представлена методическая часть работы, включающая методики исследования химико-минералогического состава, строения и физико-химических характеристик исходного монтмориллонита, полиоксокатионов и пиллар материалов на их основе.

Для синтеза материалов были использованы обогащенные бентонитовые глины Логонского месторождения (Ферганская область), богатыми монтмориллонитом. Химический состав исходных необогащенных глин представлен оксидами (масс.%): SiO₂ - 56,32; Al₂O₃ - 17,87; Fe₂O₃ - 4,11; TiO₂ - 0,09; MgO - 1,67; MnO - 0,02; CaO - 0,25; Na₂O - 1,25; K₂O - 2,18; P₂O₅ - 2,06; SO₃ - 0,01; H₂O - 9,45; CO₂ - 1,37; п.п.п. - 12,5.

Обогащение глин проводилось по традиционному способу. Навеска очищенной от механических крупных примесей глины Логонского месторождения распускалась в дистиллированной воде, взятой в объемном соотношении 1:10. Для перевода всех обменных катионов в Na⁺-формы в суспензию добавлялось расчётные количества кальцинированной соды. Оптимальное количество модификатора устанавливалось по изменению значений pH суспензии после отстаивания. Суспензия подвергалась ультразвуковой обработке для ускорения процесса роспуска - диспергирования и оставлялась в покое в течение 1-10 суток. Отделенная центрифугированием от жидкой фазы твердая фаза высушивалась при температуре 100±2°C, после измельчения с использованием лабораторной мельницы (Мельница ножевая, до 20000 об/мин, универсальная, ИКА М 20) просеивалась в размере 250 меш виброситой SY300.

Обогащение способствовало изменению минералогического и дисперсионного состава. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1. и в табл. 2.

Таблица 1.
Дисперсионный анализ исходного и обогащенного бентонита Логонского месторождения (по ситовому анализу)

Образец	Меш / мм					
	20/ 0,90	30/ 0,547	50/ 0,308	150/ 0,104	250/ 0,062	300/ 0,045
исходный Логон, %	2,21	8,28	54,85	17,08	13,04	4,56
обогащенный Логон, %	21,33	14,52	32,96	16,65	11,08	3,46

Таблица 2.

**Минералогический состав природного и обогащенного бентонита
Логонского месторождения, % по масс.**

Образец	ММ	Каолин	Гидрослюда	Хлориды	Другие примеси
Природный	41,24	21,60	28,90	6,30	1,96
Обогащенный	93,60	1,10	3,30	0,11	1,88

Синтез полиоксокатионов осуществлялся с использованием растворов гидролизующих агентов, в качестве которых были выбраны растворы гидроксидов калия и натрия, кальцинированной соды, а также их смеси. Исходная концентрация солей алюминия и хрома варьировалась от 0,1 до 1 М, а гидролизующего агента от 0,1 до 0,5 М. Мольное соотношение Cr^{3+} и Al^{3+} составило от 1:1 до 1:10, а соотношение $\text{Me}^{3+}/\text{OH}^-=(1\leq 3)$ и при комнатной температуре в течение этого значения рН системы достигал $5\pm 0,5$. Продолжительность синтеза менялась от 30 минут до 50 часов. Температура системы синтеза полиоксокатионов варьировалась от 20 до 70°C.

Для интеркалирования полиоксокатионов хрома (III) в межслоевое пространство монтмориллонита раствор содержащий полиоксокатионы нагревались до 50°C, постоянно перемешивая при постоянной температуре добавлялась обогащенная глина в расчете на 1 г ММ 15 ммоль катионов. Полученные суспензии выдерживались при температуре 20-25 °С в течение 1-7 суток. Отделения твердая фаза промывалась дистиллированной водой, а промывные воды исследовались на наличие ионов Cl^- . Далее высушенные образцы хранились в эксикаторе.

Для исследования строения и свойств материалов использованы: РФА (XRD Empyrean PANalytical), ИК- (Avatar 360 FT-IR Nicolet iS50 Thermo Fisher Scientific), УФ-спектроскопия, электронная микроскопия (EVO MA10 SEM), ДТА (Q-1500 D), атомно-абсорбционная спектроскопия, потенциометрия, кондуктометрия, фотометрия. Исследование электрокинетического потенциала проводилось методом электрофореза, а также на приборе Zetasizer Nano.

Исследование адсорбции паров воды, гексана, толуола, этанола были проведены на установке Мак-Бена, а также на основе эксикаторного метода. Для установления адсорбционной активности из растворов были проведены спектральные анализы с использованием растворов красителей (метиленовый голубой (МГ), родамин В (РБ), кармуазин (КМ)) и ПАВ (сульфонол, неонол). Концентрации растворов ПАВ и красителей составили от 0,1 до 1 ммоль/л.

В третьей главе «Исследование структуры исходного бентонита и хром/алюминий пиллар материалов на их основе» представлены результаты экспериментальных исследований по установлению влияния различных факторов на устойчивости полиоксикатионов, анализированы изменения структуры интеркалированных образцов на основе полученных рентгенограмм, рассчитаны величины базального рефлекса и размер агрегатов, установлены физико-химические характеристики Cr и Cr+Al-

пиллар монтмориллонитов. Также приведены результаты исследования электрокинетического потенциала и точки нулевого заряда.

Известно, что устойчивость полигидрооксokатионов больше у того иона, который в растворе существует при широких интервалах pH. Поэтому были исследованы влияния концентрации и природы гидролизующего агента на изменение pH среды растворов полиоксokатионов. Изучено изменение pH растворов пиллар катионов в зависимости от расхода NaOH, KOH и Na₂CO₃.

Полученные данные в результате потенциометрического титрования растворов солей гидроксидом натрия свидетельствуют об различной природе получаемых поликатионов. Так устойчивость полиоксokатионов Cr³⁺ больше при синтезе их в разбавленных растворах. Повышение концентрации приводит к сужению интервала значений pH, при которых золи полиоксokатионов существуют в растворе. Экспериментальные результаты показывают, что устойчивость полиоксokатионов хрома больше, чем алюминия при низких концентрациях в растворе. Однако, повышение концентраций исходных солей приводит к изменению их устойчивости. Гетероядерные поликатионы на основе ионов Cr³⁺ и Al³⁺ следует синтезировать в растворе с исходной концентрацией не менее 0,5М. Исследование влияния соотношения данных катионов показало, что оптимальными концентрациями солей двух металлов является 1:10 (Cr/Al). Именно при таких соотношениях достигаются самые большие значения показателя устойчивости, а чем свидетельствуют широкие интервалы pH (3,2≤5,2).

Изучение влияния температуры и продолжительности формирования поликатионов на изменение pH среды показало, что повышение температуры системы с Al³⁺ (0,5М Al³⁺, Al³⁺/OH⁻=2,4) до 53-56°С способствует снижению pH системы от 4,5 до 3,87. Данные изменения связаны в первую очередь с образованием золь более крупных катионов, за счет чего в растворе значительно снижаются концентрации OH⁻ ионов и наблюдается уменьшение pH.

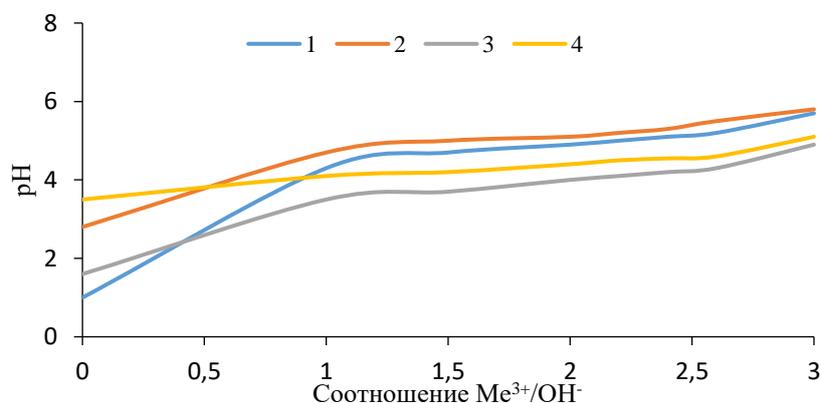


Рис. 1. Зависимость pH от соотношения Me³⁺/OH⁻: 1) 1 М Cr³⁺; 2) 0,1 М Cr³⁺; 3) 1 М Al³⁺; 4) 0,1 М Al³⁺.

При использовании KOH в качестве гидролизующего агента интервал существования катионов соответствующих металлов несколько ниже, что доказывает меньшую устойчивость в водных растворах. Na₂CO₃ в качестве

гидролизующего агента повышает рН системы значительно меньше по сравнению с NaOH и KOH.

Кривые изменения рН системы от Me^{3+}/OH^- приведены на рис. 1.

Как показывает данный рисунок наивысшим значениям изменения рН подвергается система 1 М раствора Cr^{3+} . Кривые потенциметрического титрования растворов 0,1 М Cr^{3+} и 1 М Al^{3+} имеет схожую форму и интервал изменения рН составляет около 3 и 3,3 единиц, в то время как для 0,1 М Al^{3+} интервал практически в два раза меньше и составляет около 1,6 единиц. Из экспериментальных данных следует, что наиболее устойчивые ионы можно получить при использовании растворов NaOH в качестве гидролизующего агента.

Для синтеза пиллар ММ устанавливалось значение количества полиоксокатионов, необходимое для замены обменных катионов обогащенной глины. Для этого сперва определялись количества обменных катионов Na^+ ; K^+ (ГОСТ 3594.3-93); Ca^{2+} ; Mg^{2+} (ГОСТ 3594.2-93), полученные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Катионообменный комплекс обогащенного ЛБ

Образец	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\Sigma_{\text{катион}}$	рН водной вытяжки	рН солевой вытяжки
	мгэкв/100 г						
Природный	33,1	12,8	19,3	6,1	71,3	8,4	7,8
Обогащённый	45,2	19,3	21,6	10,2	96,3	7,6	7,4

Как показывают данные табл. 3., у обогащенного ЛБ катионообменный комплекс представлен также, как и исходный образец ионами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Однако обогащение привело к заметному изменению количеств обменных катионов и катионообменная емкость повысилась от 71,3 до 96,3 мгэкв/100 г. Данное изменение прежде всего связано снижением количеств неглинистых веществ, а также каолинистой и гидрослюдистой глины и повышением содержания основного компонента – монтмориллонита.

Сравнительный рентгенофазовый анализ образцов пиллар ЛБ, которые различаются только синтезом пиллар катиона приведены на рис. 2.

Как можно увидеть из дифрактограмм образцов величины d_{001} различны. Причиной для различных значений межплоскостного расстояния может быть, как размер поликатиона, так и его устойчивость во времени. Несмотря на большие размеры малоустойчивые ионы не способны раздвинуть слои монтмориллонита на сравнительно большие расстояния. Одним из главных критериев для установления устойчивости поликатиона, интеркалированного в слои слоистой системы является прокаливание при высокой температуре. Изменение структуры поликатиона в результате прокаливании в первую очередь вызывает снижение интенсивности рефлекса d_{001} и меняет его местоположение в сторону больших углов.

Сравнивая значения межплоскостного расстояния, полученные с использованием уравнения Брэгга-Вульфа на основе значений d_{001} эффекта

интеркалированных монтмориллонитовых глин и их интенсивности можно заключить, что прокаливание приводит к понижению интенсивности рефлексов и значения интенсивности меняется в зависимости от устойчивости полиоксокациона. Полученные данные прекрасно согласуются с результатами экспериментального исследования изменения рН среды полиоксокатионов в зависимости от расходов исходных реагентов, температуры и продолжительности синтеза. На основе полученных данных для дальнейших целей были взяты наиболее устойчивые образцы полиоксокатионов.

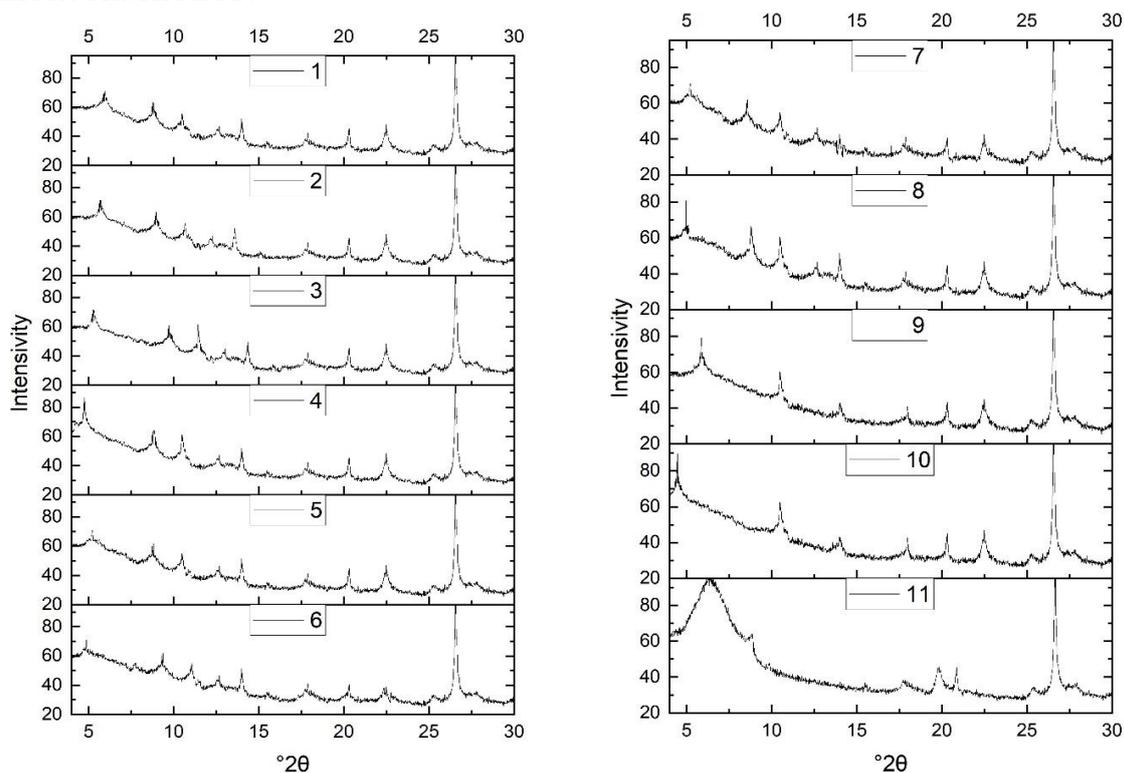


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образцов: 1) $\text{Cr}^{3+}/\text{OH}^- = 2$; $T = 22^\circ\text{C}$; 2) $\text{Cr}^{3+}/\text{OH}^- = 2$; $T = 70^\circ\text{C}$; 3) $\text{Cr}^{3+}/\text{OH}^- = 2,5$; $T = 22^\circ\text{C}$; 4) $\text{Cr}^{3+}/\text{OH}^- = 2,5$; $T = 70^\circ\text{C}$; 5) $\text{Al}^{3+}/\text{OH}^- = 2$; $T = 22^\circ\text{C}$; 6) $\text{Al}^{3+}/\text{OH}^- = 2$; $T = 50^\circ\text{C}$; 7) $\text{Al}^{3+}/\text{OH}^- = 2,5$; $T = 22^\circ\text{C}$; 8) $\text{Al}^{3+}/\text{OH}^- = 2,5$; $T = 50^\circ\text{C}$; 9) $(\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+})/\text{OH}^- = 2$; $T = 22^\circ\text{C}$; 10) $(\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+})/\text{OH}^- = 2$; $T = 50^\circ\text{C}$; 11) исходный обогащенный бентонит.

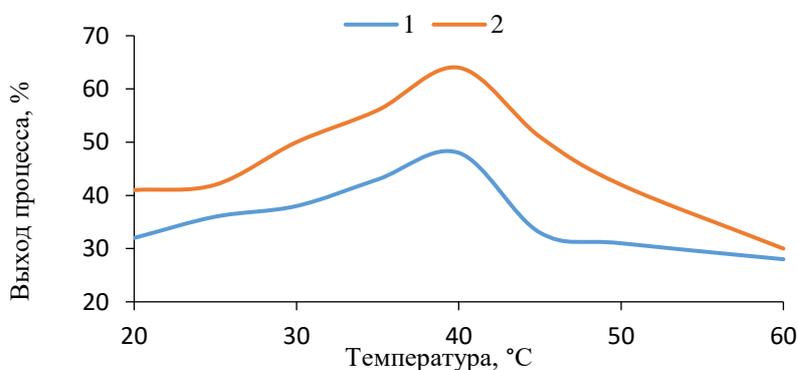


Рис. 3. Зависимость выхода процесса интеркалирования от температуры: 1) Cr^{3+} ; 2) $\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+}$.

Изучение влияния температуры на выход процесса интеркалирования на показал, что влияние температуры на выход пилларирования носит ступенчатый характер (рис. 3). При комнатной температуре и суточной продолжительности процесса достигается около 60% обмена существующих обменных катионов. Постепенное повышение температуры до 50°C и поддержание данной шкалы негативно влияет на процесс.

Исходя из этих результатов можно заключить, что при повышении температуры в начальный момент интеркалирования способствует увеличению выхода интеркалирования, что связано с переходом обменных катионов в раствор. Однако, после этого необходимо снизить температуру системы для поддержания необходимых скоростей процесса, обеспечивающие более полное внедрение синтезированных поликатионов.

Изучение зависимости выхода процесса от продолжительности показало, что установление обменного равновесия в системе наступает после 28-30 часового отстаивания системы. В случае полиоксокатионов Cr^{3+} после 50 выдерживания в покое суспензии начинается повышения процесса деинтеркалирования и дальнейшее хранение водной суспензии данного поликатиона приводит к снижению выхода данного процесса до 60% и менее. В системе со смешанным поликатионом также наблюдается обратный процесс, только снижения выхода после 90 часового отстаивания снижается только до 80 от максимального 93%.

Результаты рентгенофазового анализа Cr и Cr+Al пиллар образцов показало, что значение базального рефлекса d_{001} при прокаливании до 550°C снижается только до 15,8 и 18,6 Å, а интенсивность d_{001} снижается от 83 и 91% до 75 и 81 %, соответственно, что свидетельствует о сохранении значительной части исходной структуры.

На основе результатов рентгенографических анализов при применение уравнения Вильямсона Холла и Шеррера были рассчитаны размеры кристаллических агрегатов. Расчёт размеров агрегатов кристаллитов образца Cr-ЛБ вывел, что частицы в основном имеют размер около 9-12 нм, однако в системе имеются частицы размерами около 1 и более 100 нм, и их количества составляет около 2%. У Cr/Al-пиллар ЛБ размер кристаллов имеет не такой широкий диапазон значений. В основном агрегаты представлены наночастицами из кристаллов, размерами около 6,5-7,2 нм. Доля агрегатов размерами около 1 нм составляет не более 1%. Расчет не вывел больших чем 100 нм частиц.

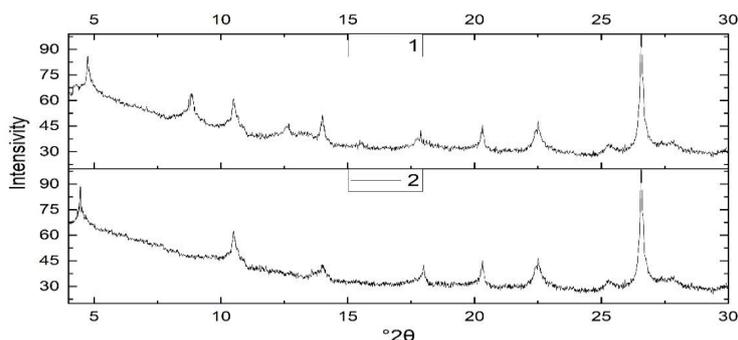


Рис. 4. Дифрактограммы: 1) Cr-ЛБ; 2) Cr+Al-ЛБ.

Исследование физико-химических и механических свойств слоистых систем, т.к. плотность, пористость, распределение частиц по размерам и т.д. показал, что пилларирование приводит к повышению истинной плотности исходного бентонита, однако при этом наблюдается снижение значений насыпной плотности, вероятно, что связано с повышением пористости системы, а также снижением влажности (табл. 4.).

Таблица 4.

Физико-химические характеристики изучаемых образцов

Образец	Истинная плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	Влажность, %
Обогащенный ЛБ	2,33	1,71	13,0
Cr-ЛБ	2,54	1,62	7,2
Cr+Al-ЛБ	2,61	1,33	5,5

Морфология поверхностных изменений установлено в результате электронно-микроскопического анализа и методом электронно-силовой микроскопии (рис 5. и 6.). По микроснимкам обогащенная форма ЛБ демонстрирует отчётливо пластинчатую структуру, так как алюмосиликаты, особенно богатые минералами группы смектита уплотняются после высыхания. Однако не все слои участвуют в форменном уплотнении и частицы могут дезорганизоваться, образуя большие частицы округлой формы с пустотами размером 2-3 мкм в межчастичном пространстве. Пилларирование монтмориллонита вызывает значительное разупорядочение структуры наслоения, уменьшая межчастичные пустоты (рис 6. б)

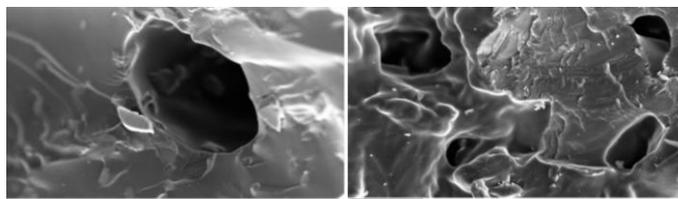


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки образцов ЛБ.

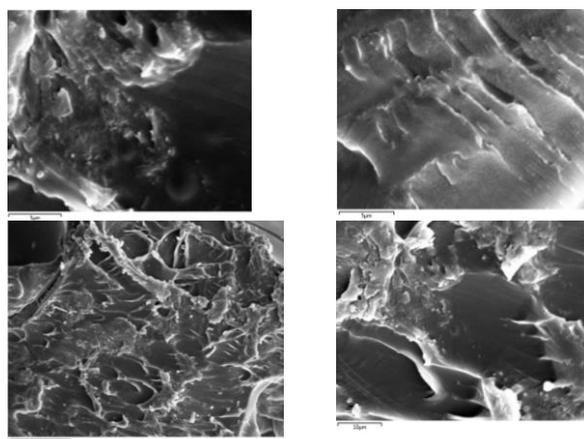


Рис 6. а) Cr-ЛБ; б) Cr+Al-ЛБ.

Определены значения гидродинамического радиуса частиц, для чего были приготовлены исходные 0,1% суспензия обогащенного ЛБ и его пиллар форм. Полученные данные приведены на рис. 7.

Пиллар материалы характеризуется более однородностью с позиций размера частиц пробы, особенно, что заметно для пиллар-ММ. Заметное изменение дисперсности частиц вероятно не только результат модифицирования, но и механических воздействия в процессе модифицирования, что также приводит к снижению дисперсности образцов. Основная часть Cr-ЛБ и Cr/Al-ЛБ представлена частицами размеров 180-220 нм.

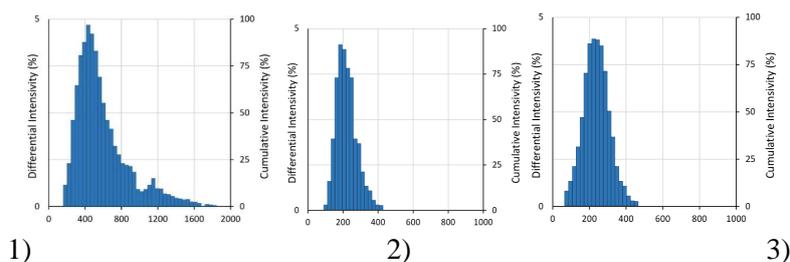


Рис. 7. Распределение частиц по размерам (в водных разбавленных суспензиях): 1) ЛБ; 2) Cr-ЛБ; 3) Cr+Al-ЛБ.

Значения ζ -потенциала для частиц интеркалированного ММ в 0,1% суспензии имеют практически имеют схожие значения. На наш взгляд данные значения не связаны сохранением толщины двойного электрического слоя, наоборот за счет пилларирование металлоксидные столбики должны составить не подвижную часть коллоидной частицы. Однако, несмотря на это сохранение отрицательных значений ζ -потенциала связано с повышением отрицательных зарядов в оксидных кластерах.

ТНЗ – считается основным параметром в большинстве адсорбционных, коагуляционных, электрохимических процессах, химических процессах, т.к.: адсорбция, при стабилизации технологических параметров дисперсных систем и растворении веществ. Определение значения ТНЗ при различных концентрациях дала возможность установлению точного значения рН изучаемых образцов (табл. 5.).

Таблица 5.

Изменение рН суспензий в водном растворе без добавки и с добавкой NaCl

Образец	NaCl	-	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	1	1,5
ЛБ	-	6,00	9,1	9,7	9,9	10,1	10,1	10,2	10,2	10,2
	0,01M	6,02	8,5	8,9	9,2	9,3	9,4	9,4	9,4	9,4
Cr-ЛБ	-	6,00	4,6	4,52	4,44	4,38	4,34	4,32	4,3	4,29
	0,01M	6,04	4,51	4,42	4,30	4,24	4,20	4,18	4,16	4,16
Cr/Al-ЛБ	-	6,00	4,62	4,55	4,49	4,43	4,41	4,4	4,39	4,39
	0,01M	6,02	4,56	4,49	4,41	4,36	4,33	4,29	4,27	4,26

Сравнение изменении значений рН водных суспензий изучаемых алюмосиликатов и их прокаленных форм, показало заметное различие в них, и тем больше различия чем больше количество обменных катионов.

Для установления влияния пилларирования на текстурные характеристики были проведены адсорбционные процессы с использованием в качестве адсорбатов гексана, толуола и этанола.

Таблица 6.

Текстурные характеристики образцов, рассчитанные по данным адсорбции паров гексана

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	$V_a, см^3/г$	$V_b, см^3/г$	$r, нм$
ЛБ	10,28	0,0084	0,03	2,18
Cr-ЛБ	13,68	0,011	0,03	1,99
Cr/Al-ЛБ	15,73	0,012	0,03	1,88

Таблица 7.

Текстурные характеристики образцов, рассчитанные по данным адсорбции паров толуола

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	$V_a, см^3/г$	$V_b, см^3/г$	$r, нм$
ЛБ	18,65	0,013	0,004	1,84
Cr-ЛБ	27,32	0,02	0,008	2,09
Cr/Al-ЛБ	36,95	0,027	0,008	1,89

Таблица 8.

Текстурные характеристики образцов, рассчитанные по данным адсорбции паров этанола

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	$V_a, см^3/г$	$V_b, см^3/г$	$r, нм$
ЛБ	25,21	0,019	0,004	1,79
Cr-ЛБ	43,42	0,034	0,011	2,11
Cr/Al-ЛБ	49,67	0,039	0,02	1,65

Под воздействием водной или др. полярных сред кристаллическая структура монтмориллонита разрушается, поэтому хранение во влажной среде (или среда других полярных жидкостей, т.к. спирты, фенолы и др.) негативно влияет на характеристики материалов (адсорбенты, катализаторы, носители и др.) на основе монтмориллонита. Поэтому были исследованы адсорбционные характеристики обогащенного ЛБ и пиллар материалов на их основе по отношению к парам воды, а также их устойчивость адсорбционной активности. Значения максимальной адсорбции для ЛБ и его прокалённой формы составляют 5,9 и 3,2 ммоль/г. Интеркалированные материалы хотя не отличаются высокими значениями максимальной адсорбции, однако их пиллар формы показывают не меньшие адсорбционные показатели и значения адсорбции количеств воды составляет 4,1 и 4,0 ммоль/г.

Для установления степени стабильности изучаемых объектов были проведены адсорбционные процессы эксикаторным методом. Экспериментальные образцы хранились в течение 10 месяцев в эксикаторе в лабораторных условиях. Как оказалось, более устойчивыми воздействию адсорбционных процессов монокристаллические пиллары хрома. При этом снижается удельная поверхность образцов почти 1,3-1,5 раза. Через 5 адсорбционно-десорбционных периодов начинается процесс снижения объема микропор,

что связано с изменением структуры межслоевых колонок из оксидов (гидроксидов) металлов. А дальнейшее повышение циклов адсорбционно-десорбционных процессов до 9-10 раз уменьшает значения объема микропор более в 2 раза. Удельная поверхность образцов прокаленных при 550°C по истечению года снижается только на 10%. Снижение удельной поверхности у модифицированных форм более существенно, как в порошкообразном, так и в сформованном виде, так как снижение за полгода составляет до 20%, а за год до 50%. Поэтому подобно цеолитам, пилларированные материалы тоже должны храниться в загерметизированном мешке или в сухом пространстве для удержания пористости, обеспечивающие адсорбционные свойства.

В четвертой главе «**Исследование адсорбционной и каталитической активности Cr и Cr/Al-пиллар монтмориллонитов**» приводятся данные экспериментальных исследований, направленных на изучение возможности применения интеркалированных систем в качестве адсорбентов устойчивых органических веществ и катализаторов окислительной деструкции органических веществ в водной среде. Представлены результаты адсорбции органических красителей разной природы, на примере родамина В, кармуазина, конго красного и метиленового голубого образцами исходного и пилларированного ЛБ.

Как оказалось, пилларирование приводит к снижению заряда поверхности монтмориллонита, способствующего изменению природы поверхности. Вместе с тем наличие разноимённых зарядов на поверхности монтмориллонита благоприятствует адсорбции катионов и анионов в зависимости от их природы и размеров. Для описания адсорбционного равновесия в системе краситель:ЛБ были использованы уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича.

Удельная поверхность Cr и Cr/Al-пиллар ММ по парам воды порядка 70 и 82 м²/г, а по метиленовому голубому 385,8 и 349,5. Адсорбционное взаимодействие метиленового голубого с Cr-ЛБ более сильно, чем с Cr/Al-ЛБ. Более высокие показатели адсорбции по катионному красителю у пиллар материалов вероятно, достигаются более плотной упаковкой частиц красителя. Однако, несмотря на схожие размеры родамина С, удельная поверхность по данному красителю значительно отстает от значений первого и составляют только 112,3 и 137,6 м²/г.

Уравнение Фрейндлиха полностью описывает адсорбционное равновесие в системе ЛБ+МГ при сравнительно высоких значениях равновесной концентрации красителя. Однако, для пиллар материалов степень применения данной модели заметно снижается, о чем свидетельствуют значения коэффициента корреляции. Несколько заниженные коэффициенты по сравнению их значениями при использовании уравнения Ленгмюра доказывает, более однородную энергетическую поверхность пиллар материалов, по сравнению с исходным ЛБ. Следовательно, пилларирование способствует повышению энергетической

эквипотенциальности активных центров адсорбции по отношению к катионному красителю.

Вычисление значений удельной поверхности для ЛБ по адсорбции КК составляет 22,314 м²/г, а для пиллар материалов Cr-ЛБ и Cr/Al-ЛБ составляют 108,2 и 118,4. Как в случае данного адсорбата адсорбция азурубина повышается с ростом равновесной концентрации и достигают максимального значения при концентрации 0,03 ммоль/л для ЛБ и 0,18-0,20 ммоль/л для образцов Cr-ЛБ и Cr/Al-ЛБ, соответственно. Сопоставление результатов адсорбции анионных красителей на исходном ЛБ, его интеркалированных формах и их прокаленных форм показало схожесть с результатами ранее проведенных адсорбционных процессов. Заниженную адсорбционную активность проявляет термообработанный ЛБ за счет потери исходной пористости и активных центров адсорбции. Как выяснилось пилларирование поликатионов Cr и Cr/Al приводит многократным повышением поверхностных активностей по анионам.

Фотокаталитическая активность пиллар бентонитов изучена в лабораторных условиях спектрофотометрическим методом в области 190-1000 нм с использованием растворов МГ и КК. Зависимость конверсии МГ и КК при некаталитическом окислении растворенным кислородом в растворе красителей растворенным кислородом протекает только на 2-3% при исходном концентрации красителя 4 мг/л в течение 120 мин.

Введение Cr-, Cr/Al-ЛБ в водный раствор МГ заметно меняет местоположение характерных пиков, т.е. происходит снижение интенсивности полос при 610 нм. Полное обесцвечивание раствора данного красителя происходит при хранении 5 месяцев, что происходит за счет разрушения хромофорной азогруппы. При этом после 2 часового взаимодействия наблюдается полное исчезновение полос поглощения при 240 нм для системы с Cr-ЛБ, что может свидетельствовать о разрушении ароматических систем антрацена или же о его адсорбции на поверхности пиллар материалов. Однако, при таких условиях окислительной деструкции для системы с Cr/Al характерные значения выхода превращения составляют около 60%, в то время как для системы с ЛБ снижение характерных пиков составляет только 18-21%, что вероятно связано не окислением МГ, а только адсорбцией красителя на ЛБ. Схожие изменения наблюдаются в растворах КК (рис. 4.13).

Каталитическая активность исследуемых материалов при добавлении в систему ПВ коррелирует % ным содержанием Cr в их составе и увеличивается в ряду ЛБ < Cr/Al-ЛБ < Cr-ЛБ.

Установлено, что введение пилларов приводит к изменению количества кислотных центров, которое вызвано увеличением числа обменных (координационно-ненасыщенных) Cr³⁺ и Al³⁺ ионов, окруженных несколькими структурных O²⁻. Повышение температуры прокаливания и модифицирования ЛБ приводит к росту количества активных центров

Льюиса (табл 7.). При этом число кислотных центров меняется в зависимости от количеств и природы интеркалируемого катиона.

Таблица 7.

Кислотные свойства исследуемых образцов

Образцы	Количество кислотных центров, моль/кг	Функция кислотности H_0		
		Вода	Ацетон:вода (9:1)	Уксусная кислота:вода (9:1)
ЛБ	0,015	-0,11	+0,09	-0,27
Cr-ЛБ	0,067	-0,04	+1,31	-
Cr/Al-ЛБ	0,049	-0,07	+0,98	-0,07

Следовательно повышение кислотных центров Льюиса и полученные экспериментальные данные демонстрируют возможность применения синтезированных пилларов в качестве катализаторов реакций кислотного типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Устойчивость полиоксокатионов Cr^{3+} для интеркалирования больше, чем алюминия при синтезе их в разбавленных растворах. Повышение концентрации приводит к сужению интервала значений pH, при которых золи полиоксокатионов существуют в растворе. Установлено, что синтез поликатионов Al^{3+} следует проводить в более концентрированных растворах (но не более 1М) и наоборот поликатионов Cr^{3+} в интервале концентрации 0,1-0,5 М, а гетероядерные поликатионы Cr^{3+}/Al^{3+} с исходной концентрацией не менее 0,5М.

2. Интервал значений pH существования катионов соответствующих металлов несколько ниже при использовании в качестве гидролизующего агента КОН. Негативное воздействие карбонат ионов (гидролизующий агент Na_2CO_3) связано с размерами и характеристиками полиоксокатионов, особенно что заметно для катионов Cr^{3+} . Из данных следует, что Na_2CO_3 в качестве гидролизующего агента повышает pH системы значительно меньше по сравнению с NaOH и КОН. Однако для разбавленных 0,1 М раствора солей хрома и алюминия изменение pH до их полного осаждения практически одинаково при использовании гидролизующих Na_2CO_3 и КОН.

3. Cr и Cr+Al пиллар монтмориллониты характеризуются величинами базального рефлекса, равными 17,5 и 19,8 Å, соответственно и при нагреве пилларов до 550°C его значения уменьшаются только до 15,8 и 18,6 Å, а интенсивность базального отражения падает от 83 и 91 % до 75 и 81 %, соответственно, что свидетельствует о сохранении значительной части исходной структуры.

4. Расчёт размеров агрегатов кристаллитов образца Cr-ЛБ вывел, что частицы в основном имеют размеры около 9-12 нм, однако в системе имеются частицы размерами около 1 и более 100 нм, и их количества составляет примерно 2%. У Cr/Al-пиллар материалов кристаллы

представлены наночастицами 6,5-7,2 нм. Доля агрегатов размерами $1\pm 0,1$ нм составляет не более 1%.

5. Установлено, что величина свободной энергии адсорбции метиленового голубого (МГ) на изучаемых объектах увеличивается в ряду ЛБ<Cr-ЛБ<Cr/Al-ЛБ, а при адсорбции конго красного (КК) соответствует ряду ЛБ<Cr/Al-ЛБ<Cr-ЛБ, и во всех случаях величина свободной энергии больше 8 кДж/моль, следовательно, за адсорбцию красителей на поверхности данных материалов отвечает образование новых связей или ионообменный процесс.

6. Для полного удаления (100%) ароматического кольца расходуется около 2 часов для систем с Cr-ЛБ, в то время как для Cr/Al-ЛБ и ЛБ достигается только 60 и 18-21% очистки. Следовательно, каталитическая активность исследуемых материалов при окислительной деструкции органических красителей пероксидом водорода коррелирует % ным содержанием Cr в их составе и увеличивается в ряду ЛБ<Cr/Al-ЛБ<Cr-ЛБ.

7. Установлено повышение количеств кислотных центров исходного бентонита при интеркалировании от 0,015 до 0,067 и 0,049 моль/кг, соответственно для Cr-ЛБ и Cr/Al-ЛБ, что демонстрирует возможность применения синтезированных пилларов в качестве катализаторов реакций кислотного типа.

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

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

MAMATALIEV NOZIM NIMADJONOVICH

**CHROMIUM-ALUMINUM INTERCALATED MONTMORILLONITE:
METHODS OF PRODUCTION AND PHYSICO-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/K447.

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.ziyo.net/uz.

Academic Supervisor: **Abdikamalova Aziza Bakhtiyarovna**
doctor of chemical sciences

Official opponents: **Akhmedov Ulug Karimovich**
Doctor of Chemical Sciences, professor

Akbarov Khamdam Ikromovich
Doctor of Chemical Sciences, professor

Leading organization: **Tashkent state technical university named after Islam Karimov**

The defense will take place «28» June 2022 at 10⁰⁰ o'clock at the meeting of on-time scientific Council No.DSc.02/30.12.2019.K/T.35.01 at General and Inorganic Chemistry Institute (Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek district, Mirzo Ulug'bek street, 77-a. Tel.: (+99 871) 262-56-60, fax: (+99 871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of the General and Inorganic Chemistry, (is registered under № 13). Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek street, 77-a. Tel./fax: (+99871) 262-56-60, (+99871) 262-79-90).

Abstract of dissertation sent out on «14» June 2022 y.
(mailing report №13 from «14» June 2022 y.)

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

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

I.D. Eshmetov
Deputy 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 methods for obtaining chromium-aluminum intercalated montmorillonites and establishing the physicochemical characteristics.

The object of the research work: are the bentonite of the Logon deposit, samples of polyoxocations Cr^{3+} and $\text{Cr}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ and pillar materials based on them..

The scientific novelty of the dissertation research consists is as follows: the differences in the conditions for the synthesis of stable polyoxocations Cr, Al, and Cr+Al were established: temperature, process duration, $\text{Me}^{3+}/\text{OH}^-$ ratio, concentration in solution, etc.

it has been proven that the stability of both mononuclear and polynuclear pilling agents is associated with the width of the pH range at which this polycation exists in solution and the pH range for 0.1 M solutions of Cr^{3+} , Al^{3+} $\text{Cr}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ polycations is 1.7; 0.7 and 2.0, which shows the greater stability of mixed polycatons;

differences in the amounts of adsorption of pillar materials of hexane and toluene are due to the ability of these adsorbates to various interactions: the hexane molecule demonstrates the interaction of the CH- π type and, taking into account the size of hexane, this molecule can be oriented between layers of pillar materials, both parallel and perpendicular to the basal surface and, for toluene, the number of adsorbed molecules can be higher, because in this system, it is possible to have both π - π interactions due to the aromatic ring and Al=O, Cr=O bonds, and CH_3 - π interactions;

it was found that the value of the free energy of adsorption of methylene blue (MB) on the studied objects increases in the series LB<Cr-LB<Cr/Al-LB, and in the adsorption of Congo red (CR) it corresponds to the series LB<Cr/Al-LB<Cr-LB, and in all cases the value of free energy is greater than 8 kJ/mol, therefore, the formation of new bonds or an ion exchange process is responsible for the adsorption of dyes on the surface of these materials;

study of the effect of the content of catalysts on the conversion of MB showed that an increase in the amount of Cr-LB over 1 g/l practically does not affect the result of oxidation of the dye with hydrogen peroxide (HP), while for Cr/Al-LB an increase from 1 to 2.5 g/l increases the rate several times, and for a system with CR, an increase in the content of both catalysts from 1 to 3-3.5 g/l increases the speed and yield of the process, and a further increase in the concentration of catalysts does not affect the change in CR molecules.

an increase in the number of LB acid sites during intercalation from 0.015 to 0.067 and 0.029, respectively, for Cr-LB and Cr/Al-LB was found, which demonstrates the possibility of using the obtained materials as catalysts for acid-type reactions.

Implementation of research results. Based on scientific results on the preparation of highly porous materials by intercalation of montmorillonite with chromium and aluminum polyoxocations:

wastewater treatment technology using catalytic neutralization from oil products and organic substances based on chromium and aluminum of Logon bentonite are included «in the list of promising developments for implementation in 2023-2024» in practice of LLC «Shurtan gas chemical complex» (Reference of JSC «Uzbekneftgaz» No. 03 -17-5/48 dated May 5, 2022). As a result, treated wastewater is characterized by a lower degree of toxicity and meets the requirements of industrial production for their return to the technological cycle;

an adsorbent based on chromium-aluminum intercalated bentonite for adsorption and catalytic wastewater treatment from organic substances is included «in the list of promising developments for implementation in 2023-2024» in practice by Shurtan Gas Chemical Complex LLC (Reference of JSC «Uzbekneftgaz» No. 03 -17-5/48 dated May 5, 2022). As a result, when using Cr and Cr/Al pillar aluminosilicates, the concentration of hydrocarbons is reduced by 96 and 79%, respectively.

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 118 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Абдикамалова А.Б., Калбаев А.М., Маматалиев Н.Н., Шарипова А.И., Эшметов И.Д. Коллоидно-химические аспекты создания интеркалированных систем на основе алюмосиликатов. Монография. – Т.: «НАВРУЗ», 2021. – 319 с.

2. Mamataliev N. Colloidal-Chemical Characteristics of Intercalated Aluminosilicates. // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. – 2022. Vol. 9, Issue 3. – Pp. 19159-16166. (05.00.00., № 8).

3. Маматалиев Н.Н. Адсорбционная активность Логонского бентонита и его пиллар форм по отношению к красителям // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2022. 5(98) Часть 8. С. 5-10 (02.00.00. № 1).

4. Abdikamalova A.B., Mamataliev N.N., Kalbaev A.M., I.D. Eshmetov. Investigation of physical, chemical and textural properties of natural aluminosilicates. Scientific and technical journal of Namangan institute of engineering and technology, VOL 6 – Issue (1) 2021 Pp 172-178 (05.00.00. № 33).

5. Абдикамалова А.Б., Калбаев А.М., Маматалиев Н., Уташев Ё.И., Эшметов И.Д. Исследование поверхностных свойств модифицированных глин. Илмий ахборотнома Самарқанд давлат университети. 2021 йил, 1-сон (125). 46-50 б. (02.00.00. № 9).

6. Abdikamalova A.B, Mamataliev N.N., Utashev Yo.I, Xaydarov.D.M., Eshmetov.I.D, Kalbaev A.M. Columnar clays intercalated with iron compounds. International journal of advanced research in science, engineering and technology Vol. 8, ISSUE 3, March 2021 Pp 16903-16910. (05.00.00., № 8).

7. Уташев. Е.И., Маматалиев Н.Н., Калбаев А.М., Абдикамалова А.Б., Собирова Р.Х. Исследование процессов интеркалирования вермикулита полиоксокатаионами Fe^{3+} и Cu^{2+} . Universum: технические науки: электрон. научн. журн. - 2021. 6(87) С.35-39 (02.00.00. № 1).

8. 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) с. 87-90. (02.00.00. № 1).

9. Mamataliev N.N., Abdikamalova A., Sharipova A., Seytnazarova O., Sharipov A., Atajanova Yu. Development of adsorbents for the removal of phenol from aquatic environments. // International journal of advanced research in science, engineering and technology Vol. 8, ISSUE 11, November 2021 Pp 18654-18661. (05.00.00., № 8).

10. Abdikamalova A.B., Mamataliev N.N., Kalbaev A.M., Eshmetov I.D., Reymov A.M. Sorption characteristics of aluminosilicates in relation to inorganic

II бўлим (II часть; part II)

11. Маматалиев Н.Н., Калбаев А.М., Абдикамалова А.Б. Оптимизация процессов синтеза Cr-интеркалированных монтмориллонитов. «Кимёнинг долзарб муаммолари» Профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий амалий анжумани материаллари. Тошкент-2021. ЎзМУ. 65-66.

12. Ўташев Ё.И., Маматалиев Н.Н., Қалбаев А.М., Маратов Н.К., Абдикамалова А.Б. Алюминийнинг гигантполиоксокатионлари синтези ва тузилиши. «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов» II-Республиканская научно-практическая конференция, с участием зарубежных ученых, посвященная 90-летию лаборатории Химии и химической технологии силикатов АН РУз. Ташкент 2022. С. 551-554.

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

14. Kalbaev A.M., Mamataliev N.N., Abdikamalova A.B. Qrantaw kani benonit ilaylari Cr³⁺ ionlari tiykarinda modifikatsiyalaw // 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. 419 б.

15. Калбаев А.М., Абдикамалова А.Б., Маматалиев Н.Н., Эшметов. И.Д. Сорбционные характеристики алюмосиликатов по отношению к ионам Ni²⁺ и Cu²⁺ // Urganch Davlat Universiteti «Mahalliy xomashyolar va ikkilamchi resurslar asosida innovatsion texnologiyalar» mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi. Urgench. 2021 y., I jild. – 232-233 б.

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

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

18. Kalbaev A.M., Mamataliev N.N., Abdikamalova A.B., Eshmetov R.J. Xrom bilan modifikatsiyalangan gillarda metilen ko'ki adsorbtsiyasi //

«INNOVATIVE IDEAS, DEVELOPMENTS IN PRACTICE: problems, research and solutions» International scientific and practical online conference. 21 April 2021. Andijan. – Pp. 96-98.

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

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

21. Абдикамалова А.Б., Маматалиев Н.Н., Эшметов И.Д. Коллоидно-химические характеристики интеркалированных алюмосиликатов. Материалы международной конференции SOL-GEL 2020. Научный вестник СамГУ. 2021 год. С.128-130.

22. Уташев. Е.И., Маматалиев Н.Н., Абдикамалова А.Б. Исследование адсорбционных свойств Al интеркалированных монтмориллонитов. Global Symposium on Humanity and Scientific Advancements Hosted From Paris France. November 30th 2021, p. 44-45. <https://conferencepublication.com>

23. Mamataliev N.N., Abdikamalova A.B. Physicochemical properties of intercalated montmorillonites with iron and chromium ions. O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi Umumiy va noorganik kimyo instituti «Kimyo va kimyoviy texnologiya yo'nalishidagi dolzarb muammolar» Respublika miqyosidagi yosh olimlar uchun tashkil etilayotgan onlayn ilmiy va ilmiy-amaliy anjumani. Toshkent, 2021 yil 20-21 dekabr 292-294 b.

24. 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. 361-365

25. Utashev. E.I., Mamataliev N.N., Abdikamalova A.B. Identification of aluminum polyoxocations by photometric method. Pedagogical sciences and teaching methods: a collection scientific works of the International scientific conference (15 November, 2021) - Copenhagen:2021. ISSUE 7 pp: 43-46

26. Бойматов И.М., Маматалиев Н.Н., Эшметов И.Д., Хазратов М.Қ. Фаоллантирилган Навбахор ишқорий бентонити ва ангрэн кўнғир кўмири бензол буғи адсорбцияси. «Ҳозирги Ўзбекистон шароитларида илм-фан ва инновациялар» Республика илмий-амалий конференцияси материаллари. I бўлим – Нукус: «Илим». 2020. 66-б.

27. Юлдашев Ж.Б., Бойматов И.М., Маматалиев Н.Н., Эшметов И.Д., Очилов А.М., Тлеубаев С.О. Adsorption properties of coal-mineral adsorbents based on bentonites of the Navbakhor deposit. //XX international correspondence

scientific specialized conference «International scientific review of the problems of natural sciences and medicine» (Boston. USA. October 5-6, 2020).P. 14-20

28. Маматалиев Н.Н., Дадаходжаев А.Т, Абсарова Д.К, Маматова З. Получение катализатора гидрирования сернистых соединений. Актуальная наука. Международный научный журнал. Россия, г. Волгоград. 2019.№4 (21), с. 8-13.

Автореферат «Ўзбекистон кимёси» журнали таҳририятида таҳрирдан 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 табағи: 3,5. Адади 100 дона. Буюртма № 40/22.

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