

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc 02/30.12.2019.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ХАНДАМОВА ДИЛНОЗА КЕНЖАЕВНА

**МОДИФИКАЦИЯЛАНГАН АДСОРБЕНТЛАРДА БЕНЗОЛ ВА
МЕТАНОЛНИ АДСОРБЦИЯЛАНИШ ХОССАЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

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

Тошкент–2023

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)

Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Хандамова Дилноза Кенжаевна

Модификацияланган адсорбентларда бензол ва метанолни адсорбцияланиш хоссалари..... 3

Хандамова Дилноза Кенжаевна

Адсорбционные свойства бензола и метанола на модифицированных адсорбентах.....21

Khandamova Dilnoza Kenjaevna

Adsorption properties of benzene and methanol in modified adsorbents.....39

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....42

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc 02/30.12.2019.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ХАНДАМОВА ДИЛНОЗА КЕНЖАЕВНА

**МОДИФИКАЦИЯЛАНГАН АДСОРБЕНТЛАРДА БЕНЗОЛ ВА
МЕТАНОЛНИ АДСОРБЦИЯЛАНИШ ХОССАЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

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

Тошкент–2023

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Олий таълим, фан ва инновациялар вазирлиги ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2022.1.PhD/К469 рақами билан рўйхатга олинган.

Диссертация Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

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

Илмий раҳбар:

Нуруллаев Шавкат Пайзиевич
кимё фанлари номзоди, профессор

Расмий оппонентлар:

Кулдашева Шахноза Абдулазизовна
кимё фанлари доктори, профессор

Исмоилов Ровшан Исроилович
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Наманган муҳандислик-технология институти

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти ҳузуридаги DSc02/30.12.2019.К/Т.35.01 рақамли Илмий кенгашнинг «5» январь 2024 йил соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а уй Тел.: (+99871)262-56-60, факс: (+99871)262-76-90, e-mail: ionxanruz@nuu.uz.

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (7-рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент ш., Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а уй Тел.: (+99871)262-56-60, факс: (+99871) 262-76-90.

Диссертация автореферати 2023 йил «20» декабрь куни тарқатилган.
(2023 йил «20» декабрдаги № 7 реестр баённомаси).



Б.С. Закиров

Илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Д.С. Салиханова

Илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш котиби, т.ф.д., профессор

И.Д. Эшметов

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

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Ҳозирги кунда дунёда саноатнинг турли тармоқларида фаоллантирилган гил адсорбентлари, жумладан, каолин, полигорскит ва бентонитлар кимёвий моддаларни саралаш ва қайта ишлашда ҳосил бўлувчи саноат оқова сувини турли металллар ионларидан тозалашда адсорбентлар сифатида кенг қўлланилмоқда. Катион табиатли сирт фаол моддалардан фойдаланган ҳолда органофил, наноғовакли модификацияланган гил адсорбентларини олиш ва уларнинг адсорбцион фаол марказлари табиати, коллоид-кимёвий, энергетик потенциали, кутбли ва кутбсиз моддалар билан адсорбент-адсорбат таъсирланиш энергиясини аниқлаш, структуравий текстур ғоваклигини тадқиқ қилиш, уларнинг селективлик хусусиятларини ошириш ва улардан оқова сувларни тозалашда фойдаланиш имкониятларини илмий асослаш коллоид кимё соҳасида назарий ва амалий аҳамияга эга.

Дунёда бентонит ва каолин конларидаги гил минералларидан фойдаланган ҳолда фаолланган, селектив, органофил адсорбентларни яратиш бўйича бир қатор илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Бу борада бентонит гилларини модификациялашнинг мақбул шароитларини илмий асослаш ва амалиётга жорий қилишга ҳамда алмашинувчи катионларнинг адсорбция жараёнларига таъсири қонуниятларини ўрганишга, шунингдек, органофил адсорбентларни саноат оқова сувини тозалашга қўллаш технологияларини ишлаб чиқишга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Республикамызда маҳаллий хомашёлар, шу жумладан каолин ва бентонитлар асосида турли хоссаларга эга бўлган селектив гил адсорбентларини олиш ҳамда улардан оқова сувни тозалашда қўллаш борасида илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришга қаратилган Янги Ўзбекистонни ривожлантириш стратегиясининг учинчи йўналишида «Миллий иқтисодиёт барқарорлигини таъминлаш ва саноатнинг умумий ички маҳсулот ҳажмини кўпайтириш сиёсатини изчил давом этириб, саноат маҳсулотларни ишлаб чиқариш ҳажмини 1,4 баробар ошириш...»¹ бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада бентонит ва каолинлар асосида юқори сорбцион хусусиятга эга адсорбентларни яратиш ҳамда уларнинг адсорбциялаш қобилиятини ўзгариш механизмларини тадқиқ қилишга қаратилган илмий тадқиқотлар алоҳида аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 29 августдаги ПҚ-3264-сон “Кимё саноати ташкилотларининг экспорт-импорт фаолиятини такомиллаштириш чора тадбирлари тўғрисида”ги, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон “Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва уни инвестициявий жозибadorлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги, 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сон “Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги “2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида”ги¹ ПФ-60-сонли фармони

ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

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

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Ҳозирги вақтда дунёда олиб борилаётган кўпчилик илмий тадқиқот ишларида турли каолин ва бентонитлар асосида фаолланган ва органофил наноғовакли адсорбентларни олиш ва уларнинг коллоид-адсорбцион хоссаларини ўрганиш ҳамда импорт ўрнини босувчи самарадор селектив адсорбент сифатида амалиётга қўллаш борасида чет эллик олимлардан: М.М.Дубинин, И.Ленгмюр, С.Брунауер, П. Х. Эммет, И.А.Заматырина, Г.В.Цицишвили, Е.Е.Ергожин, А.М.Акимбаева, Ю.Г.Фролов, Ю.И.Тарасевич, Ф.Д.Овчаренколар ҳамда уларнинг ҳамкасблари томонидан сорбентларни синтез қилишнинг назарий ва амалий жиҳатларини, яратилган сорбцияловчи материалларнинг таркиб, структура-морфологик ва адсорбцион-коллоид хусусиятларини ўрганишда катта илмий ва амалий ишлар қилинган.

Мамлакатимизда ҳам академик К.С. Ахмедов, профессорлар: Э.А. Арипов, С.С.Хамраев, С.З.Мўминов, А.А. Агзамходжаев, С.Н.Аминов, Г.У.Рахматқариев, С.А.Абдурахимовлар томонидан гил адсорбентларини ва углеродли адсорбентларни синтез қилиш, физик-коллоид, кимёвий, адсорбцион структура хоссаларини, ҳамда молекуляр тўлиқ механизмларини ўрганиш бўйича самарали тадқиқот ишларини олиб боришган. Бугунги кунда У.К.Ахмедов, Б.Н.Хамидов, Д.С.Салиханова, И.Д. Эшметов, Д.Ж. Жумаева, Ф.М. Юсупов, О.К. Эргашев, Ш.А. Кулдошева, Ш.П. Нуруллаев, Э.Б. Абдурахмонов, Р.Ж. Эшметов ва бошқа кўпгина олимлар мазкур йўналишда илмий изланишларни давом эттириб бу соҳада ўзларининг муносиб ҳиссаларини қўшмоқдалар.

Шуни таъкидлаш керакки, ҳозирги вақтга қадар маҳаллий хом ашёлар ҳисобланган каолин ва бентонитлардан янги турдаги фаолланган, органофил, наноғовакли, термик барқарор, юқори сорбцион сиғимга эга гил адсорбентларини олиш ва уларнинг адсорбцион хоссаларини тадқиқ этиш ва янги турдаги адсорбентлардан оқова сувни тозалаш жараёнида кенг фойдаланиш ҳамда адсорбция энергетикаси хусусиятлари ва кўрсаткичларига доир илмий тадқиқотлар етарлича олиб борилмаган.

Тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим ёки илмий-тадқиқот муассасаларининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ ФА-Ф-7-010 рақамли «Наноструктурали фожазит типигаги цеолитлар панжараси юзасида

ион-молекуляр кластерларни энергетикаси, тузилиши ва жойлашиши» мавзусидаги фундаментал лойиҳага мувофиқ бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади модификацияланган бентонит адсорбентларига бензол ва метанол буғларининг адсорбцияси изотермалари, адсорбция изостерик иссиқликлари ҳамда адсорбция механизмини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

каолинни кислотали шароитда фаоллаштириш ҳамда бентонит қаватлари оралиғидаги натрий ионларини триметиламоний ва триэтиламмоний катионларига алмаштириб наноғовакли адсорбентлар олишнинг мақбул шароитларини аниқлаш;

модификацияланган гил адсорбентларининг тузилишини дифференциал термик-, дифференциал гравиметрик-, рентген фазали таҳлил ва ИҚ-спектроскопия усулларида фойдаланиб тадқиқ этиш;

Ангреннинг кислотали муҳитда фаоллантирилган оқ каолинда метанол буғининг адсорбцияланиш иссиқлиги ва энтропиясини ўрганиш;

адсорбентларга метанол буғларини адсорбцияланиш изотермаларини ва адсорбентларнинг адсорбцион-структура хоссалари ҳамда микро- ва мезоғовақлар ҳажмларини тадқиқ қилиш;

модификацияланган триметиламоний ва триэтиламмонийли адсорбентларнинг фаол адсорбцион марказлари билан бензол (кутбсиз) ва метанол (кутбли) молекулаларининг ўзаро таъсирланишидаги адсорбция иссиқлигини айрим омилларга боғлиқлигини тадқиқ этиш;

оқова сувини тозалаш учун триметиламоний ва триэтиламмонийли органофил адсорбентлар намуналарини тажриба синовлардан ўтказиш;

органфил наноғовакли гил адсорбентларини олишнинг принципал технологик схемасини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида Ангрен оқ каолини ва кислотали муҳитда фаоллаштирилган намунаси, бентонитнинг ПБГ маркаси, модификацияланган триметил- ва триэтиламмонийли бентонит адсорбентлари ҳамда адсорбат сифатида бензол ва метанол буғлари олинган.

Тадқиқотнинг предмети бензол ва метанол буғларининг адсорбцион хусусиятлари, модификацияланган адсорбентларда адсорбент-адсорбат таъсирланиш термодинамикаси, ион-молекуляр комплексларнинг энергияси, физикавий адсорбция механизмларини ўрганиш усулларида иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишини бажаришда замонавий физик-кимёвий: рентгенофазавий, термогравиметрик, дифференциал термик, ИҚ-спектроскопик, спектрофотометрик ва коллоид-кимёвий тадқиқот усулларида фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

Маҳаллий ПБГ бентонити асосида триметил- ва триэтиламмоний катионлари билан модификацияланган янги гил адсорбентлари олиниб, уларнинг тузилиши замонавий ИҚ-спектроскопия, дифференциал термик таҳлил ҳамда рентгенографик усуллари ёрдамида идентификация қилинган;

модификацияланган адсорбентларга метанол ва бензолни адсорбцияланиш изотермалари асосида адсорбентларнинг коллоид-кимёвий, структура-адсорбцион хоссаларига модификаторлар таъсири аниқланган;

модификацияланган адсорбентларга метанолни адсорбцияланишини дифференциал иссиқлиги тўлқинсимон шаклда бўлиши исботланган;

модификацияланган адсорбентларга бензолни адсорбцияланиш дифференциал иссиқлиги максимум қийматларида ион-молекуляр комплекслари ҳосил қилиши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Бензол адсорбцияси бўйича адсорбентларнинг сирт юзаси дастлабки бентонитга нибатан ТМАБ да 4,44 ва ТЭАБ да 5,10 мартаба юқори бўлган органофил адсорбентларни синтез қилиш усуллари яратилган;

Модификацияланган гил ТЭАБ ва ТМАБ адсорбентлардан оқова сувлар таркибидаги оғир металл ионлар ва нефт маҳсулотларини тозалашда адсорбентлар сифатида қўллаш имконияти асосланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Диссертация ишида гил адсорбентларининг физик-кимёвий, коллоид-адсорбцион хоссаларини ўрганишда БЭТ, Дубинин-Радушкевич, Клаузиус - Клайперон ва Кельвин-Томсон тенгламаларидан фойдаланилган ҳамда лаборатория тажриба синовлари билан ишончлилиги тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти, турли ҳароратларда адсорбцияланиши бўйича тадқиқ этилган адсорбция изотермалари асосида дифференциал изостерик адсорбция иссиқликлиги, фаолланган ва модификацияланган гил адсорбентларидаги фаол адсорбция марказлари билан адсорбат-адсорбентни ўзаро таъсирлашиш механизмлари физикавий адсорбцияланишининг назарий ривожланишига асос бўлади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти маҳаллий ҳом ашё ҳисобланган каолин ва бентонитлар асосида термик барқарор, самарадор гил адсорбентларини олиш жараёнларида, оқова сув таркибидаги нефт маҳсулотлари ва айрим металл ионларини тозалашда, адсорбцион калонналардаги экзотермик иссиқлик жараёнларини ҳисоб-китобларида, ОЎЮ магистрантлари учун “Адсорбентлар ва адсорбция жараёнлари кинетикаси ва термодинамикаси” фанидан ўқув қўлланма ҳамда коллоид кимё курсларида адсорбция механизмига тегишли амалий масалалар ечишга доир ўқув жараёнларида маълумотлар манбаи сифатида хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Модификацияланган адсорбентларнинг адсорбциясини ўрганиш бўйича олинган илмий ва амалий натижалар асосида:

маҳаллий хомашёлар асосида олинган минерал адсорбентларнинг коллоид-кимёвий ва адсорбцион хоссалари натижалари асосида “70710102-Катализаторлар ва адсорбентлар технологияси” магистратура мутахассислиги магистрантлари учун “Адсорбентлар, адсорбция жараёнлари кинетикаси ва термодинамикаси фанидан масалалар тўплами” дарслиги чоп

этилган (17.03.2012 й., 106-495-сон гувоҳнома). Натижада, катализаторлар ва адсорбентлар технологияси магистратура мутахассислиги талабаларининг физикавий адсорбцияланиш механизмларини чуқур ўзлаштириши бўйича амалий билим ва кўникмаларга эга бўлиши имконини берган;

модификацияланган ТМАБ ва ТЕАБ адсорбентлари ёрдамида оқава сувлар таркибидан темир, хром, аммоний ва фосфат ионларини тозалаш усули «ART GLOSS GALLERY» ҚҚсида амалиётга жорий этилган («ART GLOSS GALLERY» ООО ҚҚсининг 2023 йил 9 сентябрдаги 1-048-01-сон маълумотномаси). Натижада, оқова сувлар таркибидаги темир, хром, аммоний ва фосфат ионларини мос равишда 86-97,8 % гача тозалаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот ишининг асосий натижалари 5 та халқаро ва 6 та республика миқёсидаги илмий-амалий конференцияларида муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг нашр этилганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 19 та илмий ишлар нашр этилган, жумладан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссияси диссертацияларнинг асосий натижаларини нашр этиш учун тавсия қилган илмий нашрларда 8 та илмий мақола, 5 таси республика ва 3 таси халқаро журналларда нашр қилинган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, тўртта боб, хулосалар, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 116 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Диссертациянинг кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурияти, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари предмети ва объекти тавсифланган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялар ривожланишининг устувор йўналишларига тадқиқот ишининг мувофиқлиги асосланган ва шакллантирилган. Илмий янгилиги аниқланган, тадқиқотнинг амалий натижалари баён қилинган, тажриба синовлари, нашр этилган ишлар ва олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган. Шунингдек, диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **”Гил минераллари адсорбцион хоссаларини ўзгартиришнинг физик-кимёвий усуллари ва ривожланиш тенденцияси“** деб номланган биринчи бобида гил минералларининг физик-кимёвий хоссалари, ундан фойдаланишнинг мумкин бўлган йўналишлари ва модификациялаш усуллари кўриб чиқилган. Шунингдек, гил адсорбентларини катионли сирт фаол моддалар билан модификациялаш адсорбентлардаги юқори энергияли адсорбцион марказлар сонининг ортишига, бентонитларнинг мавжуд ғовак тузилишининг ўзгариши ва физик-кимёвий хоссаларига тегишли илмий адабиётлардаги мавжуд маълумотлар умумлаштирилган ва танқидий таҳлил қилинган. Адсорбентлар сирт юзасидаги гидроксил гуруҳларини, турли органик радикалларга, ноорганик катион ва анионларга алмаштириш, шунингдек, уларни термик, гидротермик,

турли кислоталар, ишқорларва бошқа моддалар билан ишлов бериб фаоллаштириш шароитлари ҳамда ушбу жараённинг механизми ва кимёси батафсил таҳлил қилинган.

Ушбу муаммоларни танқидий таҳлили асосида диссертация тадқиқотининг мақсад ва вазифаларини шакллантириш имкониятларини берган.

Диссертациянинг «**Адсорбция жараёнлари ўрганишнинг тадқиқот объектлари ва усуллари**» деб номланган иккинчи бобида ишнинг услубий қисми ёритилган бўлиб, бунда гил минералларидан бентонит ва Ангрен оқ каолинининг дастлабки кимёвий ва минералогик таркиблари, тузилиши ва физик-кимёвий хусусиятларини ўрганишнинг тадқиқот усуллари ёритилган.

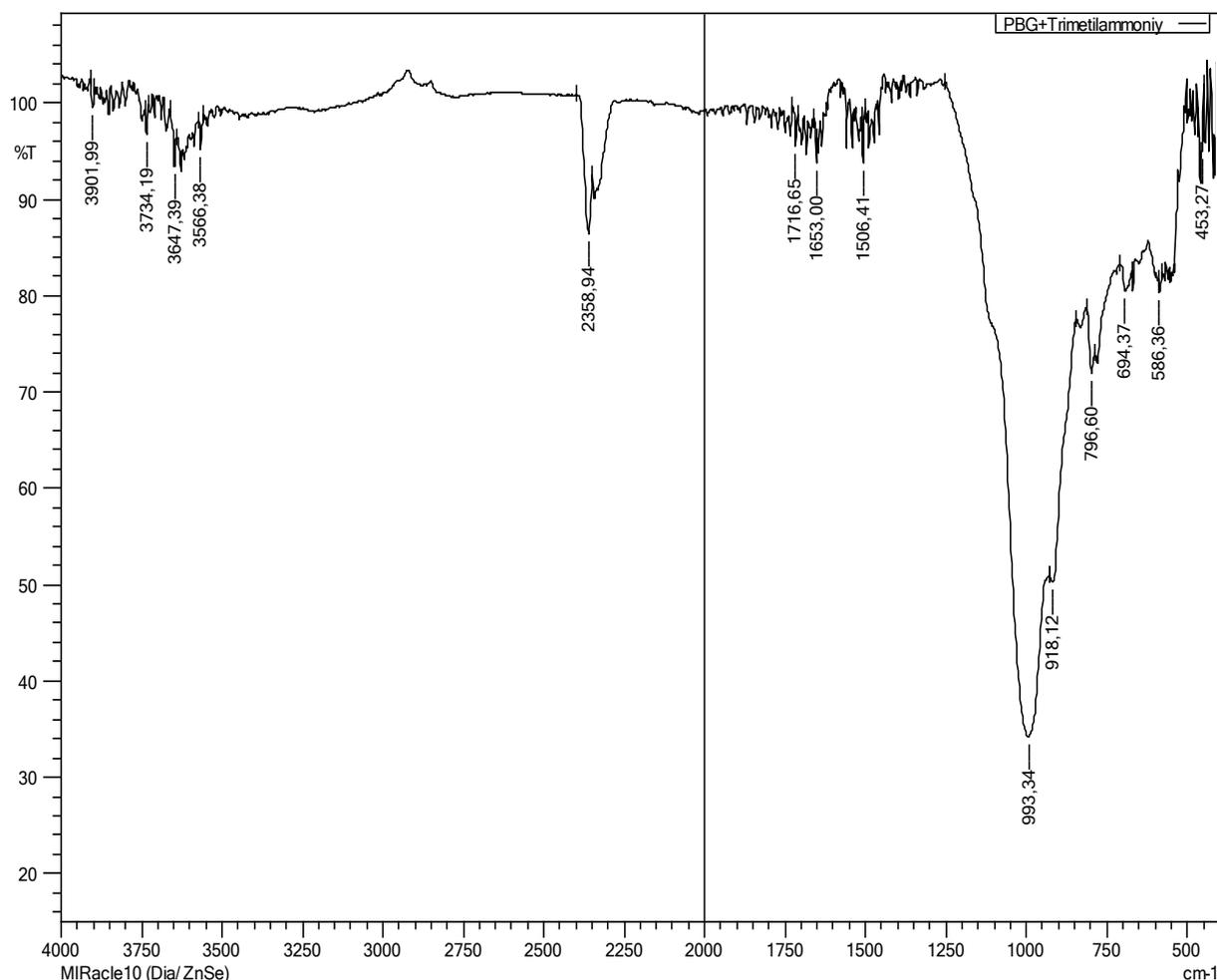
Адсорбция жараёнларида физик-кимёвий тадқиқотлар ўтказиш шартлари баён қилинган. Бентонит лойининг ПБГ маркасидаги натрий катионларинитриметиламмоний ва триэтиламмоний катионларига алмаштириш усуллари орқали органофил модификацияланган адсорбентлар олишнинг мақбул шароитлари келтирилган.

ТМАБ ва ТЭАБ адсорбентларини олишда бентонитнинг сувли суспензиясига триметиламмоний- ва триэтиламмоний гидрохлорид тузининг 0,02 н ли эритмаси таъсир эттирилган. Система сув хаммомида 40°C ҳароратда ушлаб турилган ҳолда механик аралаштиргич билан 4 соат давомида яхшилаб аралаштирилган, флокуляция ходисаси тўлиқ якунланиб, ион алмашилиш юз берган. Дисперс фаза дисперсион муҳитдан центрифуга ёрдамида 10 минут вақт давомида 1500 мин/айл тезлик остида тўлиқ чўкмага туширилиб, ажратилиб олинган. Адсорбентлар дастлаб 293К ҳароратда 24 соат давомида, кейин қуритгич шкафида 333-340К ҳароратда 2 соат қиздириб сувнинг тўлиқ чиқиб кетиши таъминланган. Олинган органофил адсорбентнинг таркибий тузилиши физик-кимёвий тадқиқот усуллари, адсорбция хоссалари эса адсорбцион усулларда тадқиқ қилинган. Адсорбция изотермаларини ўлчаш учун фойдаланиладиган Мак-Бен-Бакранинг кварц пружинали юқори вакуумли қурилмасининг тавсифи, адсорбциянинг дифференциал ва интеграл иссиқлигини ҳисоблаш усуллари ва тенгламалари, адсорбентлардаги адсорбцияланиш жараёнининг механизмларини аниқлашда адсорбатлар метанол ва бензол молекулаларининг физик-кимёвий хоссалари келтирилган. Шунингдек, мазкур бобда, оқова сув таркибидаги нефт маҳсулотлари ва турли ионлар миқдорини аниқлаш методикалари баён қилинган.

Диссертациянинг «**Адсорбентлар тузилишини ўрганишда физик-кимёвий усулларнинг қўлланилиши**» деб номланган учинчи бобида адсорбентларнинг таркиби ва физик-кимёвий хусусиятларини аниқлаш бўйича экспериментал тадқиқот натижалари келтирилган.

Модификацияланган адсорбентларнинг ИҚ-спектроскопик таҳлили. Адсорбентлардаги ОН гуруҳлар ИҚ-спектрларининг тебранишлари ПБГда 3628,10 см⁻¹, ТМАБда 3647,39 см⁻¹ ва ТЭАБ 3628,10 см⁻¹ кўрсаткичларда кузатилган. Бунда триметиламмоний билан модификациялаб

олинган ТМАБда интенсивлик $3647,39 \text{ см}^{-1}$ га силжиганлиги аниқланган. Шунингдек, адсорбентлар таркибидаги кристалланган сувнинг деформацион тебранишлари кўрсаткичлари модификаторлар табиати билан боғлиқ бўлган ҳолда қуйидагича: яъни ПБГда $1653,00 \text{ см}^{-1}$, ТМАБда $1653,00 \text{ см}^{-1}$ ва ТЭАБда $1647,21 \text{ см}^{-1}$ қийматларда кузатилган.

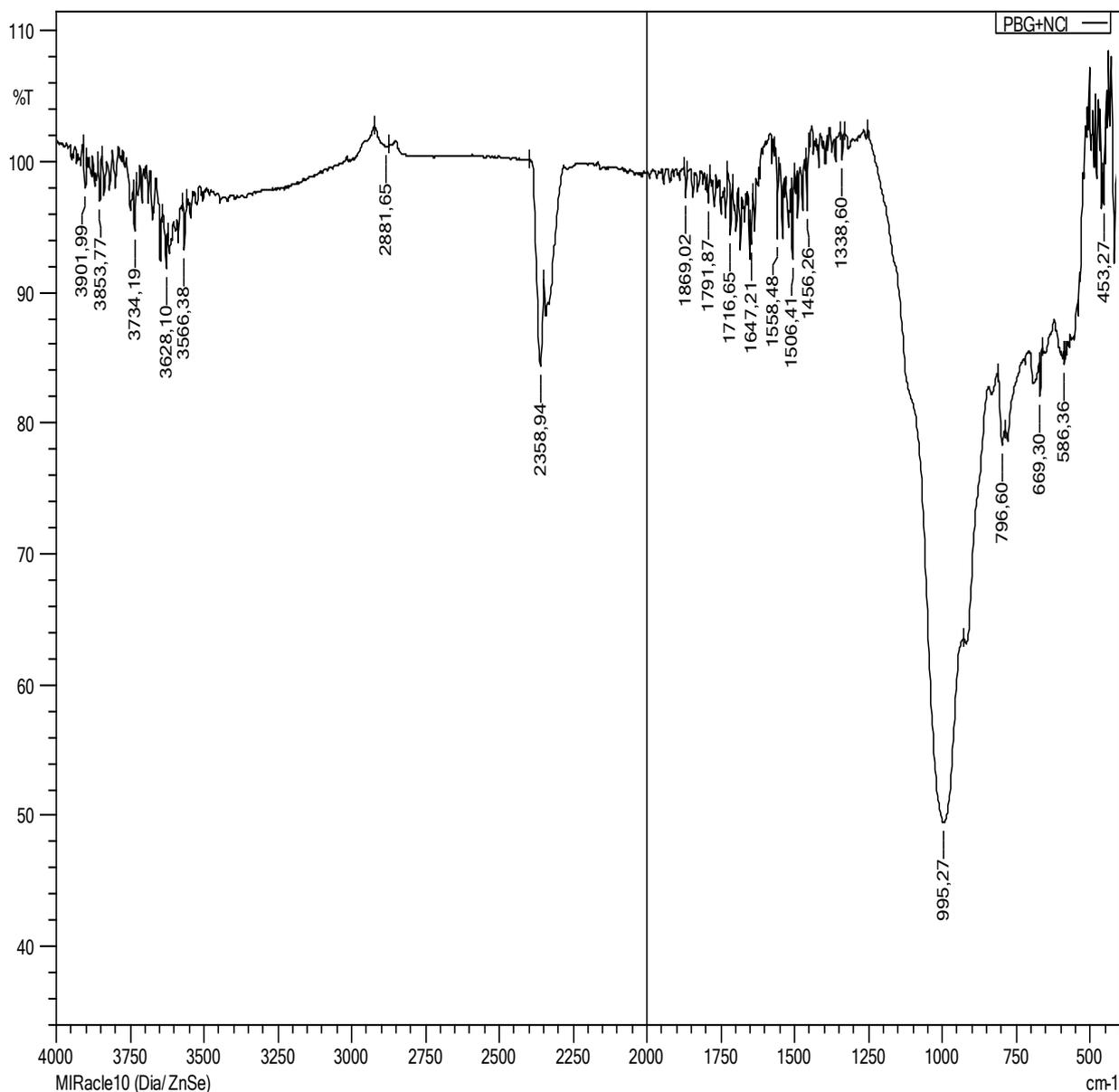


1- расм. ТМАБ адсорбентининг ИҚ-спектри

ИҚ-спектр кўрсаткичлари адсорбентларда спектрлар интенсивлигининг энг юқори қиймати ПБГда $989,48 \text{ см}^{-1}$, ТМАБда $993,34 \text{ см}^{-1}$ ва ТЭАБда $995,27 \text{ см}^{-1}$ га тенглиги аниқланган. Бундай интенсив ўзгаришлар модификацияловчи катионларининг ўлчами ва табиатига боғлиқ ҳолда содир бўлганлигини кўрсатган. Шу билан бирга, бошқа бентонитларга хос бўлган соҳаларда валент ва деформацион тебранишлар ўзгармасдан қолган. Бу бентонитни катион сирт фаол моддалар билан, яъни юмшоқ шароитларда модификациялашда адсорбентлар структурасида тегишли ўзгаришлар бўлмаслигидан далолат берган.

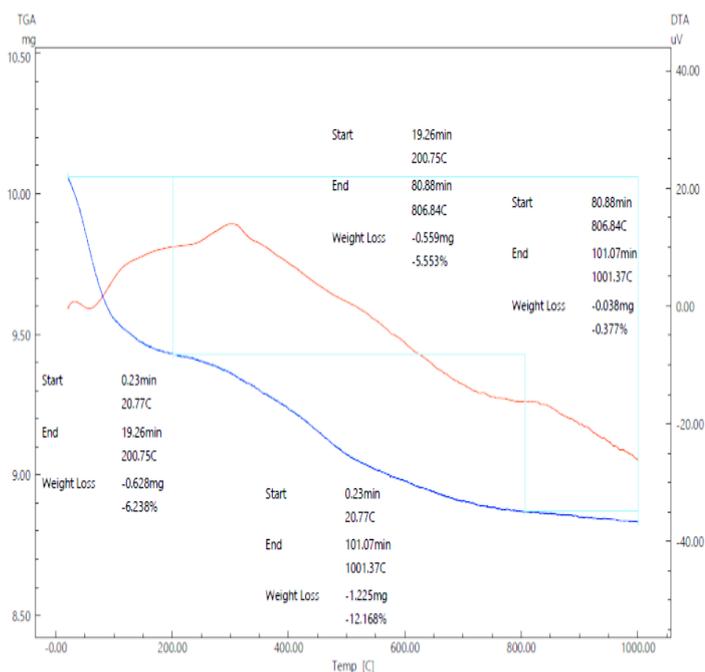
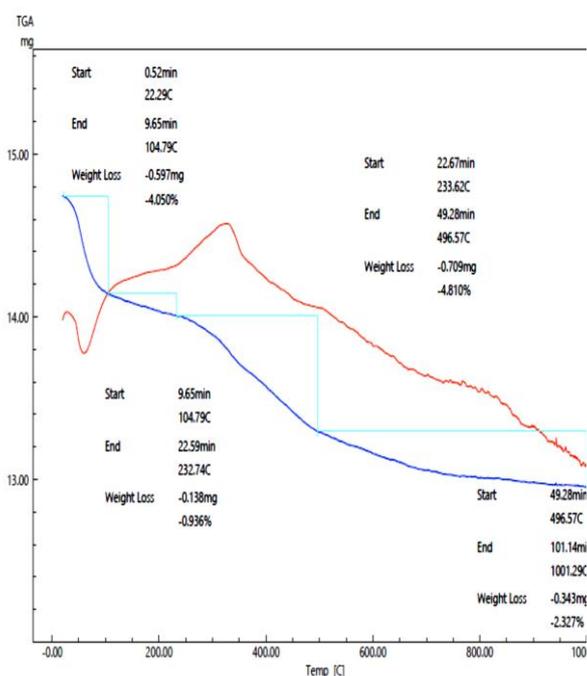
Демак, бентонитнинг ПБГ маркасида $989,48 \text{ см}^{-1}$ ва органофилли адсорбентларда, яъни ТМАБда $993,34 \text{ см}^{-1}$ ва ТЭАБда $995,27 \text{ см}^{-1}$ кўрсаткичларда ИҚ-спектрларни интенсив чўққилирида модификацияловчи катионлар ўлчами, табиатига боғлиқ ҳолда силикалит Si-O-Si боғининг валент тебранишларида сезиларли даражада ўзгаришлар содир бўлиши

аниқланган. Шунингдек, модификацияланган бентонитларда C-N боғини ассиметрик валент тебранишлари ТМАБда $1338,60\text{ см}^{-1}$ ва ТЭАБда $1338,60\text{ см}^{-1}$ соҳаларда C-C боғларининг симметрик валент тебранишлари мос равишда $796,60$ ва $796,61\text{ см}^{-1}$ соҳалардаги чўққиларга мос келиши аниқланган.



2- расм. ТЭАБ адсорбентининг ИҚ-спектри

Модификацияланган адсорбентларнинг дифференциал термик таҳлили. ПБГ, ТМАБ ва ТЭАБ адсорбентларнинг термогравиметрик (ТГА) анализи ҳарорат $20,13^{\circ}\text{C}$ дан $1001,35^{\circ}\text{C}$ гача, $0,28\text{--}100,9$ минут вақт оралиғида ўрганилди. Тадқиқот натижаларига кўра ҳарорат ва вақтнинг ортиши билан адсорбентлар массасининг камайиб бориши кузатилди.



3-расм. ТМАБ адсорбентининг ТГА кўриниши 4-расм. ТЭАБ адсорбентининг ТГА кўриниши

1-жадвал

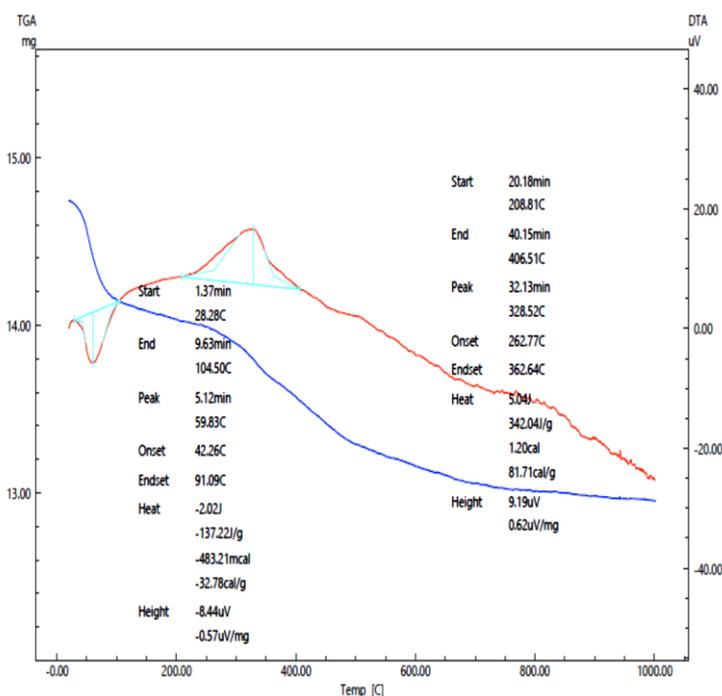
ПБГ, ТМАБ ва ТЭАБ адсорбентларнинг термогравиметрик анализ натижалари

Тартиб рақами	ПБГ		ТМАБ		ТЭАБ	
	Ҳарорат, °C	Массани камайиши, %	Ҳарорат, °C	Массани камайиши, %	Ҳарорат, °C	Массани камайиши, %
1.	111,5	4,843	104,79	4,050	-	-
2.	156,04	5,698	232,74	4,986	200,75	6,238
3.	786,39	10,24	496,57	9,796	806,84	11,791
4.	1001,35	10,95	1001,29	12,123	1001,37	12,168

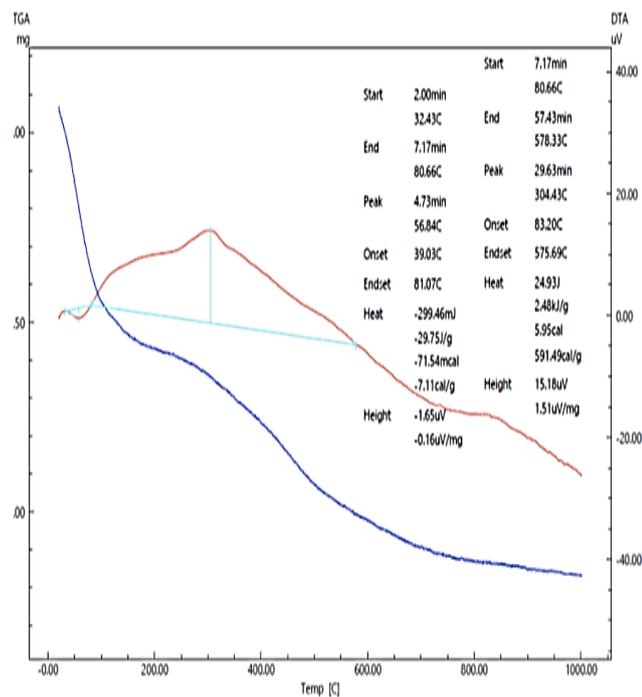
Олиб борилган тадқиқот натижаларига мувофиқ 20,22- 1001,35⁰C ҳарорат интервалида ПБГда 10,95%; ТМАБли адсорбентда 12,123%; ТЭАБда эса 12,168% гача массанинг камайиши аниқланган.

ТМАБ адсорбентнинг ДТА графикларида эндоэффектларнинг 28,28-104,5⁰C ҳарорат оралиғида юзага келганлигини кўришимиз мумкин. Эндоэффект чўққиларининг ҳосил бўлиши 42,2⁰C ҳароратда бошланиб 91,09⁰C да тугаган ва чўққининг энг пастки минимум нуқтаси 5,12 минут давомийлигида 59,83⁰C ҳароратга тўғри келганлиги аниқланган. Бунда чўққининг минимум баландлиги -8,44 uV га ёки -0,57 uV/mg га тенг. Эндоэффектнинг ҳосил бўлиши натижасида -2.02 Ж ёки -483,21 мкалл микдорда энергия ютилган. Бу микдор энергиянинг массага нисбатан -137,22

Ж/гр га ёки $-32,78$ калл/гр га тенгдир. Ўрганилган адсорбентларнинг ДТА ларидаги эндотермик чўққиларининг ўзига хослиги оралиқларнинг қисқалигидандир. Экзотермик жараён $208,81-406,51^{\circ}\text{C}$ ҳарорат ва $20,18-32,13$ дақиқа оралиғида юзага келган. Экзоэффект чўққиси $262,72^{\circ}\text{C}$ ҳароратда бошланиб, унинг юқори нуқтаси $328,52^{\circ}\text{C}$ га тўғри келган бўлса, $362,64^{\circ}\text{C}$ ҳароратда тугаганлигини кўришимиз мумкин. Экзоэффект чўққисининг баландлиги 9.19 uV га ва унинг массага нисбати эса $0,62 \text{ uV/mg}$ га тенг. Бу жараёнда ажралган иссиқлик миқдори $5,04 \text{ Ж}$ ($1,20$ калл) га ва массага нисбати $342,04 \text{ Ж/гр}$ га тенглиги аниқланган.



5-расм. ТМАБ адсорбентининг ДТА кўриниши

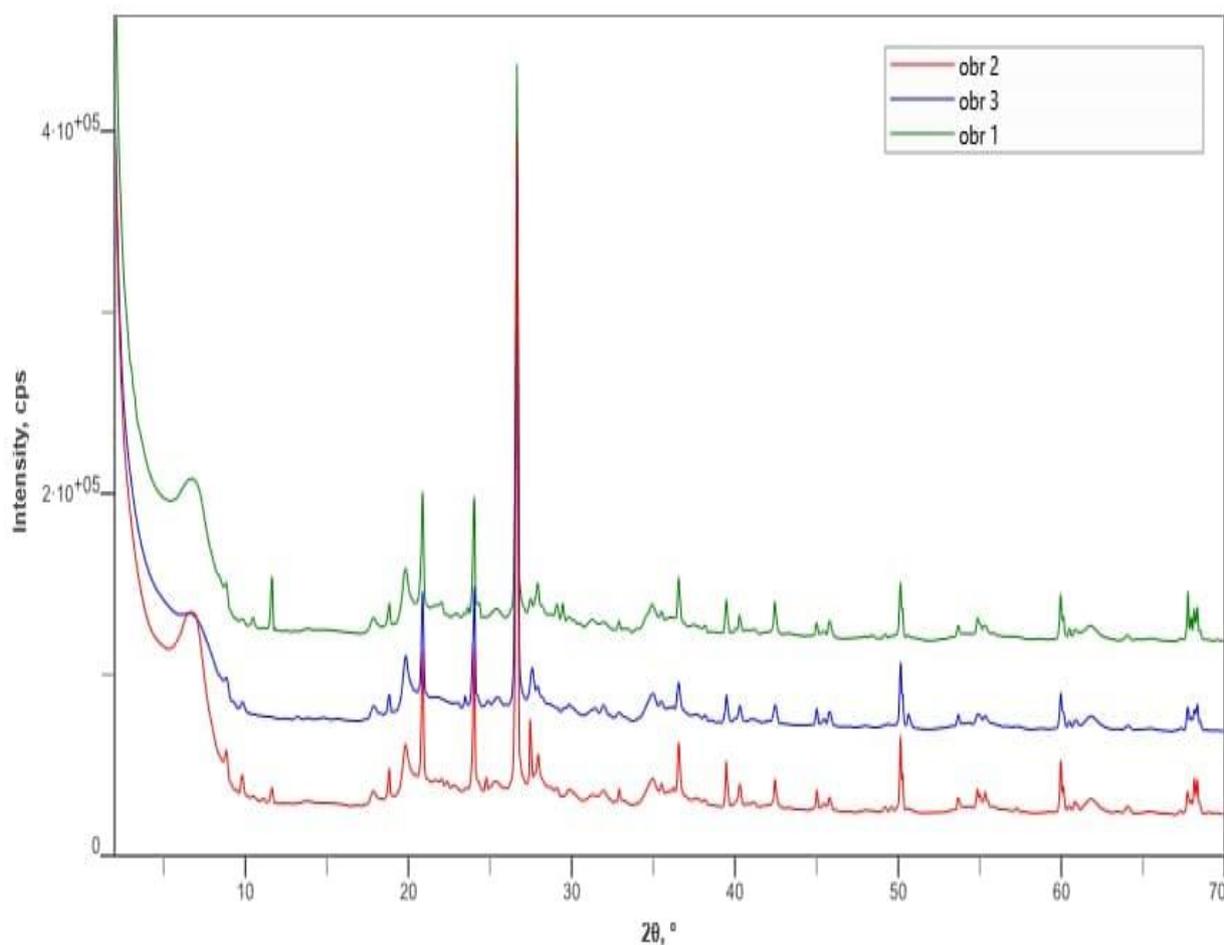


6-расм. ТЭАБ адсорбентининг ДТА кўриниши

ТЭАБ адсорбентнинг дериватограммасида ҳароратнинг $39,03-81,07^{\circ}\text{C}$ оралиғида кичик интенсивликдаги эндотермик жараён кузатилади. Эндотермик жараёндаги минимал чўққининг узунлиги $56,84^{\circ}\text{C}$ ҳароратда $-1,65 \text{ uV}$ га ва вақт давомийлиги $4,73$ минутга, ҳамда ажралиб чиқадиган иссиқлик $-0,299 \text{ Ж}$ ($29,75 \text{ Ж/г}$) тенг эканлиги топилди. Экзотермик жараён дериватограмма эгрисида ҳарорат интервали $80,66-578,33^{\circ}\text{C}$ кенг интенсивликда ҳосил бўлиши кузатишган. Экзоэффект чўққининг баландлиги $15,18 \text{ uV}$ ва иссиқлик эффекти миқдори $24,93 \text{ Ж}$ ёки $2,48 \text{ кЖ/гр}$ га тўғри келган. Экзоэффект чўққининг баландлини массага нисбати $1,51 \text{ uV/mg}$ га тенг бўлиб, ТМАБ адсорбентдагига нисбатан $2,43$ баробарга кўпдир. Демак, бу ҳолат триэтиламмоний катионларининг барқарқарорлиги триметиламмоний катионларидан юқори эканлигидан далолат беради. Шу билан бирга, ТМАБли адсорбентларда экзоэффект жараёни $362,6^{\circ}\text{C}$ да тугаган бўлса, ТЭАБда бу кўрсаткич $575,69^{\circ}\text{C}$ га қадар давом этиши аниқланган. Спектрларининг таҳлил натижаларига кўра ТМАБ билан модификацияланган адсорбент ўзининг адсорбцион қобилиятини $362,6^{\circ}\text{C}$ га

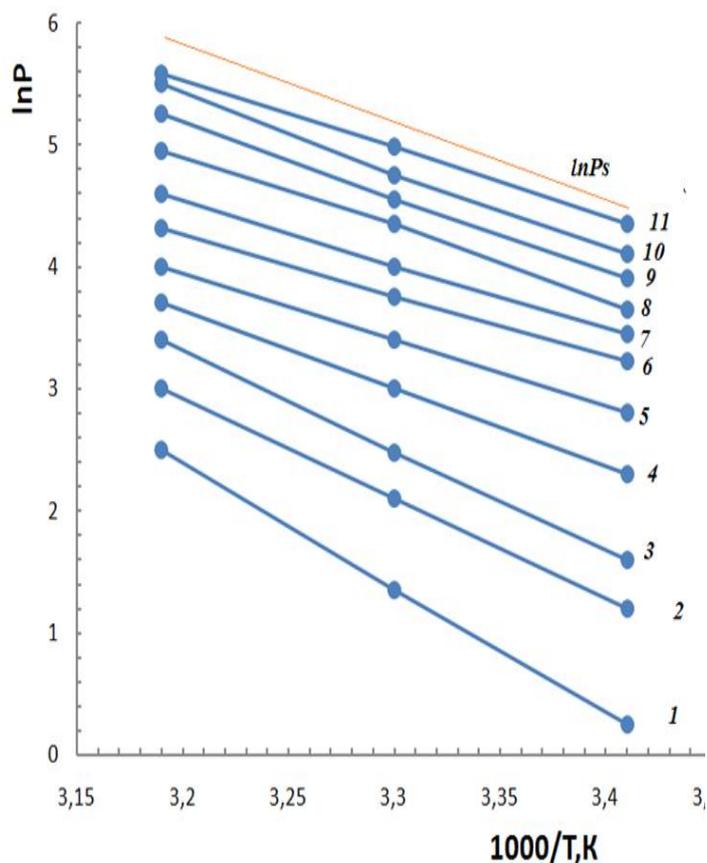
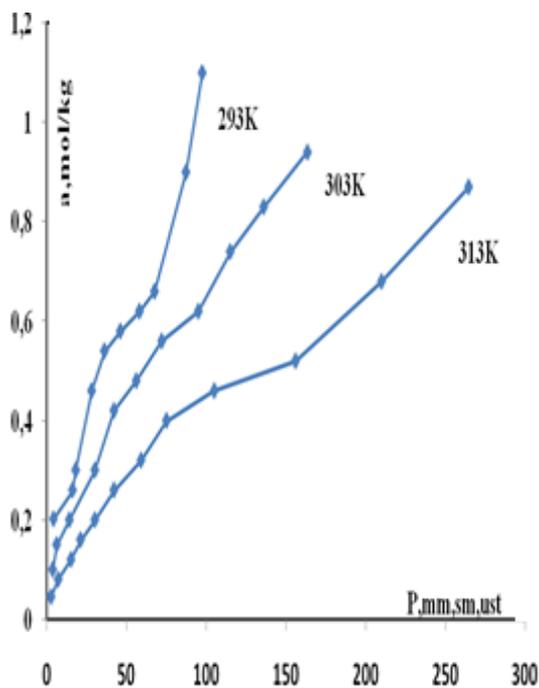
қадар, ТЭАБ билан фаоллаштирилган адсорбент эса 262,77⁰С га қадар тўлиқ ва 575,69⁰С ҳароратгача маълум даражада йўқотмасдан қолган. Мазкур хусусият шу ҳароратгача ушбу адсорбентдан фойдаланиш имкони мавжуд эканлигини кўрсатди.

Модификацияланган адсорбентларнинг рентген фазали таҳлили. Модификацияловчи катионлар бентонитдаги алмашинувчи Na⁺катионлари ўрнига киритилганда минералнинг асосий базал (d_{001}) қаватлараро масофалар ТМАБ да 13,60Å, ТЭАБ да эса 14,20 Å гача ўзгартириши аниқланган. Адсорбентнинг рентген дифрактограммаси маълумотлари натижаларига кўра бентонит асосан: монтмориллонит, мусковит, кальций алюмосиликат аргенит, гисмондин, фосажит, профиллит ва бошқа минераллардан иборат эканлиги аниқланган.



7-расм. ТМАБ (1), -ТЭАБ (2) ва ПБГ (3) адсорбентларнинг рентген дифрактограммаси

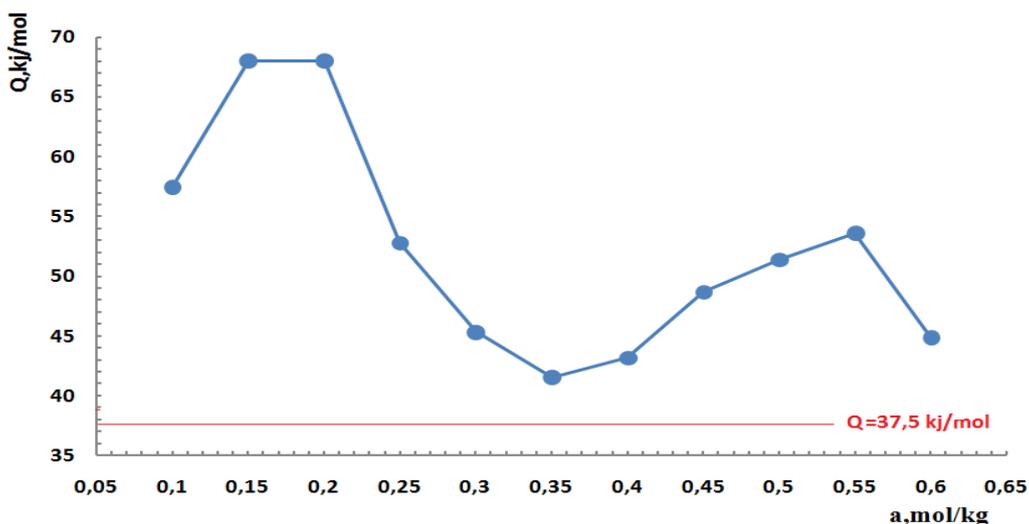
Диссертациянинг «Модификацияланган гил адсорбентларига бензол ва метанолни адсорбцияланиши ҳамда қўлланилиши» деб номланган тўртинчи бобда Каолин ва модификацияланган адсорбентларга бензол ва метанолни адсорбцияси жараёнлари келтирилган. Фаолланган Каолинга метанолни адсорбцияланиш изотермалари 3 хил, яъни: 293К; 303К ва 313К ҳароратларда тадқиқ қилинди.



8-расм. Фаолланган Ангрен каолинига турли ҳароратларда метанол адсорбцияланиши.
1-293К; 2-303К; 3-313К.

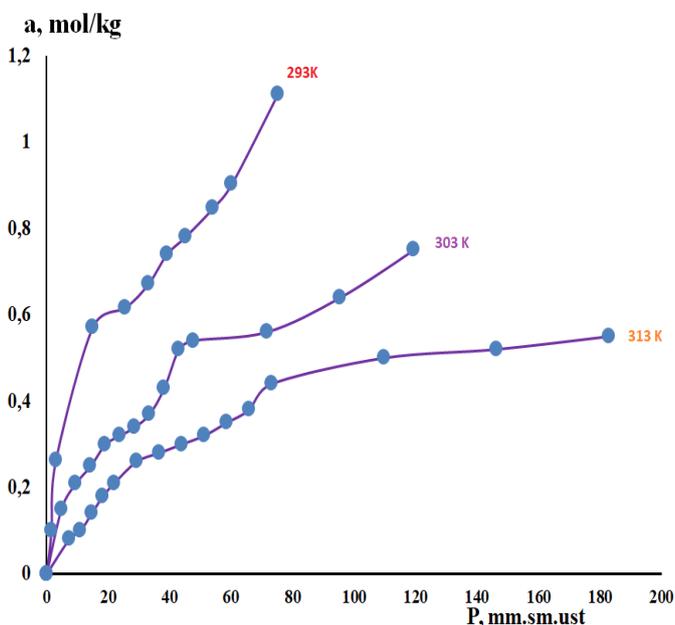
9-расм. Фаолланган каолинга метанол бўғини адсорбцияланиши изостералари

Адсорбция иссиқлиги $Q_a = 68,0$ кЖ /моль дан бошқичма-бошқич $Q_a = 41,57$ кЖ/мол гача камайиб борди. Адсорбцияланиш иссиқлигининг максимал қийматида ($Q_{max} = 68,0$ кЖ/моль) адсорбентни метанол молекуласи билан протонларнинг стехиометрик ўзаро таъсирланиш жараёнлари содир бўлади, яъни бундай шароитда ион-молекуляр комплекс содир бўлганлигини кўрсатади. Олиб борилган тажрибалар асосида адсорбцияланиш иссиқлигининг бошланғич тўйиниш миқдори $a = 0,1$ мол/кг бўлганида $Q_a = 57,44$ кЖ/моль дан бошланиб $a = 0,15$ моль/кг бўлганида энг юқори кўрсаткич $Q_a = 68,0$ кЖ /моль га тенг бўлиши ва 0,2 моль/кг гача ўзгармасдан қолиши аниқланди. Шундан сўнг адсорбция иссиқлиги камайиб $a = 0,35$ мол/кг га тенг бўлганида $Q_a = 41,57$ кЖ/моль гача пасайди. Сўнгра яна $Q_a = f(a)$ функциявий боғлиқлик чизиқлари юқорилаб иккинчи максимумга кўтарилиши кузатилди ва $a = 0,55$ мол/кг да $Q_a = 53,6$ кЖ/моль қийматга эга эканлиги аниқланди.

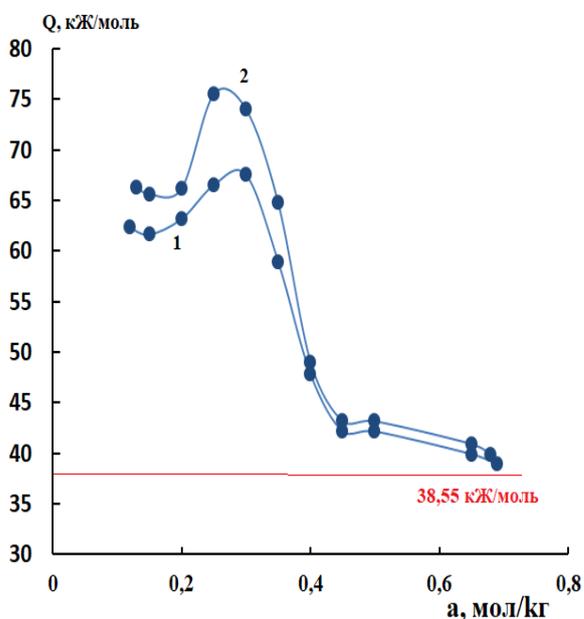


10-расм. Фаолланган каолинга метанол буғини адсорбцияланишининг изостерик дифференциал иссиқлиги

ТМАБ ва ТЭАБ адсорбентларга бензол буғлари адсорбцияси ва адсорбция иссиқлиги. ПБГ учун солиштирма юза $32 \text{ м}^2/\text{г}$ ни, тўйиниш адсорбция ҳажми $0,058 \text{ см}^3/\text{г}$ ни ташкил этган бўлса, ТМАБнинг солиштирма юзаси $138 \text{ м}^2/\text{г}$, тўйиниш адсорбция ҳажми $0,117 \text{ см}^3/\text{г}$, ТЭАБ да солиштирма юзаси $158 \text{ м}^2/\text{г}$, тўйиниш адсорбция ҳажми $0,132 \text{ см}^3/\text{г}$ эканлиги аниқланган. Демак, ион алмаштириш натижасида солиштирма юзасини (S) ПБГ-гилмойсига нисбатан таққослаганида ТМАБ да 4,44, ТЭАБ да 5,1 мартаба ошган.



11-расм. ТМАБ адсорбентига турли ҳароратларда 1-293К, 2-303К ва 313 Кда бензол буғининг адсорбцияланиш изотермалари



12-расм. ТМАБ (1), ва ТЭАБ (2) адсорбентларга бензол буғининг изостерик адсорбцияси иссиқлиги

Ўтказилган тажриба натижалари адсорбцияланиш иссиқликларининг ўзгариш эгри чизиқлари ТМАБ ва ТЭАБ да бошланғич ҳолати ва тўйиниш даражаларида бир-бирига ўхшаш бўлишини кўрсатди. Адсорбцияланиш даражасининг ортиши билан $Q_{\text{адс}}$ аввал камаяди, минимал қийматдан ўтади, кейин эса триметил- ва триэтиламмоний катионлари бензол ион-молекуляр таъсирланиш ҳисобига адсорбция иссиқлиги мос равишда ТМАБда $Q_{\text{мак}} = 67,5$ ва ТЭАБ да эса $Q_{\text{мак}} = 75,5$ кЖ/мольда максимал қийматга етади. Сўнгра адсорбция иссиқлиги $Q=f(a)$ функциясида конденсацияланиш иссиқлиги $\lambda = 35,88$ кЖ/моль қийматиғача ўзгариши адсорбентлар ташқи юзасининг гетерогенлиги, яъни бир жинсли эмаслиги билан боғлиқ. Адсорбцияланиш жараёнининг дастлабки босқичларида ТМАБ даги бензолнинг $Q_{\text{адс}}$ ТЭАБ га қараганда анча паст қийматга эга бўлади. Шунинг учун ТМАБ юзаси ТЭАБга нисбатан камроқ гетерогендир ва бу ҳолат унинг ташқи юзасининг фаол марказлари бўлиб алмашинувчи катионлар, сирт гидроксиллари, қатлам юзаси сиртлари, кремний-кислородли фаол марказлар билан физикавий сорбция натижасида юзага келиши билан боғлиқ бўлиши мумкин.

ТМАБ ва ТЭАБ адсорбентларга метанол буғининг адсорбцияланиш иссиқлиги. CH_3OH нинг ТМАБ ва ТЭАБдаги адсорбцияси $Q=f(a)$ да бошланғич тўлдириш соҳаларида дастлабки ПБГ адсорбентининг адсорбцияланиш иссиқлиги эгри чизиқларига ўхшашлиги, бироқ ТМАБ ва ТЭАБлар мазкур тўйиниш соҳаларида модификацияловчи $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$, катионлар ўлчамига мос равишда адсорбция иссиқлиги миқдорининг юқори бўлиши билан тавсифланди. Хусусан, адсорбция 1,50 моль/кгда “ПБГ- CH_3OH ” тизими учун адсорбция иссиқлиги 42,70 кЖ/моль, “ТМАБ- CH_3OH ” учун 55,50 кЖ/моль, “ТЭАБ- CH_3OH ” учун 62,70 кЖ/мольга тенг эканлиги аниқланди. Демак, CH_3OH нинг адсорбцияланиши бошланғич тўлдиришларида адсорбентларнинг ташқи юзалари билан таъсирлашади.

Оқова сувларни модификацияланган органо Bentonитлар ёрдамида тозалаш.

2-жадвал

Модификацияланган органофил адсорбентларининг шахар канализация оқова суви таркибидаги Cr^{6+} , NH_4^+ , Fe^{3+} , PO_4^{3-} ионлари, нефт маҳсулотлари ва сирт фаол моддаларни тозалаш жараёни натижалари

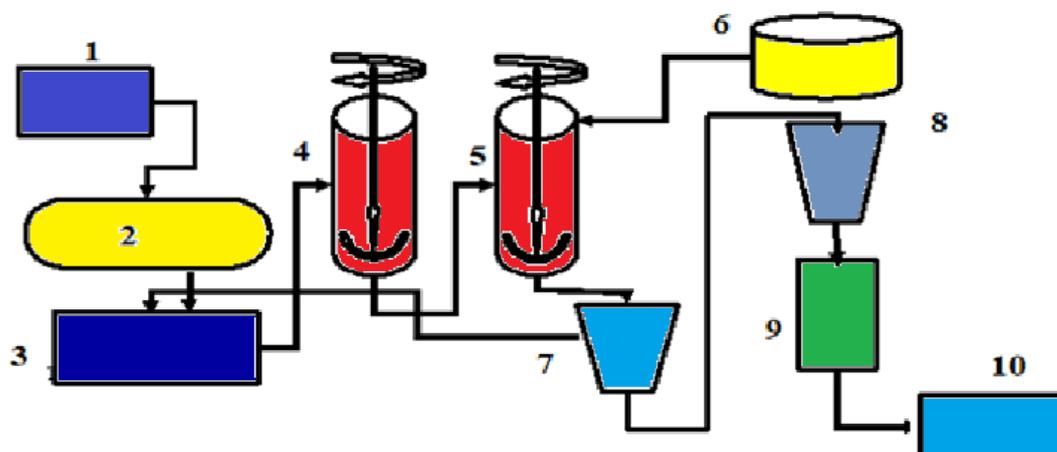
№	Адсорбентлар турлари	Сувдаги миқдори, мг/л	Адсорбентлардан ўтказилгандан кейинги миқдори, мг/л	Тозалаш даражаси, %
Нефт маҳсулотлари адсорбцияси				
1	ПБГ	0,88	0,31	64,8
2	ТМАБ	0,88	0,58	34,1
3	ТЭАБ	0,88	0,21	75,5
NH_4^+ ионлари адсорбцияси				
1	ПБГ	37,83	28,86	23,7

2	ТМАБ	37,83	24,18	64,3
3	ТЭАБ	37,83	32,37	14,4

Cr⁺⁶ ионлари адсорбцияси				
1.	ПБГ	0,043	0,014	67,4
2.	ТМАБ	0,043	0,010	76,7
3.	ТЭАБ	0,043	0,011	74,4
Fe⁺³ ионлари адсорбцияси				
1.	ПБГ	0,30	0,17	43,3
2.	ТМАБ	0,30	0,12	60,1
3.	ТЭАБ	0,30	0,13	56,6
PO₄³⁻ ионлари адсорбцияси				
1.	ПБГ	3,72	1,65	55,6
2.	ТМАБ	3,72	0,65	82,5
3.	ТЭАБ	3,72	1,75	52,2
Сирт фаол моддалар (СФМ) адсорбцияси				
1.	ПБГ	0,794	0,729	8,2
2.	ТМАБ	0,794	0,339	57,3
3.	ТЭАБ	0,794	0,377	52,5

Юқоридаги жадвалдан шуни кўришимиз мумкинки, модификацияланган адсорбентлар оқова сувдаги нефт маҳсулотларини қуйидагича: ТМАБ-34,1%; ТЭАБ-75,5%; ПБГ-64,8% тозалаш мумкинлиги аниқланди. Оқова сув таркибида Cr⁺⁶ ионлари ҳайвонот ва ўсимлик оламига салбий таъсир кўрсатиши билан хавфли ҳисобланади. Модификациялаб олинган гил адсорбентлари Cr⁺⁶ ионларини 56,5 - 76,7 % га ча тозалаш мумкинлиги аниқланди. Cr⁺⁶ ионлари адсорбцияси бўйича адсорбентларни қуйидагича: ПБГ < ТЭАБ < ТМАБ фаоллик қаторида жойлаштирилди.

Қуйида модификацияланган ТМАБ ва ТЭАБ русумли адсорбентлар олишнинг блок схемаси келтирилган.



13-расм.ТМАБ ва ТЭАБ русумли адсорбент олишнинг технологик блок схемаси

1-ПБГ бентонити; 2-шарикли тегирмон; 3-бўктириш сиғими; 4-седментациялаш сиғими; 5-модификациялаш сиғими; 6-модификаторлар эритмаси сиғими; 7-центрифуга қурилмаси; 8- гранулятор қурилмаси; 9-куритиш печи; 10- ТМАБ ва ТЭАБ русумли адсорбентлар омборга.

ХУЛОСАЛАР

Диссертация ишини бажаришда олинган асосий илмий ва амалий натижалари қуйидагилар ҳисобланади:

1. Модификацияланган бентонитларда С-N боғининг асимметрик валент тебранишлари ТМАБда $1338,60 \text{ см}^{-1}$ ва ТЭАБда $1338,60 \text{ см}^{-1}$ соҳаларда С-С боғларининг симметрик валент тебранишлари мос равишда $796,60$ ва $796,61 \text{ см}^{-1}$ соҳалардаги чўққиларга мос келиши аниқланди. ИҚ-спектр натижалари модификациялаш жараёнида бентонитлардаги силикалит гуруҳларининг валент ва деформацион тебранишларида ўзгаришлар мавжуд эмаслиги билан изоҳланган.

2. Модификацияланган адсорбентларни экзоэффект чўққисининг таҳлили натижаларига кўра ТМАБ ва ТЭАБ лари мос равишда ўзининг адсорбцион қобилятини $362,6$ ва $575,69 \text{ }^\circ\text{C}$ ҳароратга қадар сақлаб қолиши аниқланган. Мазкур ҳароратларгача ушбу адсорбентдан фойдаланиш имконияти мавжудлиги исботланди. Термик дегидратлаш $20,22-1001,35 \text{ }^\circ\text{C}$ ҳарорат интервалида ПБГ- $10,95\%$; ТМАБ- $12,123\%$; ТЭАБда эса $12,168\%$ гача массанинг камайиши аниқланган.

3. Рентген дифрактограммалари натижаларига мувофиқ $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$ катионлар бентонитдаги Na^+ катионлари ўрнига киритилганда минералнинг асосий базал (d_{001}) қаватлараро масофалари ўлчамини ТМАБда $13,60 \text{ \AA}$, ТЭАБда эса $14,20 \text{ \AA}$ гача бошқариш мумкинлиги аниқланган.

4. “Каолин-метанол” ва “фаолланган каолин-метанол” системасининг адсорбцияланиш иссиқлиги максимум қийматларда мос равишда $Q_{\text{max}} = 44,6$ ва $Q = 68,0 \text{ кЖ/моль}$ га тенг бўлиб, бу адсорбент-адсорбатни ўзаро таъсирланиши мавжудлиги билан тавсифланган.

5. “ТМАБ-бензол” ва “ТЭАБ-бензол” системасида адсорбцияланишнинг дастлабки қийматида адсорбция иссиқлиги аввал минимал сўнгра триметил- ва триэтиламмоний катионларини таъсирланиши ҳисобига адсорбция иссиқлиги ТМАБда $Q_{\text{max}} = 67,5$ ва ТЭАБ да эса $Q_{\text{max}} = 75,5 \text{ кЖ/мол}$ да максимал қийматдан ўтиши аниқланган.

6. Органоадсорбентлар оқова сувлар таркибидаги нефт маҳсулотларини $75,5\%$, аммоний ионларини $36,1\%$; хром ионларини $76,7\%$; темир ионларини $60,1\%$; фосфат ионларини $82,5\%$; сирт фаол моддаларни $57,3\%$ адсорбциялаши топилган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc 02/30.12.2019.К/Т.35.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ
ИНСТИТУТЕ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ХАНДАМОВА ДИЛНОЗА КЕНЖАЕВНА

**АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНЗОЛА И МЕТАНОЛА НА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ АДСОРБЕНТАХ**

02.00.11 – Коллоидная и мембранная химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ХИМИЧЕСКИХ НАУК**

Ташкент–2023

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером В2022.1.PhD/К469.

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

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

Научный руководитель:

Нуруллаев Шавкат Пайзиевич
кандидат химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Кулдашева Шахноза Абдулазизовна
доктор химических наук, профессор

Исмоилов Ровшан Исроилович
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

Наманганский инженерно-технологический институт

Защита диссертации состоится «5» январь 2024 года в «14⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc02/30.12.2019.К/Т.35.01 при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г.Ташкент, улица Мирзо Улугбека, дом 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60, факс: (+99871)262-76-90, e-mail: ionxanguz@nuu.uz.

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за № 7, с которой можно ознакомиться информационно-ресурсном центре (100170, г.Ташкент, улица Мирзо Улугбека, дом 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60, факс: (+99871) 262-76-90.

Автореферат диссертации разослан «20» декабря 2023 года.
(Реестр за № 7 от «20» декабря 2023 года).



Б.С.Закиров
Председатель научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

Д.С.Салиханова
Учёный секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире егодно в различных отраслях промышленности широко используются разнообразные активированные глиняные адсорбенты, в том числе каолин, полигорскит и бентонит, в качестве адсорбентов для очистки от ионов металлов промышленных стоков, образующихся при сортировке и переработке химических веществ. Получение органофильных, нанопористых модифицированных глинистых адсорбентов с использованием катионных поверхностно-активных веществ и определение природы их адсорбционно-активных центров, коллоидно-химического, энергетического потенциала, энергии взаимодействия адсорбент-адсорбат с полярными и неполярными веществами, исследование структурно-текстурной пористости, повышение их селективных свойств и научное обоснование их использования при очистке сточных вод имеет теоретическое и практическое значение в области коллоидной химии.

В мире ведутся ряд научно-исследовательских работ по созданию активированных, селективных, органофильных адсорбентов с использованием глинистых минералов бентонитовых и каолиновых месторождений. В связи с этим особое внимание уделяется научному обоснованию и внедрению оптимальных условий модификации бентонитовых глин и изучению закономерностей влияния чередующихся катионов на процессы адсорбции, а также разработке технологий применения органофильных адсорбентов для очистки промышленных сточных вод.

В Республике достигаются научно-практические положительные результаты по получению селективных глинистых адсорбентов с различными свойствами на основе местных каолина и бентонитов, использованию их при очистке сточных вод. В третьем направлении новой стратегии развития Узбекистана, направленном на дальнейшее развитие Республики Узбекистан, "обеспечение стабильности национальной экономики и увеличение общего внутреннего объема промышленности увеличивают производство промышленной продукции в 1,4 раза...¹", определены важные задачи. В связи с этим, особое значение имеют научные исследования, направленные на создание адсорбентов на основе бентонитов и каолинов, отвечающих экологическим требованиям, а также исследования механизмов изменения их адсорбционной способности.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит осуществлению задач, предусмотренных в Указа Президента Республики Узбекистан № УП-3264 от 29 августа 2017 года «О мерах по совершенствованию экспортно-импортной деятельности организаций химической промышленности», № УП-4265 от 03 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической отрасли и повышению ее

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года №ПФ-60 «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы»

инвестиционной привлекательности», № УП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и эффективности науки в области химии и биологии», в Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-4265 Президента Республики Узбекистан №ПП-60 от 22 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», а также других нормативно-правовых документов, принятыми в данной сфере по «Ускоренному развитию национальной экономики и обеспечению высоких темпов роста».

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики Узбекистан VII «Химическая технология и нанотехнология».

Степень изученности проблемы. Научно-исследовательские работы проводимых на сегодняшний день в мире по получению активированных и органофильных нанопористых адсорбентов на основе различных каолинов и бентонитов и изучению их коллоидно-адсорбционных свойств и применению их в практике в качестве эффективных селективных адсорбентов, замещающих импорт, проводилась зарубежными учеными: М.М.Дубинин, И.Ленгмюр, С.Брунауер, П. Х. Эммет, И.А.Заматырина, Г.В.Цицишвили, Е.Е.Ергожин, А.М.Акимбаева, Ю.Г.Фролов, Ю.И.Тарасевич, Ф.Д.Овчаренко и их коллегами, которые проделали большую научную и практическую работу по изучению теоретических и практических аспектов синтеза сорбентов, состава, структурно-морфологических и адсорбционно-коллоидных свойств созданных сорбентных материалов.

В нашей стране академик К.С. Ахмедов, профессора: Е.А. Арипов, С.С. Хамраев, С.З. Муминов, А.А. Агзамходжаев, С.Н.Аминов, Г.У.Рахматкариев, С.А.Абдурахимов проводились научные исследования по синтезу глинистых и угольных адсорбентов, их физико-коллоидным, химическим, адсорбционным структурным свойствам, а также молекулярным механизмам. В настоящее время У.К.Ахмедов, Б.Н.Хамидов, Д.С.Салиханова, И.Д. Эшметов, Д.Дж. Джумаева, Ф.М. Юсупов, О.К. Эргашев, Ш.А. Кулдошева, Ш.П. Нуруллаев, Э.Б. Абдурахманов, Р.Дж. Эшметов и многие другие ученые продолжают научные исследования в этом направлении и вносят свой достойный вклад в эту область.

Следует отметить, что получение нового типа активированных, органофильных, нанопористых, термостойких, глинистых адсорбентов с высокой сорбционной емкостью из каолина и бентонита, которые до сих пор считались местным сырьем, и исследование их адсорбционных свойств, а также широкий круг использования новых видов адсорбентов в процессе очистки сточных вод, а также характеристика энергии адсорбции и научные исследования по ее показателям проводились недостаточно.

Связь исследования с научно-исследовательскими планами научно-исследовательского учреждения, в котором была выполнена диссертация. Диссертация выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ в рамках фундаментального проекта № ФА-Ф-7-010 Института общей и неорганической химии на тему «Энергия, структура и расположение ионно-молекулярных кластеров на поверхности решетки наноструктурированных цеолитов типа фожазита».

Цель исследования - определение изотерм адсорбции паров бензола и метанола на модифицированные бентонитовые адсорбенты, изостерических теплот адсорбции, а также механизма адсорбции.

Задачи исследования:

активация каолина в кислых условиях, а также определение оптимальных условий получения нанопористых адсорбентов путем замещения ионов натрия между слоями бентонита катионами триметиламмония и триэтиламмония;

исследование структуры модифицированных глинистых адсорбентов методами дифференциального термо-, дифференциально-гравиметрического, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии;

изучение теплоты адсорбции и энтропии паров метанола на активированном каолине в ангренских белых и кислых средах;

исследование изотерм адсорбции паров метанола на адсорбентах и адсорбционно-структурных свойств адсорбентов и объемов микро- и мезопор;

исследование зависимости теплоты адсорбции от некоторых факторов при взаимодействии молекул бензола (неполярных) и метанола (полярных) с активными адсорбционными центрами модифицированных триметиламмониевых и триэтиламмониевых адсорбентов;

экспериментальные испытания образцов триметиламмоний- и триэтиламмонийорганогфильных адсорбентов для очистки сточных вод;

разработка принципиальной технологической схемы получения органогфильных нанопористых глинистых адсорбентов.

Объекты исследования. Ангренский белый каолин и активированный кислотой образец, бентонит марки ПБГ, модифицированные бентонитовые адсорбенты, содержащие триметил- и триэтиламмоний, и пары бензола и метанола в качестве адсорбата.

Предмет исследования. Методы изучения адсорбционных свойств паров бензола и метанола, термодинамики взаимодействия адсорбент-адсорбат в модифицированных адсорбентах, энергии ионно-молекулярных комплексов, физических механизмов адсорбции.

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы использованы современные физико-химические: рентгенофазный, термогравиметрический, дифференциально-термический, ИК-спектроскопический, спектрофотометрический и коллоидно-химический методы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

получены новые глинистые адсорбенты, модифицированные катионами триметил- и триэтиламмония на основе местного бентонита ПБГ, и установлена их структура с использованием современных ИК-спектроскопии, дифференциально-термического анализа и рентгенографических методов;

определено влияние модификаторов на коллоидно-химические, структурно-адсорбционные свойства адсорбентов на основе изотерм адсорбции метанола и бензола на модифицированных адсорбентах;

доказана волновая форма дифференциальной теплоты адсорбции метанола на модифицированных адсорбентах;

установлено образование ионно-молекулярных комплексов адсорбции бензола на модифицированных адсорбентах при максимальных значениях дифференциальной теплоты .

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

созданы методы синтеза органофильных адсорбентов с площадью поверхности адсорбции бензола в 4,44 раза большей в ТМАБ и в 5,10 раза большей в ТЭАБ, по сравнению с исходным бентонитом;

обоснована возможность использования модифицированных глинистых адсорбентов ТЭАБ и ТМАБ в качестве адсорбентов при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов.

Достоверность результатов исследования. Для изучения физико-химических, коллоидно-адсорбционных свойств глинистых адсорбентов использованы уравнения БЭТ, Дубинина-Радушкевича, Клаузиуса-Клайперона и Кельвина-Томсона, достоверность которых подтверждена лабораторными экспериментами.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследований, дифференциальная изостерическая теплота адсорбции на основе изученных изотерм адсорбции при различных температурах, механизмы взаимодействия адсорбат-адсорбент с активными центрами адсорбции в активированных и модифицированных глинистых адсорбентах служат основой теоретическому развитию физической адсорбции.

Практическая значимость результатов исследований заключается в процессах получения термостойких, эффективных гиладсорбентов на основе каолина и бентонитов, являющихся местным сырьем, при очистке нефтепродуктов и некоторых ионов металлов в сточных водах, при расчете экзотермических тепловых процессов. в адсорбционных колонках, что может быть использовано как учебное пособие и источник информации в учебных процессах для решения практических задач механизма адсорбции в курсах коллоидной химии «Кинетика и термодинамика адсорбентов и адсорбционных процессов» для магистров ВУЗов

Внедрение результатов исследования. На основе научных и практических результатов изучения адсорбции модифицированных адсорбентов:

для магистрантов специальности «70710102-Катализаторы и технология адсорбентов» издано учебное пособие «Сборник задач по науке об адсорбентах, кинетике и термодинамике адсорбционных процессов» (свидетельство №106-495 от 17.03.2012,) В результате позволила магистрантам специальности «Катализаторы и технология адсорбентов» получить практические знания и навыки по углубленному изучению механизмов физической адсорбции;

модифицированные адсорбенты ТМАБ и ТЭАБ прошли испытания и внедрены в практику на ООО СП «ART GLOSS GALLERY» для очистки сточных вод от ионов железа, хрома, аммония и фосфатов (Справка от 9 сентября 2023 г. ООО СП «ART GLOSS GALLERY» № 1-048-01). В результате ионы железа, хрома, аммония и фосфата в сточных водах дали возможность очистки до 86%-97,8%.

Апробация результатов исследования. Основные результаты данного исследования обсуждались на 5 международных и 6 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме материалам диссертации опубликовано 19 научных работ, в том числе, 8 научных статей, 5 в республиканских и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистана для публикации основных научных результатов диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Объем диссертации 116 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и необходимость исследования, описываются цели и задачи, объекты и предметы исследования, показывается совместимость с приоритетными направлениями развития науки и техники Республики Узбекистан, изложена научная новизна и практические результаты исследования, выявлена научная и практическая значимость полученных результатов, представлены результаты исследования, внедрения, опубликованные работы и информация о структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Физико-химические методы изменения адсорбционных свойств глинистых минералов и направления развития**» рассматриваются физико-химические свойства глинистых минералов, возможные направления их использования и методы модификации. Также обобщаются и критически анализируются имеющиеся в научной литературе сведения, касающиеся модификации глинистых адсорбентов катионными

поверхностно-активными веществами, увеличения количества центров высокоэнергетической адсорбции в адсорбентах, изменения существующей структуры пор и физико-химических свойств бентонитов.

Замещение гидроксильных групп на поверхности адсорбентов различными органическими радикалами, неорганическими катионами и анионами, а также условия их активации термической, гидротермальной обработкой различными кислотами, щелочами и другими веществами, а также механизм и химия этого процесса, были подробно проанализированы. Диссертация основана на критическом анализе этих проблем, что дало возможность сформировать цели и задачи исследования.

Вторая глава диссертации **«Объекты исследования и методы изучения процессов адсорбции и применение»** охватывает методическую часть работы, в которой рассмотрены методы исследования исходного химического и минералогического состава, структуры и физико-химических свойств бентонита и ангреноского белого каолина из глинистых минералов.

Описаны условия проведения физико-химических исследований в адсорбционных процессах. Представлены оптимальные условия получения органофильных модифицированных сорбентов методами замены катионов натрия ПБГ бентонитовой глины на катионы триметиламмония и триэтиламмония.

При приготовлении адсорбентов ТМАБ и ТЭАБ на водную суспензию бентонита наносили 0,02 н раствор триметиламмония и соли триэтиламмония гидрохлорида. Систему выдерживали на водяной бане при температуре 40°C и тщательно перемешивали механической мешалкой в течение 4 часов до полного завершения явления флокуляции и проведения ионного обмена. Дисперсную фазу полностью осаждали и отделяли от дисперсионной среды с помощью центрифуги в течение 10 минут при скорости 1500 мин/мин.

Адсорбенты сначала нагревали при температуре 293 К в течение 24 часов, затем прогревали в сушильном шкафу при температуре 333-340 К в течение 2 часов, обеспечивая полное удаление воды. Структура полученного органофильного адсорбента было изучена физико-химическими методами исследования, а адсорбционные свойства адсорбционными методами. представлены описание высоковакуумного прибора Мак-Бен-Бакра с кварцевой пружиной для измерения изотерм адсорбции методы и уравнения расчета дифференциальной и интегральной теплоты адсорбции, физико-химические свойства адсорбатов молекул метанола и бензола при определении механизмов процесса адсорбции. Также в этой главе описаны методы определения количества нефтепродуктов и различных ионов в сточных водах.

В третьей главе диссертации **«Применение физико-химических методов при изучении строения адсорбентов»** представлены результаты экспериментальных исследований по определению состава и физико-химических свойств адсорбентов.

ИК-спектроскопический анализ модифицированных адсорбентов. Колебания ИК-спектров -ОН групп в адсорбентах наблюдались в ПБГ при $3628,10\text{ см}^{-1}$ в ТМАБ, $3647,39\text{ см}^{-1}$ и в ТЭАБ $3628,10\text{ см}^{-1}$. Было установлено, что интенсивность ТМАБ модифицированного триметиламмонием сдвинулась до $3647,39\text{ см}^{-1}$. Также показатели деформационных колебаний кристаллизованной воды в адсорбентах в зависимости от природы модификаторов следующие: в ПБГ наблюдается при $1653,00\text{ см}^{-1}$, в ТМАБ $1653,00\text{ см}^{-1}$ и в ТЭАБ $1647,21\text{ см}^{-1}$. Установлено, что наибольшее значение интенсивности спектра у адсорбентов составляет в ПБГ $989,48\text{ см}^{-1}$, в ТМАБ $993,34\text{ см}^{-1}$ и в ТЭАБ $995,27\text{ см}^{-1}$. Показано, что такие интенсивные изменения происходят в зависимости от размера и природы катионов-модификаторов. При этом растягивающие и деформационные колебания на участках, характерных для других бентонитов, остались неизменными. Это свидетельствовало об отсутствии соответствующих изменений в структуре адсорбентов при модифицировании бентонита катионными ПАВ, т. е. в мягких условиях.

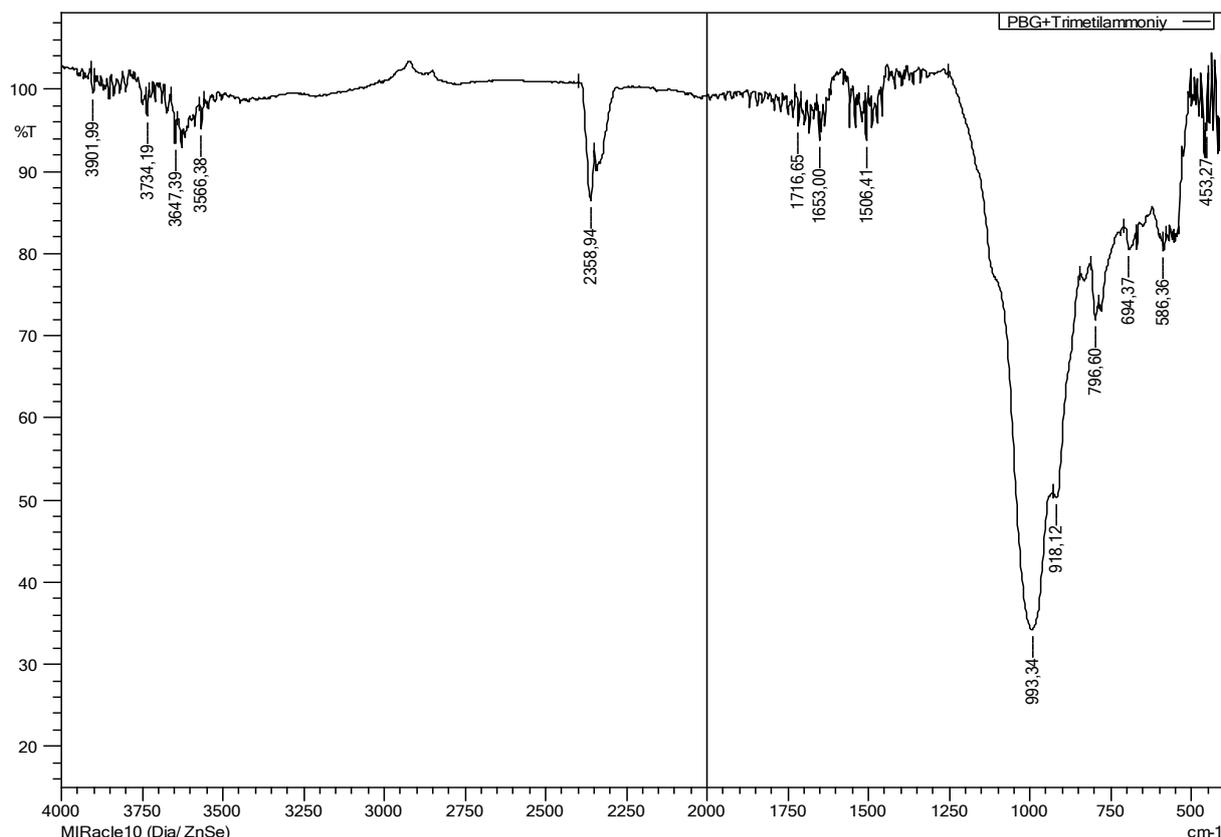


Рисунок 1. ИК спектр адсорбента ТМАБ

Следовательно, размер катионов, модифицирующих ИК-спектры в интенсивных пиках при $989,48\text{ см}^{-1}$ в бентоните марки ПБГ и $993,34\text{ см}^{-1}$ в ТМАБ и $995,27\text{ см}^{-1}$ в органофильных адсорбентах, т.е. в ТМАБ и $995,27\text{ см}^{-1}$ в ТЭАБ в зависимости от размера и природы силиката не обнаружено существенных изменений валентных колебаний связи С-С. Также установлено, что асимметричным валентным колебаниям связи С-N в

модифицированных бентонитах соответствуют пики 796,60 и 796,61 см^{-1} соответственно в полях 1338,60 см^{-1} в ТМАБ и 1338,60 см^{-1} в ТЭАБ.

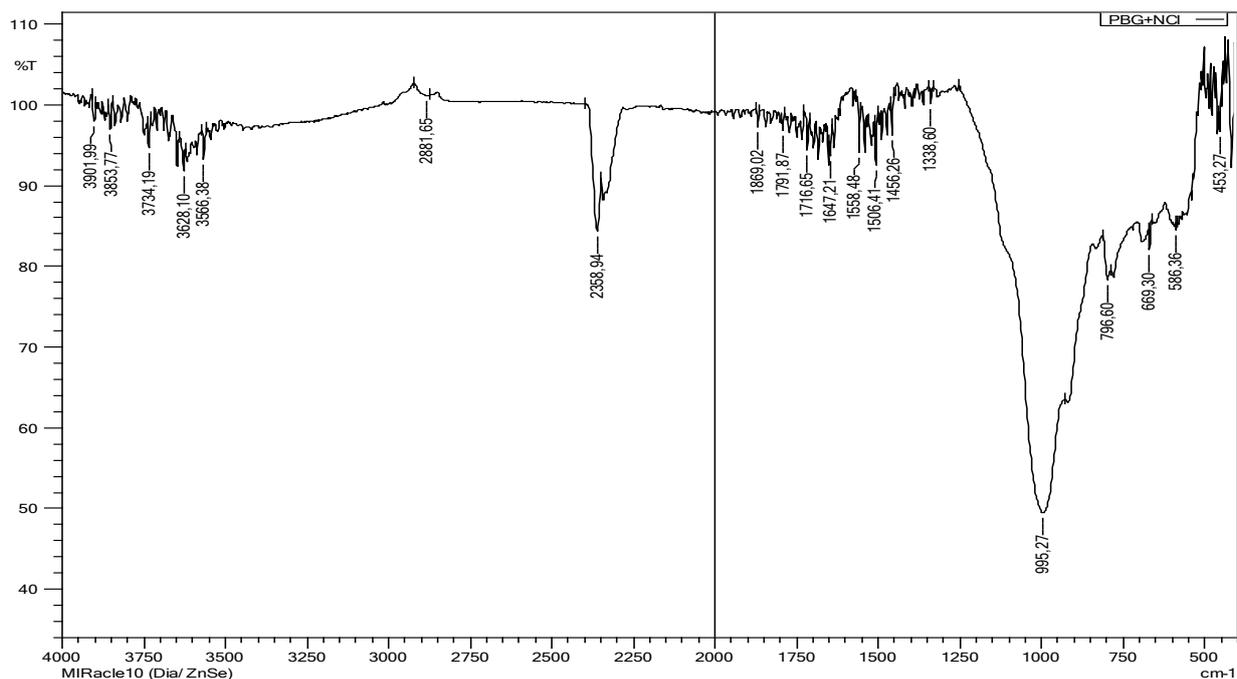


Рисунок 2. ИК-спектр адсорбента ТЭАБ

Дифференциальный термический анализ модифицированных адсорбентов. Термогравиметрический (ТГА) анализ адсорбентов ПБГ, ТМАБ и ТЭАБ проводили от 20,13⁰С до 1001,35⁰С при интервале времени 0,28-100,9 мин. По результатам исследования масса адсорбентов уменьшалась с увеличением температуры и времени.

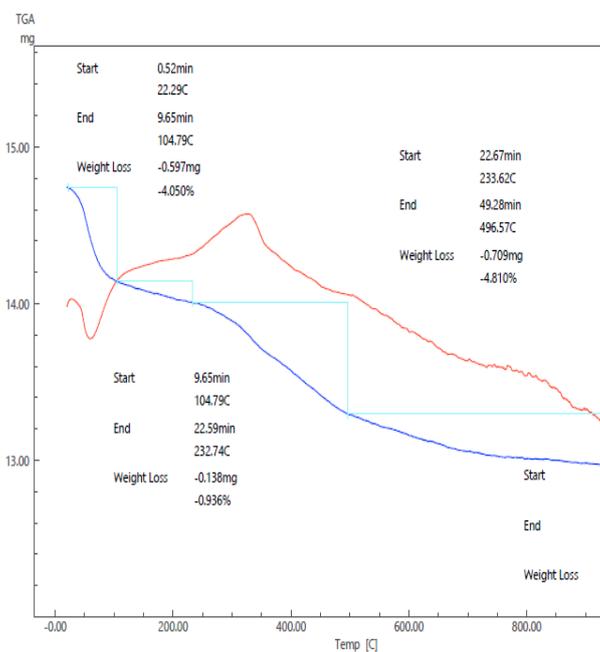


Рисунок 3. Внешний вид ТГА адсорбента ТМАБ

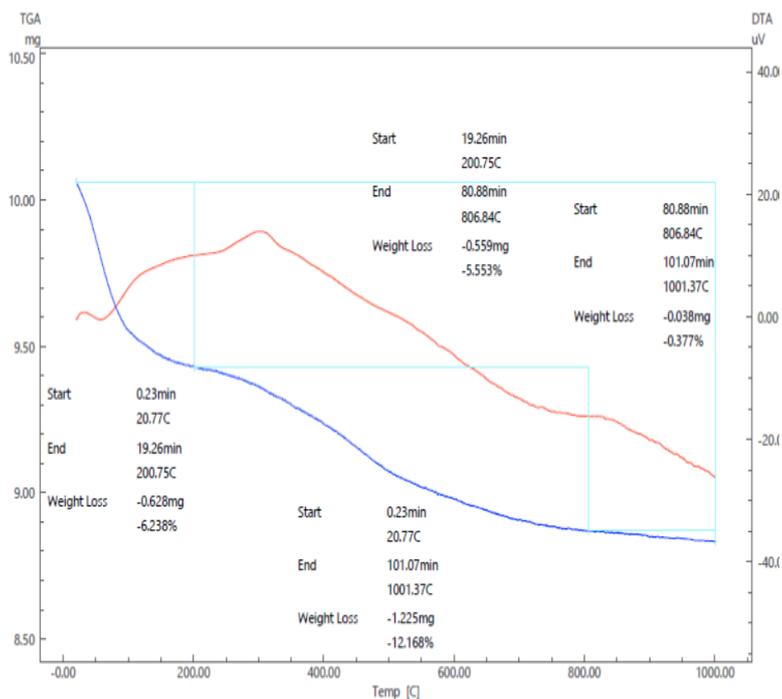


Рисунок 4. Внешний вид ТГА адсорбента ТЭАБ

Результаты термогравиметрического анализа адсорбентов ПБГ, ТМАБ и ТЭАБ

ПП	ПБГ		ТМАБ		ТЭАБ	
	Температура, °С	Уменьшение массы, %	Температура, °С	Уменьшение массы, %	Температура, °С	Уменьшение массы, %
1.	111,5	4,843	104,79	4,050	-	-
2.	156,04	5,698	232,74	4,986	200,75	6,238
3.	786,39	10,24	496,57	9,796	806,84	11,791
4.	1001,35	10,95	1001,29	12,123	1001,37	12,168

По результатам проведенных исследований 10,95% в ПБГ в интервале температур 20,22-1001,35⁰С обнаружено снижение массы до 12,123% в адсорбенте с ТМАБ; в ТЭАБ 12,168%.

На графиках ДТА адсорбента ТМАБ видно, что эндоэффекты проявляются в интервале температур 28,28-104,5⁰С. Генерация пиков эндоэффекта началась при 42,2⁰С и закончилась при 91,09⁰С, а нижняя минимальная точка пика оказалась при 59,83⁰С с продолжительностью 5,12 мин. В этом случае минимальная высота пика равна -8,44 uV или -0,57 мкВ/мг. В результате формирования эндоэффекта было поглощено -2,02 Дж или -483,21 мккал энергии. Это количество равно -137,22 Дж/г или -32,78 кал/г энергии на массу. Своеобразие эндотермических пиков в ДТА исследованных адсорбентов связано с короткими интервалами. Экзотермический процесс происходил в интервале температур 208,81-406,51⁰С и времени 20,18-32,13 мин. Видно, что пик экзоэффекта начинается при 262,72⁰С и достигает максимума при 328,52⁰С, заканчиваясь при 362,64⁰С. Высота пика экзоэффекта составляет 9,19 uV, а его массовое отношение — 0,62 мкВ/мг. Количество теплоты, выделяющееся при этом, составляет 5,04 Дж (1,20 ккал), а массовая доля 342,04 Дж/г.

На дериватограмме адсорбента ТЭАБ наблюдается малоинтенсивный эндотермический процесс в интервале температур 39,03–81,07⁰С. Длина минимального пика в эндотермическом процессе оказалась равной -1,65 uV при температуре 568,4⁰С, длительности по времени 4,73 мин, а выделяемое тепло 0,299 Дж (29,75 Дж/г). Отмечено, что экзотермический процесс формируется с широкой интенсивностью в интервале температур 80,66-578,33⁰С на кривой дериватограммы. Высота пика экзоэффекта составила 15,18 uV, величина теплового эффекта – 24,93 Дж или 2,48 кДж/г. Отношение высоты пика экзоэффекта к массе составляет 1,51 мкВ/мг, что в 2,43 раза выше, чем у адсорбента ТМАБ. Таким образом, такая ситуация свидетельствует о том, что устойчивость катионов триэтиламмония выше, чем у катионов триметиламмония. При этом, у адсорбентов ТМАБ процесс

экзоэффекта заканчивается при 362,6^oC, а у ТЭАБ этот показатель продолжается до 575,69^oC.

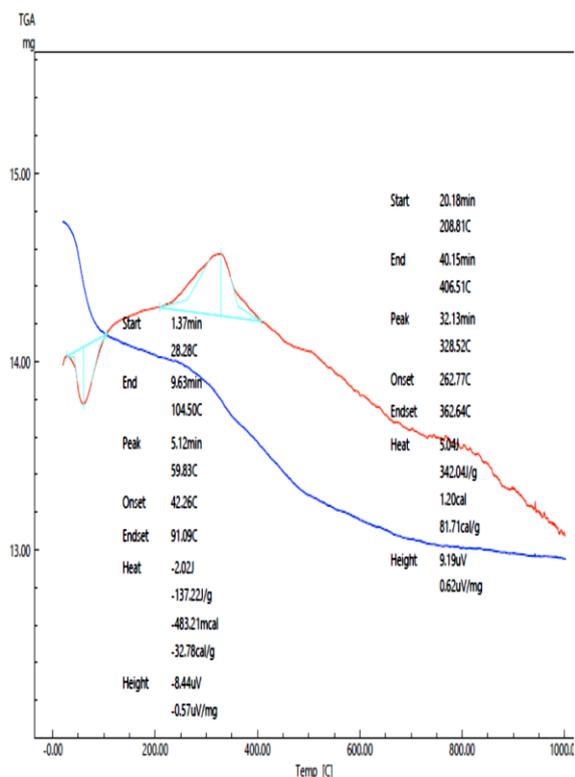


Рисунок 5. Внешний вид ДТА адсорбента ТМАБ

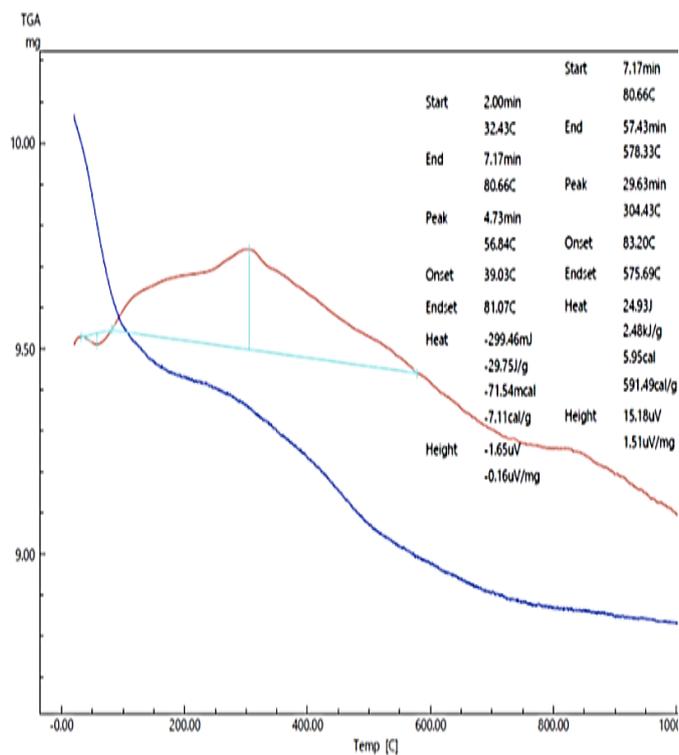


Рисунок 6. Внешний вид ДТА адсорбента ТЭАБ

По результатам анализа спектров, адсорбент, модифицированный ТМАБ, не терял адсорбционной емкости до 362,6^oC, а адсорбент, активированный ТЭАБ, полностью не терял адсорбционной емкости до 262,77^oC и в некоторой степени до 575,69^oC. С. Это свойство показало, что данный адсорбент можно использовать вплоть до этой температуры.

Рентгенофазовый анализ модифицированных адсорбентов При введении в бентонит вместо обменных катионов Na⁺ модифицирующих катионов установлено, что основные базальные (d₀₀₁) межслоевые расстояния минерала изменяются до 13,60 Å в ТМАБ и 14,20 Å в ТЭАБ. По результатам рентгенограммы адсорбента установлено, что бентонит в основном состоит из монтмориллонита, мусковита, алюмосиликата кальция аргентита, гисмондина, фозазита, профиллита и других минералов.

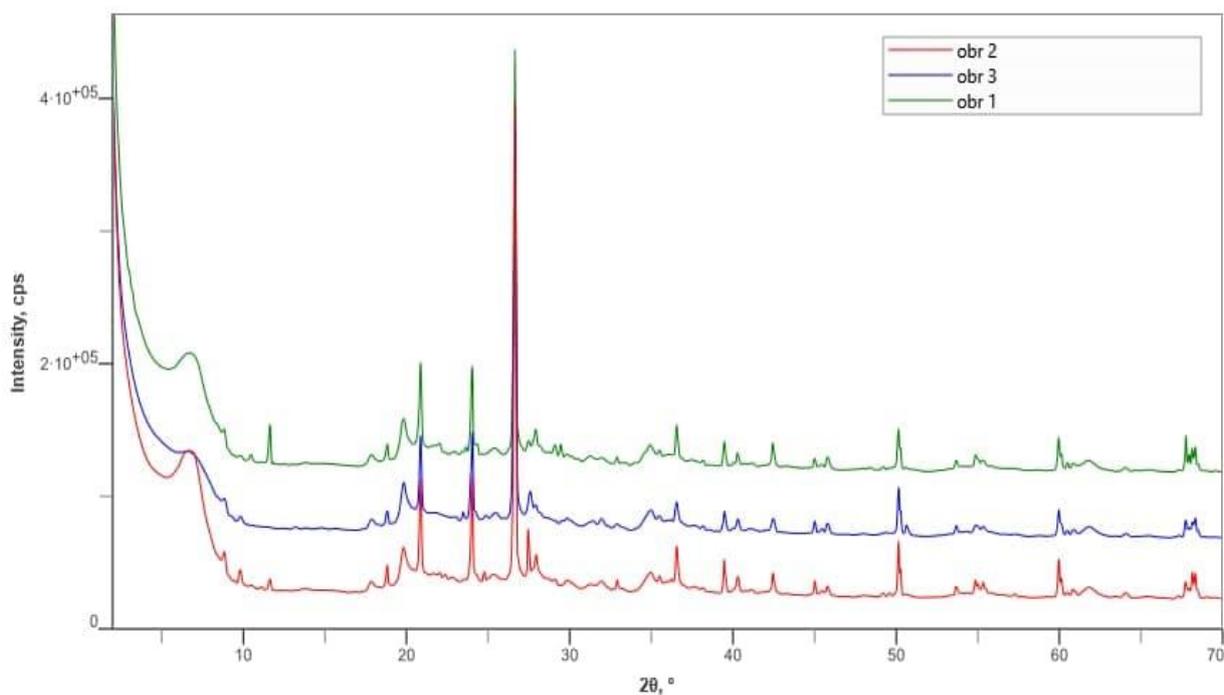


Рисунок 7. Рентген диффрактограмма адсорбентов ТМАБ (1), -ТЭАБ (2) и ПБГ (3)

В четвертой главе диссертации «Адсорбция бензола и метанола на модифицированных глинистых адсорбентах» представлены процессы адсорбции бензола и метанола на каолине и модифицированных адсорбентах. Изотермы адсорбции метанола на активированном каолине исследовали при 3-х температурах: 293К; 303К и 313К.

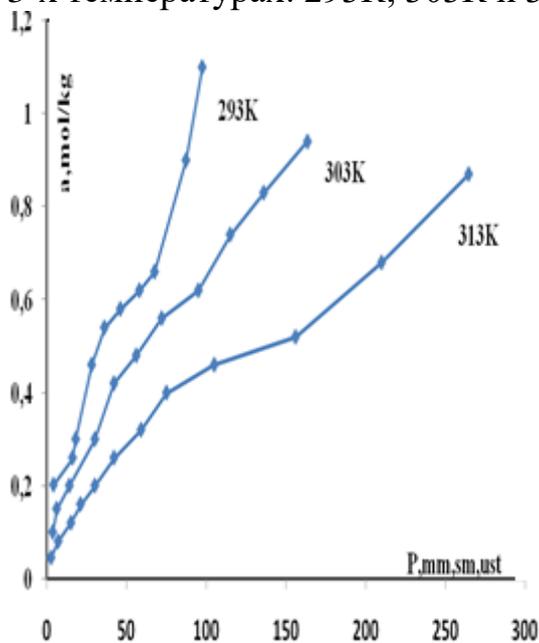


Рисунок 8. Адсорбция паров метанола на активированном ангренском каолине при различных температурах: 1-293К; 2-303К; 3-313К.

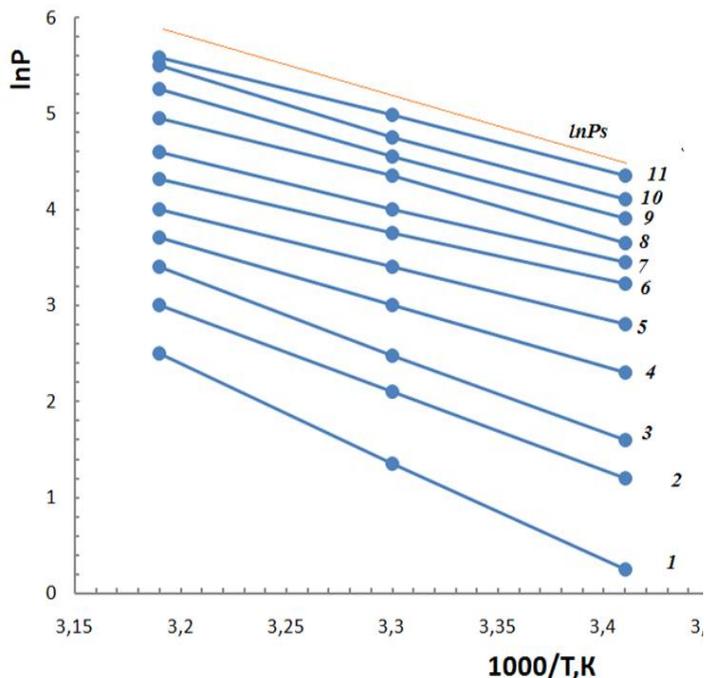


Рисунок 9. Изостеры адсорбции паров метанола на активированном каолине.

Теплота адсорбции постепенно уменьшалась от $Q_a=68,0$ кДж/моль до $Q_a=41,57$ кДж/моль. При максимальном значении теплоты адсорбции ($Q_{\max}=68,0$ кДж/моль) происходят стехиометрические процессы взаимодействия протонов между адсорбентом и молекулой метанола, то есть это свидетельствует о том, что в таких условиях возникает ионно-молекулярный комплекс.

На основании проведенных экспериментов установлено, что начальное количество теплоты адсорбции при насыщении $Q_a= 57,44$ кДж/моль при $\alpha = 0,1$ моль/кг, а максимальное значение $Q_a= 68,0$ кДж/моль при $\alpha = 0,15$ моль/кг может оставаться неизменной до $0,2$ моль/кг. После этого теплота адсорбции уменьшилась до $Q_a = 41,57$ кДж/моль при равной $\alpha = 0,35$ моль/кг. Затем было замечено, что линии функциональной зависимости $Q_a = f(a)$ поднимаются до второго максимума, и было определено, что при $a = 0,55$ моль/кг $Q_a = 53,6$ кДж/моль.

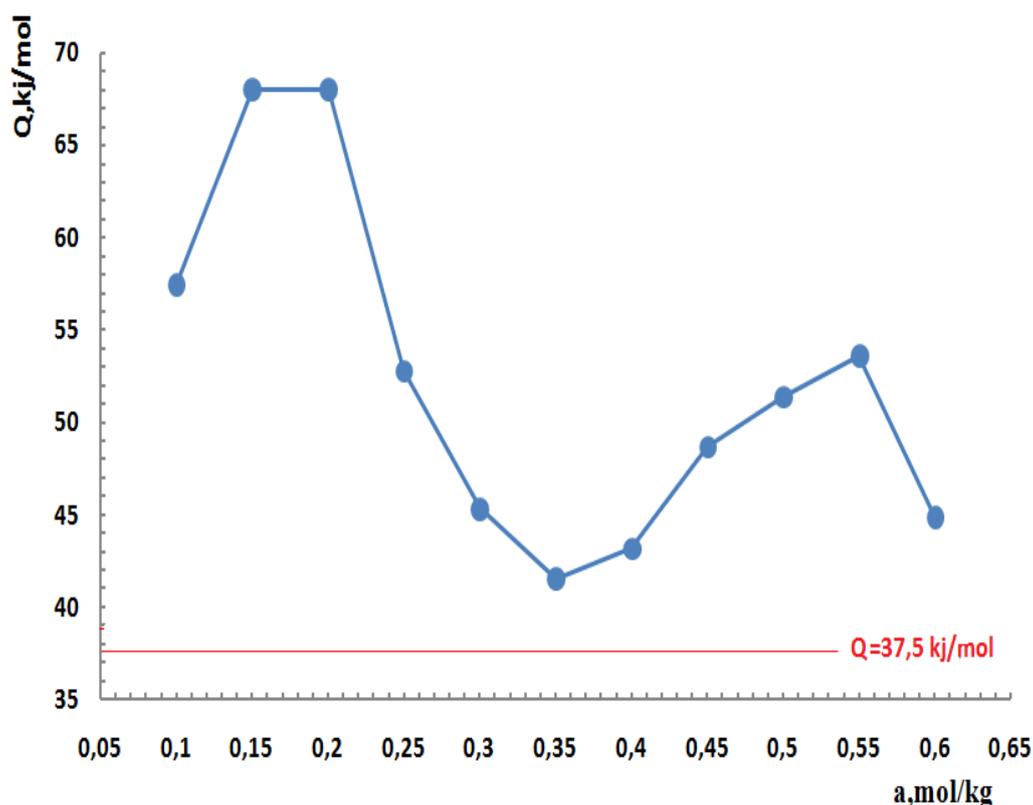


Рисунок 10. Изостерическая дифференциальная теплота адсорбции паров метанола на активированном каолине

Адсорбция паров бензола на адсорбентах ТМАБ и ТЭАБ и теплота адсорбции. Удельная поверхность ПБГ составила 32 м²/г, объем адсорбции насыщения $0,058$ см³/г, удельная поверхность ТМАБ 138 м²/г, объем адсорбции насыщения $0,117$ см³/г, удельная поверхность ТЭАБ 158 м²/г, насыщенный адсорбционный объем составил $0,132$ см³/г. Таким образом, в результате ионного обмена удельная поверхность (S) увеличилась в $4,44$ раза у ТМАБ и в $5,1$ раза у ТЭАБ по сравнению с ПБГ-глиной.

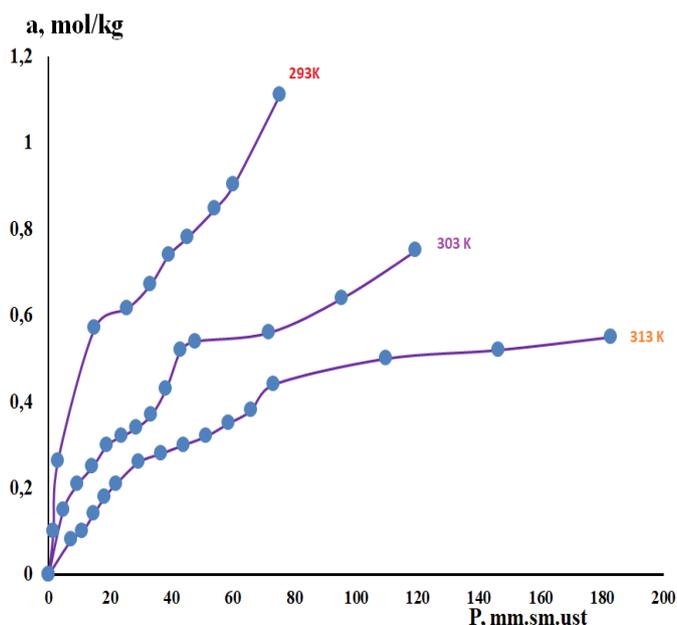


Рисунок 11. Изотермы адсорбции паров бензола на адсорбенте ТМАБ при различных температурах 1-293К, 2-303К и 313К

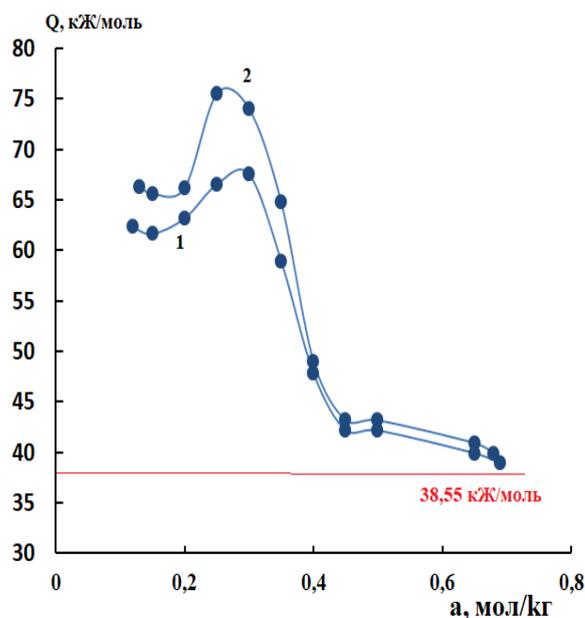


Рисунок 12. Теплота изостерической адсорбции паров бензола на адсорбентах ТМАБ (1) и ТЭАБ (2)

Результаты эксперимента показали, что кривые теплоты адсорбции подобны между собой в исходном состоянии и степени насыщения в ТМАБ и ТЭАБ. По мере увеличения степени адсорбции $Q_{\text{адс}}$ сначала уменьшается, становится минимальной величиной, а затем за счет ионно-молекулярного взаимодействия катионов триметил- и триэтиламмония бензола теплота адсорбции достигает максимального значения при $Q_{\text{max}} = 67,5$ в ТМАБ и $Q_{\text{max}} = 75,5$ кДж./моль в ТЭАБ соответственно.

Тогда изменение теплоты адсорбции в функции $Q=f(a)$ до значения теплоты конденсации $\lambda=35,88$ кДж/моль обусловлено неоднородностью внешней поверхности адсорбентов, т.е. неоднородностью. Таким образом, поверхность ТМАБ менее неоднородна по сравнению с ТЭАБ, что может быть связано с физической сорбцией активных центров его внешней поверхности обменными катионами, поверхностными гидроксилами, поверхностью слоев, кремний-кислородными активными центрами.

Теплота адсорбции паров метанола на адсорбентах ТМАБ и ТЭАБ. Адсорбция CH_3OH на ТМАБ и ТЭАБ при $Q=f(a)$ аналогична кривым теплоты адсорбции исходного адсорбента ПБГ в начальных областях наполнения, но ТМАБ и ТЭАБ имеют более высокие теплоты адсорбции в этих областях насыщения в зависимости от размера модифицирующих катионов $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$, что характеризует их высокое содержание. В частности, теплота адсорбции для системы "ПБГ- CH_3OH " при 1,50 моль/кг составляет 42,70 кДж/моль, для "ТМАБ- CH_3OH " - 55,50 кДж/моль, для "ТЭАБ- CH_3OH " - 62,70 кДж/моль оказалось равным. Так, на адсорбцию CH_3OH влияют внешние поверхности адсорбентов в их исходной засыпке.

Результаты процесса очистки городских канализационных сточных вод от ионов Cr^{6+} , NH_4^+ , Fe^{3+} , PO_4^{3-} , нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ с использованием модифицированных органофильных адсорбентов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Очистка сточных вод модифицированными органобентонитами

№ п/п	Виды адсорбентов	Содержание в воде, мг/л	Количество после прохождения через адсорбентов, мг/л	Степень очистки, %
Адсорбция нефтепродуктов				
1	ПБГ	0,88	0,31	64,8
2	ТМАБ	0,88	0,58	34,1
3	ТЭАБ	0,88	0,21	75,5
Адсорбция ионов NH_4^+				
1	ПБГ	37,83	28,86	23,7
2	ТМАБ	37,83	24,18	64,3
3	ТЭАБ	37,83	32,37	14,4
Адсорбция ионов Cr^{6+}				
1	ПБГ	0,043	0,014	67,4
2	ТМАБ	0,043	0,010	76,7
3	ТЭАБ	0,043	0,011	74,4
Адсорбция ионов Fe^{3+}				
1	ПБГ	0,30	0,17	43,3
2	ТМАБ	0,30	0,12	60,1
3	ТЭАБ	0,30	0,13	56,6
Адсорбция ионов PO_4^{3-}				
1	ПБГ	3,72	1,65	55,6
2	ТМАБ	3,72	0,65	82,5
3	ТЭАБ	3,72	1,75	52,2
Адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ)				
1	ПБГ	0,794	0,729	8,2
2	ТМАБ	0,794	0,339	57,3
3	ТЭАБ	0,794	0,377	52,5

Из приведенной таблицы видно, что модифицированные адсорбенты удаляют нефтепродукты в сточных водах следующим образом: ТМАБ-34,1%; ТЭАБ-75,5%; ПБГ-64,8%. Ионы Cr^{6+} в сточных водах считаются опасными, так как они негативно влияют на жизнедеятельность животных и растений. Установлено, что адсорбенты из модифицированной глины способны очищать ионы Cr^{6+} до 56,5-76,7%. По адсорбции ионов Cr^{6+} сорбенты располагались в порядке активности: ПБГ < ТЭАБ < ТМАБ.

Ниже представлена блок-схема получения модифицированных адсорбентов ТМАБ и ТЭАБ.

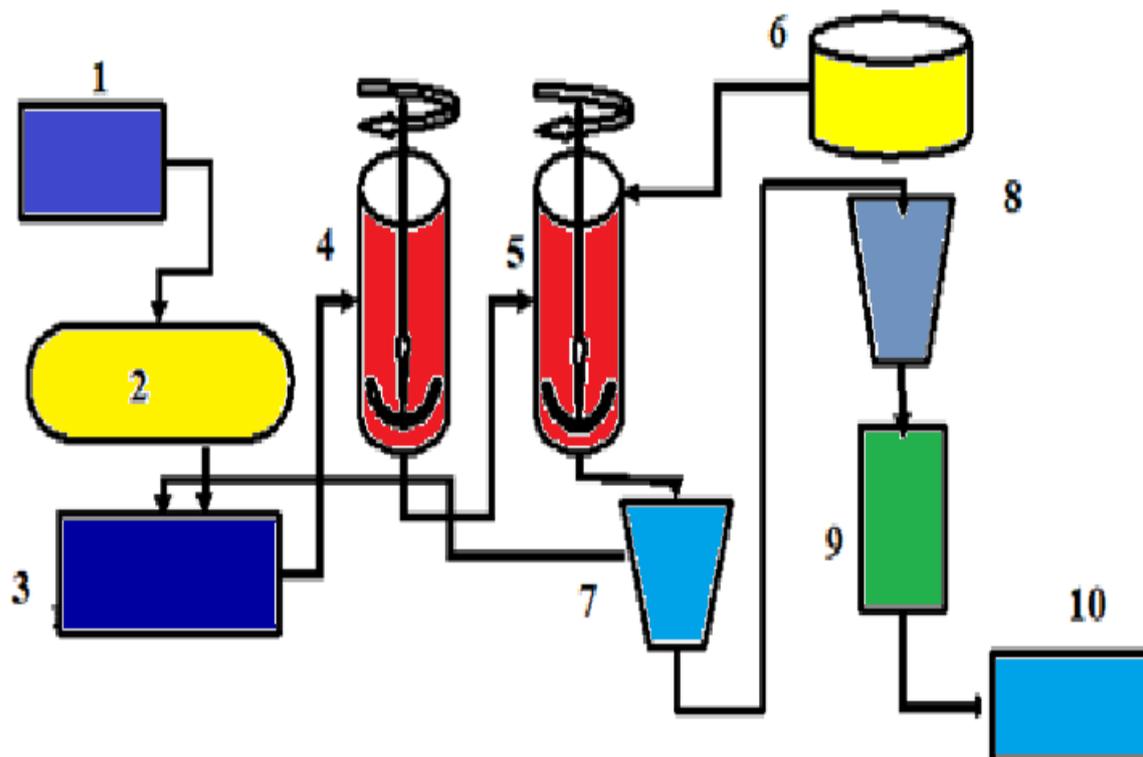


Рисунок 13. Технологическая блок-схема производства адсорбентов ТМАБ и ТЭАБ

1-бентонит ПБГ; 2-шаровая мельница; 3- емкость для набухания; 4- седиментационная емкость; 5-емкость модификации; 6-емкость раствора модификатора; 7-центрифуга; 8- устройство гранулятор; 9-сушильная печь; 10- адсорбенты типа ТМАБ и ТЭАБ на склад.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными научными и практическими результатами диссертационной работы являются:

1. Установлено, что асимметричные валентные колебания связи С-N в модифицированных бентонитах в ТМАБ $1338,60 \text{ см}^{-1}$ и ТЭАБ $1338,60 \text{ см}^{-1}$ соответственно соответствуют симметричным валентным колебаниям связи С-С пики при $796,60$ и $796,61 \text{ см}^{-1}$. Результаты ИК-спектра объясняются тем, что в процессе модифицирования не происходит изменений валентных и деформационных колебаний силикалитных групп в бентонитах.

2. По результатам анализа пика экзоэффекта модифицированных сорбентов установлено, что ТМАБ и ТЭАБ сохраняют свою адсорбционную способность до температур $362,6$ и $575,69 \text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно. Доказано, что данный адсорбент можно использовать до

этих температур. Термическая дегидратация в интервале температур 20,22-1001,35⁰С ПБГ-10,95%; ТМАБ- 12,123%; в ТЭАБ обнаружено снижение массы до 12,168%.

3. Определено, что по результатам рентгеновских дифрактограмм при введении катионов $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$ вместо катионов Na^+ в бентоните можно контролировать величину основных базисных (d_{001}) межслоевых расстояний минерала до 13,60 Å в ТМАБ и 14,20 Å в ТЭАБ.

4. Характеризуется наличие взаимодействия адсорбент-адсорбата при теплоте адсорбции систем «каолин-метанол» и «каолин-метанол активированный» равные $Q_{\text{max}}=44,6$ и $Q=68,0$ кДж/моль соответственно при максимальных значениях.

5. Установлено, что при исходной величине адсорбции в системе «ТМАБ-бензол» и «ТЭАБ-бензол» теплота адсорбции сначала минимальна, затем за счет влияния катионов триметил- и триэтиламмония превышают максимальное значение в ТМАБ $Q_{\text{max}} = 67,5$ и в ТЭАБ $Q_{\text{max}} = 75,5$ кДж/моль.

6. Обнаружено, что органоадсорбенты удаляют из состава сточных вод 75,5% нефтепродуктов, 36,1% ионов аммония; ионы хрома 76,7%; ионы железа 60,1%; фосфат-ионы 82,5%; адсорбируют 57,3% поверхностно-активных веществ.

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc 02/30.12.2019.K/T.35.01
FOR THE AWARDING OF ACADEMIC DEGREES AT
INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY**

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

KHANDAMOVA DILNOZA KENJAEVNA

**ADSORPTION PROPERTIES OF BENZENE AND METHANOL ON
MODIFIED ADSORBENTS**

02.00.11 – Colloidal and membrane chemistry

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

Tashkent-2023

The subject of the doctor of philosophy (PhD) dissertation in chemical sciences is registered in the Supreme attestation commission at the ministry of higher education, science and innovation of the republic of Uzbekistan under the number of B2022.1.PhD/K469.

The dissertation was completed at the Tashkent institute of chemical technology.

Abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) posted on the web site of "ZiyoNET" at www.ziynet.uz.

Academic supervisor: Nurullaev Shavkat Paizievich
candidate of chemical sciences, professor

Official opponents: Kuldasheva Shakhnoza Abdulazizovna
doctor of chemical sciences, professor

Ismoilov Rovshan Isroilovich
doctor of chemical sciences, professor

Leading organization: Namangan institute of engineering and technology

The defense of dissertation will take place on "5" January 2024 at "14⁰⁰" o'clock at a 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.: (+99871)262-56-60, fax: (+99871)262-76-90, e-mail: ionxanruzi@nuu.uz).

The dissertation can be reviewed at the Information and Resource Center of the Institute of General and Inorganic chemistry (registered under No.7). (Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek street, 77-a. Tel./fax: (+99871)262-56-60, (+99871)262-76-90.

Abstract of dissertation sent out on "7" 12. 2023 y.
(mailing report No. 7 on "20" 12. 2023 y).



B.S.Zakirov

Chairman of the on-time Council
awarding sciences 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

Chairman of the scientific seminar
at the scientific council for the award
sciences degrees, doctor of technical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of reasarch work: determination of adsorption isotherms of benzene and methanol vapors on modified bentonite adsorbents, isosteric heats of adsorption, as well as the adsorption mechanism.

The object reasarch work: Angren white kaolin and acid-activated sample, PBG bentonite, modified bentonite adsorbents containing trimethyl and triethylammonium, and benzene and methanol vapors as an adsorbate.

The scientific novelty of the research work is as follows:

new adsorbents with organophilic trimethylammonium and triethylammonium modified on the basis of local kaolin and its acid-activated sample and PBG bentonite were obtained. Their structure is scientifically substantiated using modern IR-spectroscopic, differential thermal analysis and X-ray research methods;

on the basis of isotherms of methanol and benzene adsorption on modified adsorbents, the effect of modifiers on colloid-chemical, structure-adsorption properties of adsorbents was determined;

it was proved that the differential heat of adsorption of methanol on modified adsorbents has a wave form;

It was found that the adsorption of benzene on modified adsorbents forms ion-molecular complexes at maximum values of the differential heat.

Implementation of research results. Based on the scientific and practical results of studying the thermodynamics of adsorption of modified adsorbents:

for master's students in the specialty "70710102-Catalysts and Adsorbent Technology", a textbook "Collection of problems on the science of adsorbents, kinetics and thermodynamics of adsorption processes" was published (certificate No. 106-495 dated March 17, 2012). As a result, it allowed master's students in the specialty "Catalysts and Adsorbent Technology" » obtain practical knowledge and skills for an in-depth study of the mechanisms of physical adsorption;

modified adsorbents TMAB and TEAB were tested and put into practice at LLC JV "ART GLOSS GALLERY" for wastewater treatment from various impurities (Certificate dated September 9, 2023 LLC JV "ART GLOSS GALLERY" No. 1-048-01). As a result, iron, chromium, ammonium and phosphate ions in wastewater made it possible to purify up to 86%-97,8%.

The structure and scope of the thesis. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a bibliography and appendix. The volume of the thesis is 116 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; parts I)

1. Хандамова Д.К., Нуруллаев Ш.П. Триметил-ва триэтиламмонийли адсорбентларни дифференциал термик тахлили // Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академиясининг маърузалари, Тошкент, 2021.- №2.-77-81 б.(02.00.00., №8).

2. Xandamova D.K., Nurullayev Sh.P., Eshmetov R.J. Trimetil-va trietilammoniyli adsorbentlarni IQ-spektroskopik taxlili // Композицион материаллар илмий-техникавий ва амлий журнали, Тошкент, 2021. -№2, - 256-258 б.(02.00.00., №4).

3. Xandamova D. K., Nurillaev Sh.P.; Bekmirzaev A. Sh.; Doniyorov S.A. Properties of methanole vapor adsorption in carbonate-polygoskitle navbahor bentonit //Asian Journal of Multidimensional Research. ISSN: 2278-4853 Vol 10, Issue 1, January, 2021 Impact Factor: SJIF 2021 = 7,699. P.271-276.

4. Xandamova D.A., Bekmirzaev Sh.A., Doniyorov S.A. Heat And Entropy Of Methanol Adsorbision In Angren Kaolin // European Journal of Molecular & Clinical Medicine ISSN 2515-8260 Volume 07, Issue 03, 2020 P.3045-3051.

5. Xandamova D.K., Nurullaev Sh.P., Abdullaev L.B. Определение теплоты адсорбции бензола на модифицированных бентонитах и рентгеновский анализ полученных соединений // Universum: химия и биология: Научный журнал. Москва, 2022. № 2(68).-С.46-50. (02.00.00., №2).

6. Xandamova D.K., Nurullayev Sh.P., Bekmirzayev A.Sh.,Doniyorov S.A. Oqava suvlarni modifikatsiyalangan organobentonitlar yordamida tozalash //Qo‘qon DPI.Ilmii xabarlar. Qo‘qon, 2022, № 4 (8). 39-43 b. (ОАК риёсатининг 2021 йил 31-мартдаги қарори билан киритилган).

7. Хандамова Д.К., Нуруллаев Ш.П., Очилов Ғ.М. Бензол буғларини триметилламмонийли адсорбентга адсорбцияланиши // Qo‘qon DPI.Ilmii xabarlar. Qo‘qon, 2022, (5) 58-62 б. (ОАК риёсатининг 2021 йил 31- мартдаги қарори билан киритилган).

8. Хандамова Д.К., Нуруллаев Ш.П., Тошбоев Х.М. Фаолланган каолинда метанол адсорбцияси // СамДУ Илмий ахборотномаси, Самарқанд, 2022, № 3(133) 41-45 б. (02.00.00., №9).

II бўлим (II часть; II part)

9. Хандамова Д.К., Нуруллаев Ш.П., Хандамов Д.А. Польшоскитли навбахор бентонитига метанол адсорбцияси // Кимёнинг долзарб муаммолари. Республика илмий-амалий анжумани. Ташкент-2021. 472-474 б

10. Xandamova D.K., Nurullaev Sh.P., Jo‘raev A.A., Raimova G.S. Navbahor (PBG) bentonitidan trimetilammoniyli-, va trietilammoniyli adsorbentlar olishning

sxemasi va ular tuzilishining IK-spektroskopik taxlili // Umidli kimyogar-2021. Toshkent -2021. С. 51-52.

11. Xandamova D.K., Nurullaev Sh.P., Abdullaev L.B. Trimetil-, va trietilammoniyli adsorbentlarni derviatogrammasi taxlili // Kimyo, neft-gazni qayta ishlash hamda oziq-ovqat sanoatlari innovatsion texnologiyalarining dolzarb muammolari. Xalqaro Ilmiy- texnikaviy konferensiyasitezislarto 'plami. Tashkent-2021. 248-249 б.

12. Хандамова Д.К., Нуриллаев Ш.П., Ҳолиқова С.Д. Рентгеновский анализ адсорбентов модифицированных триметиламмонием и триэтиламмонием // Сборник статей IV-международной научно-технической конференции «Минские научные чтения-2021» Минск, республика Беларусь 2021. С. 326-329.

13. Д.К.Хандамова. Теплота адсорбции бензола на модифицированных бентонитах навбахорского месторождения // Сборник статей IV-международной научно-технической конференции «Минские научные чтения-2021» Минск, Республика Беларусь 2021. –С. 330-334.

14. Хандамова Д.К., Талипова Х.С., Алихонова З.С. Определение теплоты адсорбции бензола на модифицированных адсорбентах // Конференция – симпозиум химическая технология и нанотехнология, химия высокомолекулярных соединений, а также научные исследования в области органических веществ и композиционных материалов- проблемы и решения. Тошкент.2021.–С. 269-271.

15. Хандамова Д.К., Шодмонов Б., Талипова Х.С., Алихонова З.С., Нуриллаев Ш.П. Очистка угледородных кислых газов адсорбентом модифицированным ТМА и ТЭА. // Сборник статей IV-международной научно-технической конференции «Минские научные чтения-2021» Минск, Республика Беларусь 2021. -С. 17-21.

16. Хандамова Д.К., Шодмонов Б., Талипова Х.С., Алихонова З.С., Нуриллаев Ш.П. Изучение возможности применения модифицированных адсорбентов для очистки кислых примесей // Сборник тезисов. Инновационные технологии в химической и строительной отраслях промышленности и решение актуальных экологических проблем. Тошкент. 2021.С.67-69.

17. Хандамова Д.К., Нуруллаев Ш.П., Абдуллаев Л.Б. Триметил ва триэтиламмонийли адсорбентларни термограмметрик анализ тахлили // “Маҳаллий хомашёлар ва иккиламчи ресурслар асосидаги инновацион технологиялар” Республика илмий-техника анжумани. Урганч-2021. 40-42 б.

18. Хандамова Д.К., Шодмонов Б.М., Нуруллаев Ш.П., Атауллаев Ш.Н. Навбахор бентонити билан модификацияланган адсорбентларни дифференциал термик тахлили // “Саноат инженериясининг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий анжумани. Бухоро-2021. 340-341 б.

19. Хандамова Д.К., Толипова Х.С., Нуруллаев Ш.П., Хандамов Д.А. Исследование адсорбции паров бензола и метанола на термоактивированной и щелочноактивированной монтмориллонитовой глины // 3rd Internftional

Scientific and Practical Internet Conference «Integration of Education, Science and Business in Modern Environment: Winter Debates» Dnipro, Ukraine. 2022. P. 412-415.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журналі» таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлари ўзаро мувофиқлаштирилди.

Босмахона лицензияси:



9338

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи: 2,75. Адади 100 дона. Буюртма № 65/23.

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