

**NAMANGAN DAVLAT TEXNIKA UNIVERSITETI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.03/29.08.2023.K/T.66.02 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

NAMANGAN DAVLAT TEXNIKA UNIVERSITETI

ISMADIYOROV AKMALJON USMANOVICH

**TURLI KONLAR BENTONITLARINING STRUKTURAVIY
XUSUSIYATLARI VA ULARNING ADSORBSION XUSUSIYATLARIGA
MODIFIKATSIYALASHNING TA'SIRI**

02.00.11 – Kolloid va membrana kimyosi

**KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Falsafa doktori (PhD) Dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Content of the dissertation abstract of doctor of Philosophy (PhD)

Ismadiyurov Akmaljon Usmanovich

Turli konlar bentonitlarining strukturaviy xususiyatlari va ularning adsorbtsion xususiyatlariga modifikatsiyalashning ta’siri 3

Исмадиёров Акмалжон Усманович

Структурные особенности бентонитов различных месторождений и влияние модифицирования на их адсорбционные свойства..... 21

Ismadiyurov Akmaljon

Structural features of bentonites from various deposits and the effect of modification on their adsorption properties..... 41

E’lon qilingan ishlar ro‘yxati

Список опубликованных работ
List of published works..... 45

**NAMANGAN DAVLAT TEXNIKA UNIVERSITETI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.03/29.08.2023.K/T.66.02 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

NAMANGAN DAVLAT TEXNIKA UNIVERSITETI

ISMADIYOROV AKMALJON USMANOVICH

**TURLI KONLAR BENTONITLARINING STRUKTURAVIY
XUSUSIYATLARI VA ULARNING ADSORBSION XUSUSIYATLARIGA
MODIFIKATSIYALASHNING TA'SIRI**

02.00.11 – Kolloid va membrana kimyosi

**KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestasiya komissiyasida B2025.2.PhD/K1008 raqam bilan ro‘yxatga olingan.

Dissertatsiya ishi Namangan davlat texnika universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o‘zbek, rus va ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasi (www.namdtu.uz) va «ZiyoNet» axborot ta’lim tarmog‘iga (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Arislanov Akmaljon Sayibbayevich
texnika fanlari falsafa doktori, dotsent

Rasmiy opponentlar:

Abduraxmanov Eldor Baratovich
kimyo fanlari doktori, dotsent

Seytnazarova Oksana Muratbayevna
kimyo fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot

Farg‘ona davlat texnika universiteti

Dissertatsiya himoyasi Namangan davlat texnika universiteti huzuridagi DSc.03/29.08.2023.K/T.66.02 raqamli Ilmiy kengashning 2025-yil «8» noyabr soat «10⁰⁰» dagi majlisida bo‘lib o‘tadi. (Manzil: 160115, Namangan shahri, Kosonsoy ko‘chasi 7-uy. Tel.: (69) 234-14-85; faks: (69) 234-14-85, e-mail: info@namdtu.uz), Namangan davlat texnika universiteti, 6-bino, 1-qavat, ilmiy kengash xonasi).

Dissertatsiya bilan Namangan davlat texnika universiteti Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (73-raqami bilan ro‘yxatga olingan). (Manzil: 160115, Namangan shahri, Kosonsoy ko‘chasi 7. Tel.:(69) 234-14-85).

Dissertatsiya avtoreferati 2025 yil «24» oktyabr kuni tarqatildi.
(2025 yil «24» oktyabrdagi № 14 - raqamli reestr bayonnomasi).

Ergashev O.K.

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy
kengash raisi, k.f.d., professor

Mallabayev O.T.

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy
kengash kotibi, k.f.f.d., dotsent

Sherqo‘ziyev D.Sh.

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy
kengash qoshidagi ilmiy seminar
raisi, t.f.d., professor

KIRISH (falsafa doktori (PhD) Dissertatsiyasi annotasiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zaruriyati. Dunyoda tabiiy va oqava suvlarni qiyin oksidlanadigan organik moddalar, og‘ir metall ionlari va neft mahsulotlari bilan ifloslanishi inson salomatligi va ekologiyaga jiddiy tahdid solayotgan asosiy muammolardan biri bo‘lib qolmoqda. Samarali adsorbentlar ishlab chiqishning dolzarbligi ifloslantiruvchi qo‘shimchalarni minimal energiya sarfi bilan tez va to‘liq yo‘qotish zarurati, hamda adsorbentlarni mavjud tozalash texnologiyalariga osonlik bilan joriy etish imkoniyati bilan belgilanadi. Shu nuqtai nazardan qaralganda, tuzilishi boshqarilgan g‘ovaklikka ega bo‘lgan, yuqori sorbsiya qobiliyatiga ega boyitilgan va Fe-modifikatsiyalangan bentonit gillari keng turdagi ifloslantiruvchilarni zararsizlantirishda istiqbolli yechimlardan biri hisoblanadi.

Jahonda mikrog‘ovak tuzilmaga va selektiv adsorbsion xossalarga ega yangi adsorbsion materiallar yaratish bo‘yicha ilmiy va amaliy tadqiqotlar olib borilmoqda. Bu borada tabiiy va mahalliy xomashyo, shu jumladan, mineral resurslar asosida yangi adsorbentlar olish va ularni tadqiq etish, suv, gaz va boshqa muhitlarni tozalash jarayonlaridagi samaradorligini aniqlash, sintez jarayonlarini ishlab chiqish, tuzilmasini, adsorbsion va sirt xossalarini o‘rganish, ishlab chiqarish texnologiyalarini yaratish va tajriba asosida sinovdan o‘tkazishga alohida e‘tibor qaratilmoqda.

Respublikamizda mahalliy xomashyo va sanoat chiqindilari asosida yangi bentonitli va boshqa adsorbentlar olish bo‘yicha ilmiy va amaliy natijalarga erishilmoqda. Yangi O‘zbekiston taraqqiyotining 2022–2026 yillarga mo‘ljallangan strategiyasining uchinchi yo‘nalishida “Milliy iqtisodiyot barqarorligini ta‘minlash va yalpi ichki mahsulotda sanoat ulushini oshirish, sanoat mahsulotlari ishlab chiqarish hajmini 1,4 barobarga oshirish...”¹ kabi vazifalar belgilangan. Bu borada, yuqori samarali selektiv mikrog‘ovak materiallar yaratish va ularning tuzilmasi bilan funksional xossalari o‘rtasidagi bog‘liqlikni aniqlashga qaratilgan ilmiy tadqiqotlar muhim ahamiyat kasb etadi.

O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 29 avgustdagi PQ-3264-sonli “Kimyo sanoati tashkilotlarining eksport-import faoliyatini takomillashtirish chora tadbirlari to‘g‘risida”gi, 2019 yil 3 apreldagi PQ-4265-sonli “Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uni investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida” gi, 2020 yil 12 avgustdagi PQ-4805-sonli “Kimyo va biologiya yo‘nalishlarida uzluksiz ta‘lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida” gi Qarorlari hamda O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-sonli “2022-2026 yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida”gi Farmoni va mazkur faoliyatga tegishli boshqa me‘yoriy-xuquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga mazkur dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyasini rivojlantirishning ustuvor yo‘nalishlariga muvofiqligi. Mazkur tadqiqot respublikada ilm-fan va texnologiyalarni rivojlantirishning ustuvor yo‘nalishi - VII. “Kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar” yo‘nalishiga muvofiq amalga oshirilgan.

¹ O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yilning 28 yanvardagi PF-60 «2022-2026 yillarga mo‘ljallangan yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida» gi Farmoni

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Dunyo miqyosida adsorbentlar va boshqa mikroq'ovak materiallarni yaratish sohasida maqsadli tadqiqotlar turli ilmiy maktablar olimlari tomonidan faol olib borilmoqda: F. Bergaya, R. J. Schoonheydt, G. Lagaly, T. J. Pinnavaia, J. J. Madejová, A. Leroux, J. P. Aimé, A. Gil, M. A. Auerbach, J. L. Cortina, Klooprogge J.T., Ramirez J.H., Carriazo J., Tomul F., Zhou J., Chen Q. Ushbu va boshqa olimlar gil asosidagi adsorbtsion va mikroq'ovak materiallarni yaratish muammosini o'rganishga katta hissa qo'shib kelmoqda.

O'zbekistonda K.S.Ahmedov rahbarligida adsorbentlarni o'rganish va yaratishga yo'naltirilgan ilmiy maktab shakllangan bo'lib, uning vakillari: E.A. Aripov, S.S.Hamraev, S.N.Aminov, A.A.Agzamxo'jayev, G.U.Rahmatkariev, U.K.Ahmedov, B.N.Hamidov, S.Z.Muminov, S.A.Abdurahimov, O.K.Ergashev, I.D.Eshmetov, A.B.Abdikamalova va boshqalar uning rivojlanishiga salmoqli hissa qo'shganlar.

Bentonitli adsorbentlarni ishlab chiqishda sezilarli yutuqlarga erishilgan bo'lishiga qaramay, ularning mikrotuzilmasini boshqarish orqali kation almashinuv sig'imi va selektivligini oshirish masalasi hali ham dolzarb bo'lib qolmoqda. Asosiy muammolardan biri yuqori sirt yuzasiga va optimal mikro- va mezog'ovaklik nisbatiga ega bentonitlarni olish uchun iqtisodiy jihatdan maqbul, texnologik jihatdan oddiy boyitish va kimyoviy modifikatsiya sxemalarini ishlab chiqishdir. Xususan, ishqoriy faollashtirish rejimi va Fe-gidroksokomplekslarini kiritishning g'ovaklar o'lchamlari bo'yicha taqsimotiga va yangi adsorbtsiya markazlari shakllanishi mexanizmlariga ta'siri yetarlicha o'rganilmagan. Aynan shu holat mazkur dissertatsion ishning ilmiy vazifasini belgilaydi.

Tadqiqotning dissertatsiya olib borilgan ilmiy-tadqiqot muassasasining tadqiqot rejalari bilan aloqasi. Dissertatsiya tadqiqoti Namangan davlat texnika universitetining ilmiy-tadqiqot rejalari muvofiq "Neft, neft-gaz qazib chiqarish sanoati chiqindi suvlarini tozalash uchun adsorbentlar va reagentlar olish texnologiyasini ishlab chiqish, shuningdek, ko'chma tuproq-qumli dispersiyalarda mustahkam struktura hosil qiluvchi reagentlar tarkibini yaratish" mavzusidagi davlat dasturi doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi turli konlar bentonitlarining strukturaviy xususiyatlari va ularning adsorbtsion xususiyatlariga modifikatsiyalashning ta'siri

Tadqiqotning vazifalari:

Log'on (LBG), Kattaqo'rg'on (KBG) va Beshtyube (BBG) konlariga mansub bentonit gillarning dastlabki namunalari bo'yicha kompleks fizik-kimyoviy tahlillarni o'tkazish (XRF-tahlil, TGA/DSK, SEM-mikroskopiya);

bentonitlarning fraksion boyitish laboratoriya uslubini suv sarfini minimallashtirgan holda optimallashtirish, montmorillonit ulushini $\geq 90\%$ gacha oshirishni ta'minlash;

boyitilgan namunalarni Na_2CO_3 yordamida ishqoriy va FeSO_4 yordamida temir modifikatsiyasidan o'tkazish, stexiometrik reagent sarfini hisoblash va $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ almashinuv kationlarini Na^+ va Fe^{3+} ga o'zgartirish darajasini aniqlash;

boyitish, Na- va Fe-modifikatsiyaning bentonitlarning mikroq'ovak tuzilmasi va kation almashinuv sig'imiga ta'sirini o'rganish;

tabiiy, boyitilgan va Fe-modifikatsiyalangan bentonitlarning Cu^{2+} ionlari, metilen ko'ki (MK) va metilen zarg'aldog'i (MZ) bo'yicha adsorbtsion xossalarni solishtirish, Lengmyur va Dubinin-Radushkevich izotermalari va kinetikasini aniqlash;

neftni qayta ishlash zavodi oqava suvlari tarkibidagi neft, moylar, fenollar, BKT/KKT va boshqa organik ifloslantiruvchilarni adsorbsion tozalashni o'rganish, Fe-modifikatsiyalangan sorbentlar uchun optimal sharoitlar(sorbent sarfi va vaqti)ni aniqlash.

Tadqiqotning obykti sifatida Lo'g'on, Kattaqo'rg'on va Beshtyube konlarining bentonit gillari, shuningdek, fraksion boyitilgan, Na_2CO_3 bilan ishqoriy va FeSO_4 bilan temir modifikatsiyalangan sorbentlar olingan.

Tadqiqotning predmetini bentonitlarni boyitish jarayonlari, ularning kimyoviy-mineralogik tarkibi, kation almashinuv sig'imi va mikrog'ovak tuzilmasining Na- va Fe-modifikatsiya bosqichlaridagi o'zgarishlari, shuningdek, Cu^{2+} ionlari, kation va anion bo'yoqlar hamda neft sanoati oqava suvlari komponentlarining sintez qilingan sorbentlarga adsorbsiyasi mexanizmlari va xossalari tasgkil etgan.

Tadqiqotning usullari. Dissertatsiya ishida dispers tizimlarning fizik-kimyoviy (rentgen, mikroskopik, termik) hamda kolloid-kimyoviy (adsorbsion, kalorimetrik, konduktometrik) xossalarini aniqlash uchun zamonaviy va an'anaviy usullar qo'llanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

kvars-dala shpati qo'shimchalarini selektiv yo'qotish va yuqori aktiv montmorillonit fazasi konsentratsiyasini oshirish bilan bentonitlarni fraksion boyitish kation almashinuv sig'imini KBG 68,7 dan 75,1 mg-ekv/100g gacha, LBG da 74,5 dan 79,9 mg-ekv/100g gacha, BBG da esa 51,8 dan 57,6 mg-ekv/100g gacha orttirishi aniqlangan;

KBG ni boyitilishi nisbiy yuzani 28,53 dan 46,54 m^2/g gacha, mikrog'ovaklar hajmini 0,0063 dan 0,0104 sm^3/g gacha, mezog'ovaklar hajmini esa 0,0921 dan 0,1507 sm^3/g gacha oshirgan bo'lsa, Fe-modifikatsiyalash esa temir gidroksopolikationlari kiritilishi, yangi tor yoriqsimon kanallar shakllanishi hisobiga nisbiy yuzani 68,59 m^2/g ga, mikro va mezog'ovaklar hajmini mos ravishda 0,0153 va 0,2223 sm^3/g gacha oshirishi aniqlangan;

LBGning boyitilishi nisbiy yuzani 34,32 dan 52,33 m^2/g gacha, mikrog'ovaklar hajmini 0,0076 dan 0,0117 sm^3/g gacha, mezog'ovaklar hajmini esa 0,1111 dan 0,1697 sm^3/g gacha oshirib, g'ovaklarning o'rtacha o'lchamini 44,8 dan 43,47 Å ga kamaytirgan bo'lsa, Fe-modifikatsiyalash Fe-OH gidroksokomplekslari kiritilishi hisobiga qatlamlarni maksimal ochilishi, qo'shimcha g'ovaklar hosil bo'lishi sababli yuqoridagi ko'rsatkichlarni, ya'ni nisbiy yuzani 99,52 m^2/g gacha, mikro va mezog'ovaklar hajmini 0,0223 va 0,3228 sm^3/g ga oshirishi va g'ovaklar o'rtacha o'lchamini 42,4 Å ga kamaytirishi isbotlangan;

metilen ko'ki (MK) ning bentonitlarga adsorbsiyalanishi faqatgina ion almashinuvi mexanizmi orqali amalga oshadi (masalan, LBGda 20 daqiqada C_1 9,6 mg/l gacha tushadi va 300 daqiqada taxminan 8,2 mg/l gacha, temir (Fe) bilan modifikatsiya qilish esa Fe-OH guruhlari orqali donor-akseptor komplekslari hosil bo'lishiga yordam beradi, Fe^{3+} ionlarining bentonit tuzilmasiga samarali tarzda kiritilganligi C_1 ni 40 daqiqada 7,8 mg/l gacha va 300 daqiqada 5,4 mg/l gacha tushishiga olib kelishi isbotlangan;

bentonitlarning tabiiy va boyitilgan shakllarida to'yinish 10–15 mg/l dan yuqori konsentratsiyalarda kuzatildi. Temir bilan modifikatsiyalangan LBG (Fe-LBG) namunalarida Fe-OH markazlarining hosil bo'lishi ion almashinuvi bilan sinergik (kuchaytiruvchi) tarzda, S-shaklidagi adsorbsion izotermalar chapga siljishi va to'yinish darajasi ortishi hisobiga maksimal adsorbsiyaga $\text{C}_1 < 10$ mg/l da erishilishi aniqlangan;

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilar:

bentonitlarning KAS (kation almashinuv sig'imi)ga bog'liq ravishda boyitish va Na-modifikatsiyasi bo'yicha metodik asoslar ishlab chiqilgan;

bentonitlarni Fe-tarkibli eritmalar bilan kimyoviy modifikatsiya qilish usullari ishlab chiqilgan hamda adsorbsiyaning faol markazlarini maqsadli kiritish darajasi aniqlangan;

turli ifloslanish darajasiga ega oqava suvlarni tozalashda Fe-bentonitlardan foydalanish bo'yicha tavsiyalar ishlab chiqilgan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi. Ilmiy tadqiqotlar zamonaviy fizik-kimyoviy va kolloid-kimyoviy metodlar asosida amalga oshirildi, tajriba sinovlari laboratoriya va ishlab chiqarish sharoitida olib borildi va "Farg'ona neftni qayta ishlash zavodi" MChJning sinov dalolatnomalari bilan tasdiqlangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.

Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati bentonit gillarning boyitilishi, Na va Fe-modifikatsiyasi bo'yicha metodologik asoslarning ishlab chiqilishi, ularning tarkibi, tuzilmasi va funksional xossalari o'rtasidagi bog'liqliklarning aniqlanishi bilan asoslanadi. Bu esa suv va gaz muhitlarini tozalashda modifikatsiya sharoitlariga bog'liq ravishda selektiv adsorbentlar olish jarayonini maqsadli boshqarish bilan izoxlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati shundan iboratki, u mineral xomashyo resurslari asosida adsorbentlar texnologiyasini ishlab chiqishga xizmat qiladi, xususan, bentonit, kaolin va boshqalar — yuqori darajada rivojlangan mikrog'ovak tuzilma va adsorbsion xossalarga ega selektiv adsorbentlar sifatida turli muhitlarni tozalashda, shuningdek, kimyo, kimyoviy va neft texnologiyasi yo'nalishlari bo'yicha magistr va bakalavrlarni tayyorlashda ta'lim jarayonida qo'llanishiga xizmat qiladi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Bentonitlar asosida adsorbentlar olish bo'yicha ilmiy natijalar asosida:

oqava suvlarni neft, moylar va umumiy organik ugleroddan samarali tozalash uchun Fe-modifikatsiyalangan bentonitlar olish usuli "Farg'ona neftni qayta ishlash zavodi" MChJning "2026–2027 yillarda amaliyotga joriy etish uchun istiqbolli ishlanmalar ro'yxati"ga kiritilgan ("Farg'ona neftni qayta ishlash zavodi" ning 2025-yil 20-iyundagi № 15/78-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, Fe-LBG sarfi 3 g/l bo'lgan sharoitda 1-sonli oqava suv namunasida neft va moylar kontsentratsiyasi 870 mg/l dan 56 mg/l gacha (>93%), 2-sonli namunada 217 mg/l dan 1,8 mg/l gacha (>99%), 3-sonli namunada 147,5 mg/l dan 0,7 mg/l gacha (>99%), umumiy organik uglerodni 3,2 mg/l dan 1,5 mg/l gacha kamaytirish imkonini beradi;

boyitilgan va Na-modifikatsiyalangan bentonitlar asosida og'ir metallarni oqava suvlardan tozalash usuli "Farg'ona neftni qayta ishlash zavodi" MChJning "2026–2027 yillarda amaliyotga joriy etish uchun istiqbolli ishlanmalar ro'yxati"ga kiritilgan ("Farg'ona neftni qayta ishlash zavodi" ning 2025-yil 20-iyundagi № 15/78-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, Na-LBG yordamida oqava suvga bir martalik ishlov berishda Cd va Cr ionlarining kontsentratsiyasi aniqlash chegarasidan past darajagacha (<0,005 mg/l), Mn, Fe, Zn, Cu va Ni ionlarini esa mos ravishda 0,01; 0,1; 0,12; 0,01 va 0,06 mg/l gacha kamayib, ifloslantiruvchilarni 98–99% gacha tozalash imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqotning asosiy natijalari 4 ta xalqaro va 3 ta respublika ilmiy-amaliy konferensiyalarida muhokama qilingan.

Tadqiqot natijalarining e’lon qilinishi. Dissertatsiya mavzusi va materiallari asosida jami 15 ta ilmiy ish chop etilgan, shundan 6 tasi ilmiy maqola bo’lib, 4 tasi respublika, 2 tasi esa O‘zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasi tomonidan tavsiya etilgan xorijiy jurnallarda e’lon qilingan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya kirish, to’rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro’yxati va ilovalardan iborat. Umumiy hajmi 141 bet.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida ishning dolzarbligi va olib borilgan tadqiqotning zarurligi asoslanadi, maqsad va vazifalar tavsiflangan. Tadqiqotning O‘zbekiston Respublikasi ilm-fan va texnologiyalarini rivojlantirishning ustuvor yo‘nalishlariga muvofiqligi, ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon etilganligi, olingan natijalarning ilmiy va amaliy ahamiyati, tajriba-sanoat sinovlari, chop etilgan ishlar va dissertatsiya tuzilishi yoritilgan.

“Bentonitlarning tuzilishini o‘rganish, ularni modifikatsiya qilish va suv muhitlarini tozalashda qo‘llashga oid mavjud yondashuvlarni tahlil qilish” deb nomlangan birinchi bobda gil materiallarining tarkibi va struktura xususiyatlari, ularni qayta ishlash, boyitish va modifikatsiya qilish usullari, Fe-bentonitlarni olish texnologiyasi, shuningdek, oqava suvlarni turli pollyutantlardan tozalashda boyitilgan va modifikatsiyalangan bentonitlarni qo‘llashga oid masalalar tahlil qilindi. O‘tkazilgan tahlil samarali adsorbentlar yaratish bo‘yicha yondashuvni tanlash va ishning maqsadi hamda vazifalarini shakllantirish imkonini berdi.

Dissertatsiyaning **“Tabiiy, boyitilgan va Na-modifikatsiyalangan gillarning tarkibi va tuzilmasini tadqiq qilish”** deb nomlangan ikkinchi bobida boshlang‘ich gil namunalarining tarkibi va tuzilmasini o‘rganish natijalari bayon etilgan.

Dissertatsiya tadqiqoti uchun Log‘on (LBG), Kattaqo‘rg‘on (KBG) va Beshtyube (BBG) konlariga mansub bentonit gillari tanlab olingan. <2 mkm fraksiyasining kimyoviy tarkibi GOST 21216–2014 bo‘yicha aniqlangan. Olingan natijalar 1-jadvalda keltirilgan.

$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ umumiy miqdori barcha uchta namunada 76–82 % ni tashkil etadi, bu esa montmorillonitning ustunligini va kvars-dala shpati aralashmalarining minimal miqdorini ko‘rsatadi. Eng yuqori SiO_2 (63,45 %) va Al_2O_3 (18,75 %) BBGda, eng past SiO_2 (59,12 %) esa LBGda aniqlangan. Shu bois, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ koeffitsienti 3,39 (BBG) dan 3,69 (KBG) gacha o‘zgaradi va nazariy qiymatga yaqinlashadi.

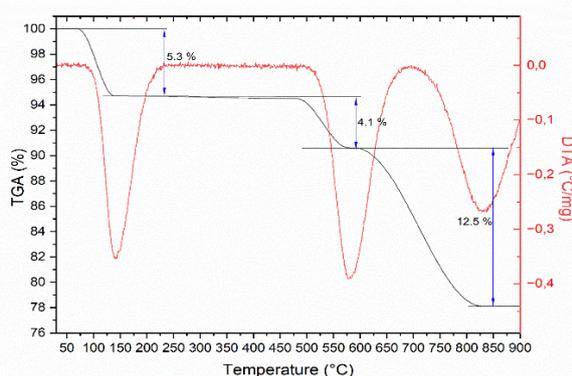
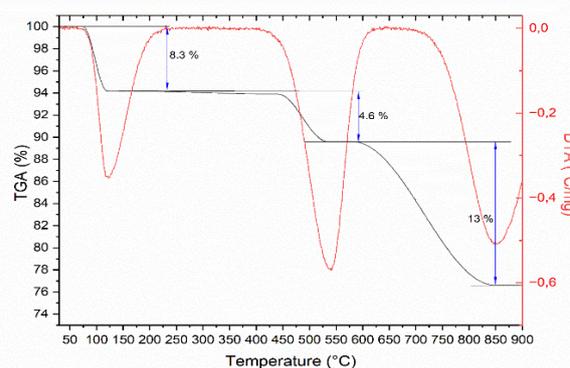
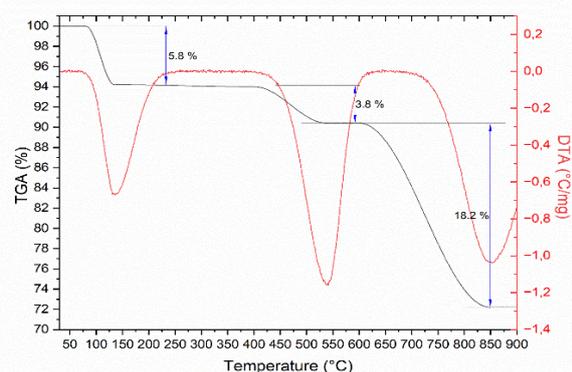
Ishqoriy va ishqoriy-yer metallar oksidlari yig‘indisi eng yuqori LBGda (8,88 %) bo‘lib, bunda $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 65$ % ni tashkil qiladi va $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO} \approx 3,2$ bo‘lib, bu yuqori bo‘kish darajasiga ega natriyli turga va yuqori KAS(kation almashinuv sig‘imi)ga mos keladi. KBG esa muvozanatli $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO} \approx 0,74$ va yuqori $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ (6,12 %) bilan ajralib turadi. BBG esa kalsiyli tur ($\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO} \approx 0,48$) bo‘lib, unda eng yuqori CaO (3,45 %) va eng past tabiiy bo‘kish darajasi mavjud.

MgO miqdori BBG va LBGda 1,18 % dan 2,12 % gacha o‘zgaradi, bu esa oktagonal qatlamdagi almashinish darajasini aks ettiradi. KBGda temir oksidlarining yuqori miqdori kislotali dissotsiatsiyani kuchaytiradi, BBGda esa temir oksidlarining past miqdori (2,92 %) ion almashuvchi sorbentlar uchun qulay hisoblanadi. Qizdirishda massaning yo‘qotilishi eng yuqori LBGda (8,3 %), eng past esa KBG va BBGda (6,0–6,3 %) qayd etilgan. Bu LBGdagi bog‘langan suv va organik moddalarning ko‘pligi, hamda uning yuqori adsorbsion faolligi bilan bog‘liq.

Namunalarning kimyoviy tarkibi

Oksidlar	Namunalar		
	LBG	KBG	BBG
SiO ₂	59,12	62,25	63,45
Al ₂ O ₃	17,12	16,85	18,75
Fe ₂ O ₃ + FeO	5,61	6,12	2,92
CaO	1,08	2,12	3,45
MgO	2,12	1,85	1,18
Na ₂ O	3,42	1,56	1,65
K ₂ O	2,26	1,73	0,75
P ₂ O ₅	0,28	0,45	0,21
SO ₃	0,36	0,56	0,56
CO ₂	0,33	0,48	0,74
Qizdirish jarayonidagi massa kamayishi	8,3	6,03	6,34

KBGda birinchi endotermik pik ≈ 135 °C da ($\Delta m \approx 5,8$ %) bo‘lib, bu erkin suvni yo‘qotishga mos keladi va Ca-montmorillonit uchun xosdir. Asosiy degidroksillanish ≈ 540 °C da ($\Delta m \approx 3,8$ %) yuz beradi, bu yuqori kristallanish darajasini bildiradi. ≈ 850 °C da ($\Delta m \approx 18,2$ %) sust effekt qatlamlarning kollapsi, spinel hosil bo‘lishi va yuqori haroratli SiO₂ shakllanishiga mos keladi.



1-rasm. Namunalarning termogrammalari: 1)KBG 2)LBG 3)BBG

LBG suvni ≈ 120 °C da ($\Delta m \approx 8,3$ %) yo‘qotadi, bu Na-turining yuqori nam saqlash xususiyati bilan bog‘liq. ≈ 535 °C da ($\Delta m \approx 4,6$ %) degidroksillanish yuqori smektit tarkibini tasdiqlaydi. ≈ 850 °C da ($\Delta m \approx 13$ %) yuzaga kelgan effekt qatlamli strukturaning parchalanishi va ≈ 20 % kvars hisobiga yuz beradi.

BBG ≈ 140 °C da ($\Delta m \approx 6,3$ %) degidratatsiyani ko‘rsatadi va ≈ 580 °C da yuqori energiyali degidroksillanish yuz beradi, bu illit-muskovit qatlamlari bilan bog‘liq. ≈ 830 °C da ($\Delta m \approx 1,5$ %) yuqori haroratli effekt tezroq boshlanadi, chunki BBG tarkibida 25–30 % kvars va dala shpatlar mavjud bo‘lib, ular toblanish

jarayonini tezlashtiradi. Umumiy massa yo‘qotilishi $\approx 12,5\%$ bo‘lib, LBGga yaqin, ammo oxirgi bosqichning hissasi kamroq.

$< 0,063$ mm fraksiyasining umumiy kation almashinuv sig‘imi (KAS) ni aniqlash uchun 1,000 g namuna 100 ml 1 M NaCl bilan $25\text{ }^\circ\text{C}$ da 3 soat davomida ikki marta gorizontol multisheykerda aralashtirildi. Keyin 3000 ayl./min da 10 daqiqa markazdan qochma kuch bilan sentrifugalandi va ekstrakt olib tashlandi. Qolgan tuzlar 1:1 etanol–suv eritmasi bilan Cl^- ionlari (AgNO_3 yordamida) yo‘qolguncha yuvildi. Perkolyatda Ca^{2+} va Mg^{2+} 0,01 M EDTA bilan pH 10 da “erioxrom qora T” ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$) indikatorida titrlandi (1 mol EDTA = 1 mol kation). Na^+ va K^+ aniqlash uchun namuna 3 marta 1 M NH_4OAc (pH 7,0) bilan ishlov berilgan, perkolyat 100 ml gacha to‘ldirilib, Na (589,0 va 589,6 nm) va K (766,5 va 769,9 nm) chiziqlari bo‘yicha standartlarga (0,5–5 mg/l) mos ravishda plazma-fotometrda aniqlandi. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ va K^+ ekvivalentlari yig‘indisi 100 g absolyut quruq namunaga qayta hisoblanib, mmol(+)/100 g da $\pm 2\%$ aniqlikda ifodalandi.

Natijalar 2-jadvalda keltirilgan. KBGda kation tarkibi muvozanatli: $\text{Ca}^{2+} - 23,2$ mg-ekv/100 g, $\text{Na}^+ - 24,2$, $\text{Mg}^{2+} - 11,5$ va $\text{K}^+ - 9,8$ bo‘lib, umumiy KAS 68,7 mg-ekv/100 g ni tashkil etdi, bu tabiiy Ca/Na-bentonitlarga xosdir. pH = 7,4 bo‘lgan eritma kuchsiz ishqoriy muhitni ko‘rsatdi va kationlarning bir tekis taqsimlanganini bildiradi.

2-jadval

Gillarning kationoalmashinuv kompleksi (mg*ekv/100 g)

Namuna	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Σ_{kation}	Suvli ekstraktning pH darajasi
LBG	24,2	9,8	23,2	11,5	68,7	7,4
KBG	38,8	5,6	21,2	8,9	74,5	8,1
BBG	6,5	4,2	31,2	9,9	51,8	7,5

LBG eng yuqori kation almashinuv sig‘imiga ega (KAS – 74,5 mg-ekv/100 g) bo‘lib, bu yuqori Na^+ (38,8) va o‘rtacha Ca^{2+} (21,2) miqdorlari bilan bog‘liq; Mg^{2+} va K^+ mos ravishda 8,9 va 5,6. Natriyning ustunligi yuqori bo‘kuvchanlik va suvni ushlab turish xususiyatiga ega natriyli montmorillonit turini hosil qiladi. pH = 8,1 ishqoriy muhitni bildiradi va organofillar bilan modifikatsiyaga tayyorligini ko‘rsatdi.

BBG eng past KAS (51,8 mg-ekv/100 g) ga ega bo‘lib, unda Ca^{2+} (31,2) ustunlik qiladi, Na^+ esa past (6,5); $\text{Mg}^{2+} - 9,9$, $\text{K}^+ - 4,2$. Bu cheklangan bo‘kuvchanlikka ega bo‘lgan va natriy-faollashni talab qiladigan kalsiyli bentonitlar uchun xosdir. pH = 7,5 — bu kuchsiz ishqoriy muhit va aniq buferlik xususiyatining yo‘qligini bildiradi.

Bentonit gillarini boyitish uchun gravitatsion sedimentatsiya, selektiv flokulyatsiya va suv sarfi kam bo‘lgan ($< 0,04$ l/g xomashyo) sentrifugalash usullari qo‘llanildi. Mayda fraksiya (< 63 mkm) suvning 10 baravar ortiq miqdorida dispersiya qilinib, 8–10 daqiqa cho‘ktirishga qoldirildi va kolloid qatlam dekantatsiya yo‘li bilan ajratildi. Dispersiyalash va dekantatsiya 3–4 marta takrorlandi, so‘ngra konsentrat 0,05 % Praestol 2500 flokulyant bilan qayta ishlanib, 3000 ayl./min da 5–10 daqiqa davomida sentrifugalandi. Hosil bo‘lgan cho‘kma yuvilib, dastlab $25\text{ }^\circ\text{C}$ da (24–48 soat), keyin esa $90\text{ }^\circ\text{C}$ da doimiy og‘irlikka qadar (2–3 soat) quritildi.

Ishqoriy modifikatsiya uchun suspenziyaga Na_2CO_3 ning stexiometrik miqdori kiritildi, bu $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ almashinuvchi kationlariga ikki ekvivalent Na^+ sifatida

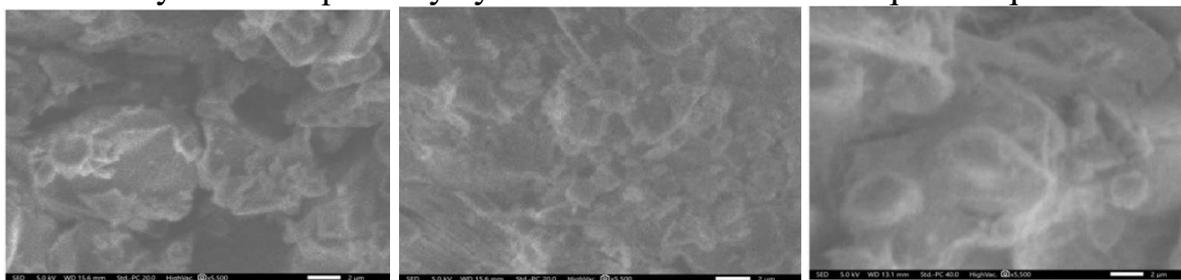
hisoblandi (KBG – 34,7, LBG – 30,1, BBG – 41,1 mg-ekv/100 g). Na₂CO₃ ning 100 g gilga to‘g‘ri keluvchi aniq massalari 3-jadvalda keltirilgan.

3-jadval

Bentonit namunalarining to‘liq natriyli modifikatsiyasi uchun Na₂CO₃ stexiometrik sarfini hisoblash

Namuna	Σ (mg-ekv/100 g)	n (mmol Na ₂ CO ₃)	m(Na ₂ CO ₃ gr 100gr bentonit uchun)
KBG	34,7	17,35	17,35·0,106 ≈ 1,84
LBG	30,1	15,05	15,05·0,106 ≈ 1,60
BBG	41,1	20,55	20,55·0,106 ≈ 2,18

Amaliyotda to‘liq reaksiya yuz berishi uchun 10% ortiqcha miqdor olindi.



KBG

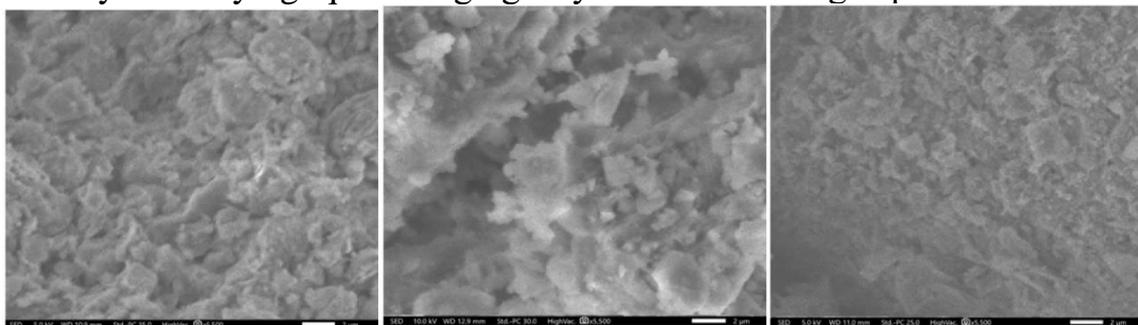
LBG

BBG

2-rasm. Namunalarning mikroskopik tasvirlari (SEM ×5500)

SEM KBG namunasida zich plastinkasimon zarrachalar (1–3 mkm) agregatlarini aniqladi, ular past g‘ovaklik bilan ajralib turadi, bu esa qatlamlarning kam ochilishi va mineral aralashmalarining mavjudligini bildiradi. LBG yumshoq, shkalasimon agregatlar (0,5–2 mkm) va yumaloq konturlarga ega bo‘lib, yuqori g‘ovaklik, montmorillonitning tozaligi hamda kristall panjaraning ochiqligi bilan xarakterlanadi.

BBGda esa izometrik yumaloq shakldagi (0,8–4 mkm) hosilalar kuzatiladi, ularning halqasimon mikrostrukturasi yuqori Mg/Ca nisbati va kimyoviy modifikatsiyadan keyingi qisman agregatsiyalanish bilan bog‘liq.



BKKG

BLBG

BBBG

3-rasm. Boyitilgan namunalarning mikroskopik tasvirlari

Boyitilgan va Na-modifikatsiyalangan namunalarning mikrofotosuratlarini (3-rasm) shuni ko‘rsatadiki, boyitish va ishqoriy faollashtirish dastlabki zich agregatsiyani — KBG, LBG va BBG tabiiy shakllariga xos bo‘lgan tuzilmani — Na-montmorillonitning bo‘sh va plastinkasimon strukturasi bilan tubdan o‘zgartirdi.

KBGda karbonat va dala shpatlarning chiqarilishi katta plastinkali agregatlarning parchalanishiga, ingichka qatlamlarning alohida hosil bo‘lishiga olib keldi. LBG fraksion boyitishdan so‘ng yumaloq va tangasimon zarrachalarning zich joylashuvi buziladi; struktura ichida alohida g‘ovakli zonalar va plastinkasimon

montmorillonit kristallari paydo bo'ldi. BBGda esa tabiiy namunadagi g'ovakli oval hosilalar yanada uyushgan, tartibli ingichka qatlamlar g'ovakchalarga aylanishi kuzatildi, bu esa amorf fazalar va aralashmalarni chiqarib tashlash bilan bog'liq.

Fraksion boyitishdan so'ng barcha namunalar uchun umumiy KAS ortdi, bu aralashmalarni yo'qotish va smektit fazasini boyitish hisobiga sodir bo'ldi: BKBG 68,7 dan 75,1 mg-ekv/100 g gacha (+6,4), BLBG 74,5 dan 79,9 (+5,4) va BBBG 51,8 dan 57,6 (+5,8) gacha. Asosiy o'sish Na^+ hisobiga ta'minlandi: BKBGda +5,6, BLBGda +9,7, BBBGda +3,9 mg-ekv/100 g, bu esa Ca^{2+} va Mg^{2+} ni siqib chiqarish bilan bog'liq. pH eritmasi 0,4–0,6 birlikka oshdi, bu esa sirt ishqoriyligining kuchayganini bildiradi.

4-jadval

Boyitilgan va Na-modifikatsiyalangan gillarning kation almashinuv kompleksi (mg-ekv/100 g)

Namuna	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Σ_{kation}	Suvli ekstrakt-ning pH darajasi
BKBG	29,8	11,6	23,9	9,9	75,1	7,8
BLBG	48,5	6,2	18,9	6,4	79,9	8
BBBG	10,4	4,6	34,3	8,3	57,6	7,6
Na-KBG	56,6	9,9	8,6	5,5	80,6	8,1
Na-LBG	65,8	5,9	6,5	5,9	84,1	8,5
Na-BBG	44,5	4,1	5,9	3,6	58,1	7,9

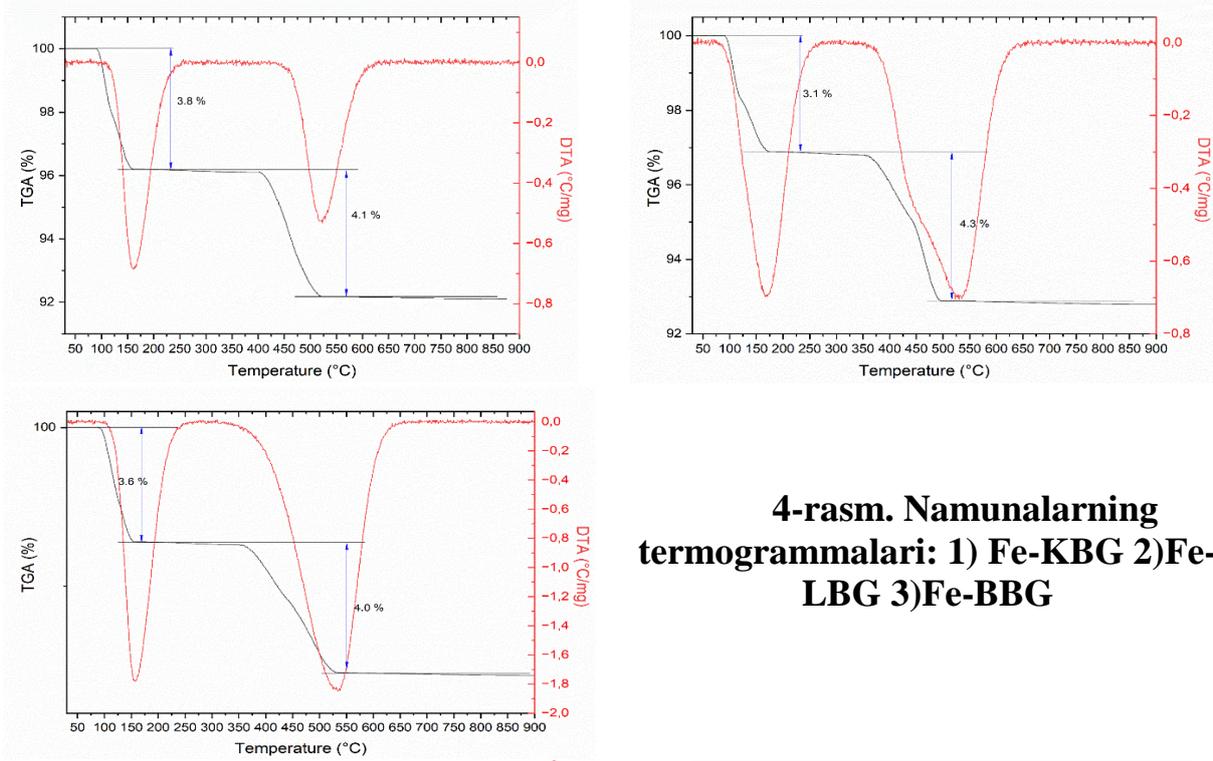
Qo'shimcha Na-faollash (Na_2CO_3) KAS ni yanada oshirdi: Na-KBG 80,6 gacha (+5,5), Na-LBG 84,1 (+4,2), Na-OBGG 58,1 (+0,5). Modifikatsiyadan so'ng Na^+ miqdori mos ravishda 56,6 (+26,8), 65,8 (+17,3) va 44,5 (+37,9) mg-ekv/100 g ga yetdi, bunda $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ o'rtacha 15–25 mg-ekv/100 g ga kamaydi. Yakuniy pH 8,1–8,5 ni tashkil etdi, bu esa to'liq natriyli faollashni va barqaror ishqoriy bufer hosil bo'lganini ko'rsatadi.

Uchinchi bobda «**Tabiiy va Fe-modifikatsiyalangan gillarning tuzilma va tekstura xususiyatlarini taqqoslash**» bo'yicha bentonit gillarning modifikatsiyasi natijalari keltirilgan.

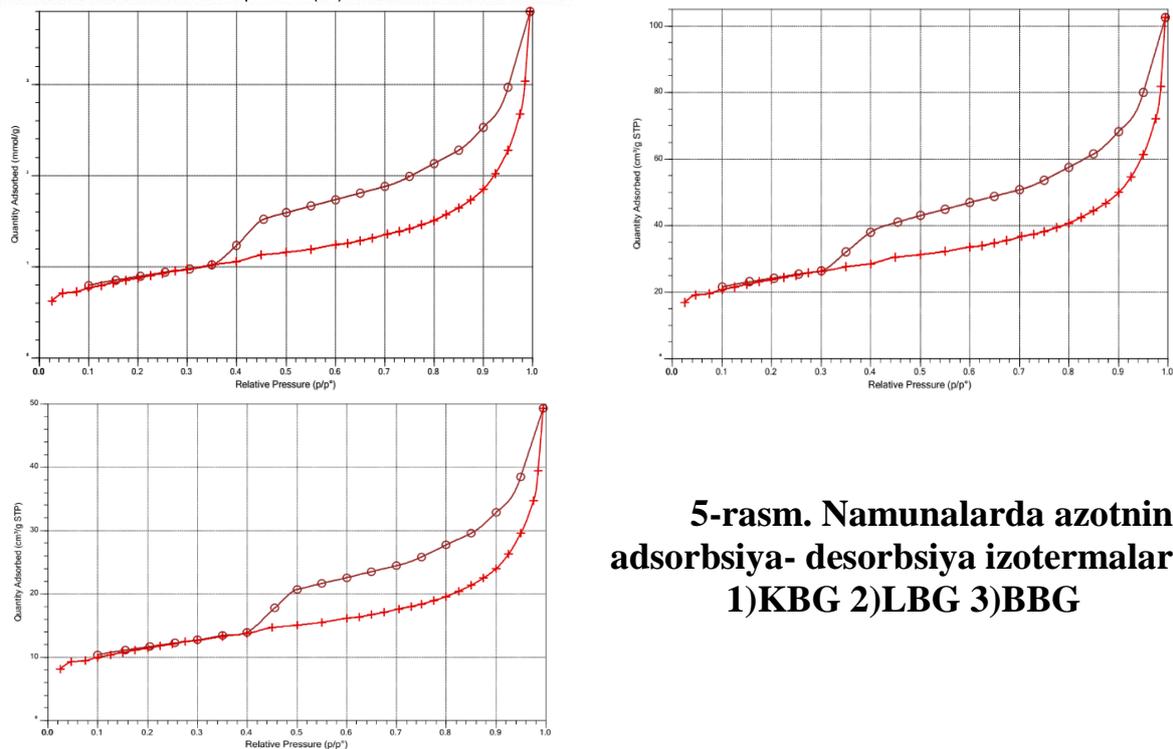
Fe^{3+} ning adsorbsiyasi samaradorligi KAS va gillarning morfologiyasi bilan bevosita bog'liq. LBG eng yuqori KAS(15,98 mmol(+)/100 g)ga ega bo'lib, 6,58 mmol Fe^{3+} dan 5,922 mmol ni adsorbsiyalash imkonini berdi ($\approx 90\%$). KBG o'rtacha KAS bilan 5,330 mmol Fe^{3+} ni ($\approx 81\%$) adsorbsiyaladi, bu yuqori Ca^{2+} miqdori va plastinkalarning zich joylashuvi bilan bog'liq. BBG (past KAS, kalsiyli tur) 4,540 mmol ($\approx 69\%$) darajada Fe^{3+} ni qabul qildi, bu esa kompakt agregatlar va cheklangan ionlar almasinuv bilan bog'liq. Adsorbsiyalanmagan Fe^{3+} ionlari eritmada qolgan yoki amorf gidroksid fazalar shaklida cho'kkan. Fe^{3+} ionlarini — OH guruhlar bilan koordinatsiya emas, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari bilan almashinuvini baxolash uchun qo'shimcha tahlil o'tkazildi.

Tuzilma o'zgarishlarini aniqlash uchun termik va mikroskopik tadqiqotlar o'tkazildi. Fe-modifikatsiyadan so'ng barcha namunalar termogrammasida Fe^{3+} -gidroksokomplekslarning kiritilishini aks ettiruvchi xos siljishlar kuzatildi. Fe-KBGda degidratatsiya boshlanishi $\approx 135\text{ }^\circ\text{C}$ dan $\approx 161\text{ }^\circ\text{C}$ gacha ko'tarildi (Δm 5,8→3,8 % kamaydi), degidroksillanish esa $\approx 540\text{ }^\circ\text{C}$ dan $\approx 525\text{ }^\circ\text{C}$ gacha (Δm 3,8→4,1 % oshdi). Fe-LBGda degidratatsiya $\approx 120\text{ }^\circ\text{C}$ dan $\approx 174,5\text{ }^\circ\text{C}$ gacha o'zgardi (Δm 8,3→3,1 % kamaydi), asosiy degidroksillanish esa $\approx 535\text{ }^\circ\text{C}$ dan $\approx 498\text{ }^\circ\text{C}$ gacha

pasaydi ($\Delta m \approx 4,3 \%$). Fe-BBGda birinchi bosqich harorati $\approx 140^\circ\text{C}$ dan $\approx 156^\circ\text{C}$ gacha oshdi ($\Delta m 5,3 \rightarrow 3,6 \%$ kamaydi), degidroksillanish cho‘qqisi esa $\approx 580^\circ\text{C}$ dan $\approx 535^\circ\text{C}$ gacha pasaydi ($\Delta m \approx 4,0 \%$).



4-rasm. Namunalarning termogrammalari: 1) Fe-KBG 2) Fe-LBG 3) Fe-BBG



5-rasm. Namunalarda azotning adsorbsiya- desorbsiya izotermalari: 1)KBG 2)LBG 3)BBG

Degidratatsiyaning 20°C dan 55°C ga ortishi va massa yo‘qotishning kamayishi suvning Fe^{3+} -guruhlar bilan mustahkam bog‘langanligini ko‘rsatdi, degidroksillanish haroratlarning $15\text{--}40^\circ\text{C}$ ga pasayishi esa temir bilan almashinishda alyumosilikatlar tarkibidagi mahalliy O–H bog‘larining zaiflashganidan dalolat beradi. Fe-LBGda kuzatilgan eng katta o‘zgarishlar uning dispersligi va almashinish darajasi bilan bog‘liq bo‘lsa, Fe-BBG kalsiyli xususiyatini saqlagan holda minimal termik o‘zgarishlarni namoyon etdi.

Uchala bentonit ham plastinkalar orasidagi yoriqsimon mezog‘ovaklarga xos bo‘lgan IV tip H3 turdagi gisterezis halqasi bilan tavsiflangan. $p/p_0 < 0,1$ da adsorbsiyaning chiziqli o‘shishi monoqavat shakllanishini aks ettiradi, $p/p_0 \approx 0,35-0,45$ da adsorbsiyaning keskin ko‘tarilishi esa mezog‘ovaklardagi kapillyar kondensatsiyaga to‘g‘ri keladi. Gisterezis xalqasi ayni bosimda yopiladi, bu kondensatning g‘ovak yoriqlarda “kechikib” qolishini bildiradi. Adsorbsion hajm KBGda $\sim 110 \text{ sm}^3/\text{g}$ (n.sh.), LBGda 85–90, BBGda esa 45–50 sm^3/g bo‘lib, KBGdan BBGga qarab aralashmalar ulushining oshishini ko‘rsatadi. KBGdagi halqaning yopilish nuqtasi ($p/p_0 \approx 0,35$) 3–5 nm g‘ovaklarga, LBGda ($p/p_0 \approx 0,30$) — 2–4 nm g‘ovaklarga, BBGda esa ($p/p_0 \approx 0,40$) — 4–8 nm g‘ovaklarga mos keladi. Bu qiymatlar disperslik, g‘ovaklilik va aralashmalar miqdoridagi farqlarni ifodalaydi hamda namunalar tekstura xususiyatlarini tasdiqlaydi.

5-jadval ma‘lumotlariga ko‘ra, LBG eng katta sirt maydoni — 34,32 m^2/g , mikrog‘ovak hajmi $V_1 = 0,0076 \text{ sm}^3/\text{g}$ va mezog‘ovak hajmi $V_2 = 0,1111 \text{ sm}^3/\text{g}$ bilan ajralib turadi. Bu ma‘lumotlar LBGda mayda g‘ovaklar ustunligini va uch namuna ichida eng rivojlangan g‘ovakli tuzilmani ko‘rsatadi, bu esa o‘z navbatida uning yuqori adsorbsion qobiliyatini ta‘minlaydi.

5-jadval

Tabiiy bentonitlarning tuzilima xususiyatlari

Namuna	$S_{\text{nisbiy}}, \text{m}^2/\text{g}$	$V_1, \text{sm}^3/\text{g}$	$V_2, \text{sm}^3/\text{g}$	G‘ovak hajmi, Å
KBG	28,53	0,0063	0,0921	48,03
LBG	34,32	0,0076	0,1111	44,80
BBG	16,52	0,0037	0,0534	50,47

KBG o‘rtacha tuzilma parametrlarini namoyon etadi, uning sirt maydoni 28,53 m^2/g ni tashkil etadi. Bunday muvozanat LBG bilan solishtirganda kamroq intensiv bo‘lsada, mikrog‘ovaklar va mezog‘ovaklarning sezilarli rivojlanganligini bildiradi. BBG esa minimal tuzilma ko‘rsatkichlari bilan ajralib turadi: $S_{\text{nisbiy}} = 16,52 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_1 = 0,0037 \text{ sm}^3/\text{g}$ va $V_2 = 0,0534 \text{ sm}^3/\text{g}$, bu esa nisbatan past g‘ovaklilik va yirik g‘ovakli arxitekturani ko‘rsatadi. Bu holat yuqori darajadagi no-mineral aralashmalar va kam qatlamli tuzilma bilan izohlanadi.

6-jadval

Bentonitlarning tuzilma xususiyatlari

Namuna	$S_{\text{nisbiy}}, \text{m}^2/\text{g}$	$V_1, \text{sm}^3/\text{g}$	$V_2, \text{sm}^3/\text{g}$	G‘ovaklar hajmi, Å
BKBG	46,54	0,0104	0,1507	44,662
BLBG	52,33	0,0117	0,1697	43,469
BBBG	35,21	0,0079	0,1139	47,927
Fe-KBG	68,59	0,0153	0,2223	44,757
Fe-LBG	99,52	0,0223	0,3228	42,393
Fe-BBG	56,74	0,0125	0,1837	44,097

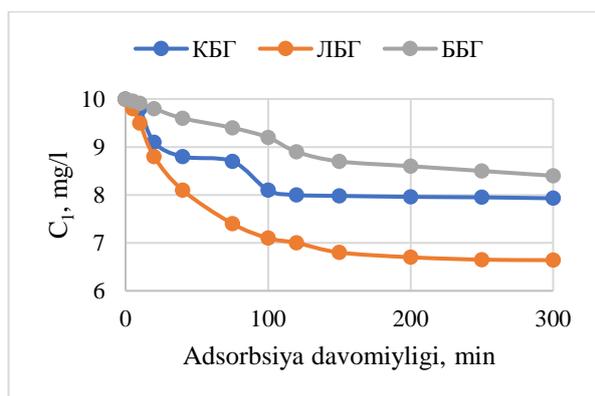
Boyitish va Fe-modifikatsiyadan so‘ng barcha namunalar sirt maydoni va g‘ovak hajmlarining sezilarli o‘shishini ko‘rsatdi, bu esa no-mineral aralashmalarining chiqarilishi va Fe-gidroksokomplekslar interkalyatsiyasi bilan bog‘liq.

“Og‘ir metall ionlari, bo‘yoqlar va neft mahsulotlariga nisbatan tabiiy, boyitilgan va Fe-modifikatsiyalangan namunalarning adsorbsion xususiyatlari” deb nomlangan to‘rtinchi bobda bentonitlarning adsorbsion xususiyatlarini tadqiq qilish natijalari keltirilgan.

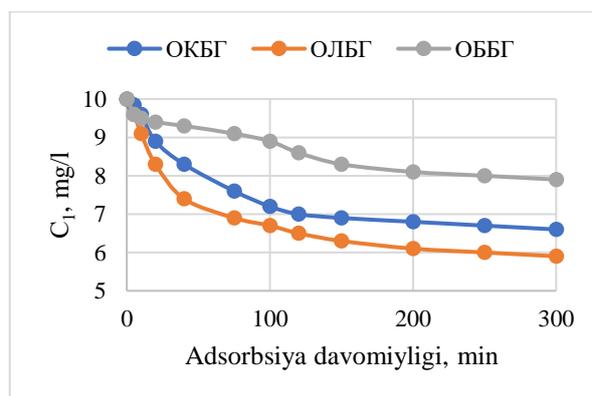
Cu^{2+} ning adsorbsiyasi bo‘yicha kinetik tahlil o‘tkazildi, bunda boshlang‘ich kontsentratsiya qat‘iy saqlanib turildi. Olingan kinetik egri chiziqlar 6–8-rasmlarda

keltirilgan. Uchta tabiiy namunadagi Cu^{2+} ni sorbsiyalanish kinetikasi ularning KAS va g'ovaklilik darajasi bilan bog'liq. LBG eng yuqori adsorbsiyalash tezligi va darajasini ko'rsatdi: konsentratsiya 10 dan 7,1 mg/l gacha 100 daqiqada tushadi va 250 daqiqaga kelib muvozanat ($\approx 6,6$ mg/l) ga yetdi. KBG da sust ($\approx 81\%$ 300 daqiqada), BBG esa undan ham sekinroq ($\approx 68\%$ 300 daqiqada), bu ularning pastroq KAS va kam g'ovakli tuzilmasi bilan bog'liq.

Boyitishdan so'ng ham shu tuzilish saqlandi: boyitilgan LBG (LBG) eng tez muvozanatga erishdi ($\approx 5,9$ mg/l 300 daqiqada), boyitilgan KBG biroz sekinroq ($\approx 6,6$ mg/l), boyitilgan BBG esa eng sust ($\approx 7,9$ mg/l). Fe-modifikatsiya barcha namunalarda adsorbsiyani tezlashtirdi, biroq nisbiy tartib o'zgarmadi: Fe-LBG eng tez muvozanatga yetdi ($\approx 5,4$ mg/l 300 daqiqada), Fe-KBG undan biroz sekinroq ($\approx 5,75$ mg/l), Fe-BBG esa eng sekin ($\approx 7,0$ mg/l).



6-rasm. Tabiiy namunalar yuzasida Cu^{2+} ionlarining adsorbsion konsentratsiyasining kamayish kinetikasi.



7-rasm. Boyitilgan namunalar yuzasida Cu^{2+} ionlarining adsorbsion konsentratsiyasining kamayish kinetikasi.

Bentonit manfiy zaryadlangan qatlamlarga ega, ularning orasida almashinuvchi kationlar (Na^+ , Ca^{2+}) zaryadni ushlab turadi. Dastlabki holatda Cu^{2+} asosan shu qatlamlararo pozitsiyalardagi kationlarni siqib chiqarish hisobiga adsorbsiyalanadi. Natriy shakliga o'tish va aralashmalardan tozalash almashinuv maydonchalarini oshiradi: Na-bentonit ≈ 26 mg Cu^{2+} /g gacha sorbsiya qiladi, bu ko'rsatkich Ca-shaklida ≈ 12 mg/g ni tashkil etadi.

7-jadval

Cu^{2+} adsorbsiyasi bo'yicha A_0 (mmol/g) qiymatlari

Namuna	KBG	LBG	BBG
Boshlang'ich	0,0935	0,0732	0,058
Boyitilgan	0,1087	0,1171	0,062
Modifikatsiyalangan	0,1302	0,1380	0,069

Fe-modifikatsiya gil tuzilmasiga Fe(III) oksid/gidroksidlarni kiritadi, ular sirt yuzasida yangi faol markazlar — Fe-OH hosil qiladi. Ular Cu^{2+} bilan sirt kompleks hosil qiladi ($\equiv\text{Fe}-\text{O}-\text{Cu}^+$), bu H^+ almashinuvi va eritmaning kislotali qayta ishlash bilan kechadi. Shu bilan birga, Fe-polikationlarning qatlamlararo interkalyatsiyasi va keyingi termik ishlov natijasida FeO_x nanoustunlari shaklida "tayanchlar" hosil bo'ladi, bu qatlamlarni ochadi va ularning bir-biriga yaqinlashishini cheklaydi. Bu holat sirt maydonining bir necha baravar o'sishiga (taxminan 20–30 dan 77 m^2/g gacha) va g'ovak hajmining ($\approx 0,05$ dan $\approx 0,21$ sm^3/g gacha) kengayishiga olib keldi, bu esa Cu^{2+} ionlarining diffuziyasini osonlashtirdi va sorbsiya markazlari sonini oshirdi.

MK (metilen ko‘k) adsorbsiyasi dastlabki bentonitlarda manfiy zaryadlangan bazal sirtlarda ion almashinuvi orqali yuz berdi: LBGda sorbsiya eng tez bo‘lib, MK kontsentratsiyasini 20 daqiqada 9,6 mg/l gacha kamaytirdi, KBG va BBG esa mos ravishda 9,8 va 9,86 mg/l gacha tushiradi; bu ko‘rsatkichlar 150–300 daqiqada mos ravishda ~8,2, 8,6 va 9,1 mg/l ga barqarorlashdi. Natriyli shaklga boyitish yoriqsimon g‘ovaklarni ochdi va Na⁺-pozitsiyalar sonini oshirdi, natijada boyitilgan LBG 40 daqiqada MK kontsentratsiyasini 8,4 mg/l gacha tushirdi, 100 daqiqada esa 7,9 mg/l ga yetdi (boyitilgan KBG va BBGda bu qiymatlar ≈8,7→7,8 va ≈9,2→8,5 mg/l ni tashkil qildi). Fe-modifikatsiya sirtlarda va qatlamlararo zonalarida Fe–OH markazlarini hosil qildi, ular bo‘yoqning π-bog‘lari bilan donor-akseptor ta’sirlashuvga kirishishi mumkin. Natijada Fe-LBG 40 daqiqada MK kontsentratsiyasini 7,8 mg/l gacha tushirdi va 300 daqiqada 5,4 mg/l da muvozanatga erishdi; Fe-KBG va Fe-BBG esa mos ravishda ≈5,75 va ≈7,0 mg/l ni tashkil qildi.

8-jadval

Lengmyur tenglamasi bo‘yicha MK(metilen ko‘ki) adsorbsiyasi izotermalari orqali aniqlangan g‘ovakli struktura ko‘rsatkichlari.

Namuna	A ₀ , mmol/g	K	S _{nisbiy} , m ² /g	ΣV, sm ³ /g	R ²
KBG	0,090	-9,29	56,747	0,09	99,56
LBG	0,064	-14,988	40,413	0,064	99,96
BBG	0,093	-2,747	58,833	0,093	99,41
BKBG	0,091	-8,694	57,064	0,090	99,89
BLBG	0,065	-12,181	41,330	0,065	99,91
BBBG	0,096	-2,212	60,709	0,096	95,58
Fe-KBG	0,135	-6,492	85,518	0,135	99,83
Fe-LBG	0,161	-2,426	101,935	0,161	99,88
Fe-BBG	0,127	-10,552	80,537	0,127	95,94

Lengmyur izotermasining parametrlari tabiiy bentonitlardan boyitilganlarga va undan Fe-modifikatsiyalangan namunalarga o‘tgan sari yutuvchanlik va g‘ovaklilikning izchil ortishini ko‘rsatdi. Masalan, LBGda maksimal adsorbsion sig‘im 0,064 mmol/g (S_{nisbiy} = 40,4 m²/g, ΣV = 0,064 sm³/g) bo‘lsa, Fe-LBGda bu 0,161 mmol/g gacha oshadi (S_{nisbiy} = 101,9 m²/g, ΣV = 0,161 sm³/g). KBG va BBGda ham shu kabi o‘rish kuzatildi, bu esa fraksion boyitish va Fe(III)-gidroksidlarning interkalyatsiyasi yangi mezo- va mikro-g‘ovaklar hosil bo‘lishidagi muhim rolini tasdiqladi.

Boyitilgan LBGda b (K teskari konstanta) eng yuqori qiymatga ega bo‘lib, bu o‘rtacha sig‘imda kuchli sorbsion o‘xshashlikni bildiradi. Fe-modifikatsiyadan so‘ng b kamayadi, bu esa muvozanat ko‘proq markazlar tomon siljishini va har bir kontsentratsiyaga nisbatan biroz zaifroq o‘xshashlikni bildirdi.

9-jadval

Lengmyur tenglamasi bo‘yicha MZ adsorbsiyasi izotermalari orqali aniqlangan g‘ovakli tuzilma ko‘rsatkichlari

Namuna	A ₀ , mmol/g	K	S _{nisbiy} , m ² /g	ΣV, sm ³ /g	R ²
KBG	0,076	-1,332	21,043	0,033	82,97
LBG	0,074	-1,908	20,489	0,031	98,04
BBG	0,072	-0,749	19,936	0,032	90,12

9-jadval davomi

BKBG	0,097	-1,861	26,858	0,038	84,98
BLBG	0,092	-1,918	25,473	0,035	91,73
BBBG	0,076	-1,53	21,043	0,033	92,81
Fe-KBG	0,188	-10,28	52,054	0,042	96,87
Fe-LBG	0,192	-13,54	53,168	0,044	98,93
Fe-BBG	0,156	-5,38	43,199	0,039	97,70

MZ (metil zarg'aldog'i) adsorbsiyasi bo'yicha bentonitlardagi Lengmyur izotermasi parametrlari tuzilma xususiyatlari bilan adsorbent sig'imi o'rtasidagi aniq bog'liqlikni ko'rsatadi. Dastlabki namunalar (KBG, LBG, BBG) uchun sirt maydoni S_{nisbiy} atigi 19–21 m²/g, umumiy g'ovak hajmi ΣV esa 0,031–0,033 sm³/g ni tashkil etadi. O'xshashlik konstantasi b (teskari belgida $K = -0,75 \dots -1,91$) MZ va toza gil orasidagi o'rtacha o'zaro ta'sir kuchini ko'rsatadi.

Boyitishdan so'ng S_{nisbiy} 25–27 m²/g gacha, ΣV esa 0,035–0,038 sm³/g gacha ortadi. Yoriqsimon g'ovaklar sonining ko'payishi va qatlamlararo bo'shliqlarning ochilishi boyitilgan namunalarda adsorbsion markazlar sonining ortishiga olib keldi, ammo o'xshashlik darajasi ($K \approx 1,53-1,92$) barqaror qoladi, chunki markazlarning kimyoviy tabiati o'zgarmaydi.

Eng muhim o'zgarishlar Fe-modifikatsiyadan so'ng kuzatildi. S_{nisbiy} ikki baravar (43–53 m²/g) ortdi, ΣV 0,042–0,044 sm³/g gacha oshdi, A_0 esa 0,156–0,192 mmol/g ga yetdi. Sirt va qatlamlararo soxalarda Fe–OH guruhlarining temir oksidi nano ustunlari shaklida paydo bo'lishi metilen zarg'aldog'iga yuqori faollikdagi markazlarni hosil qildi ($K=5,38-13,54$), bu esa ion almashinuvi va kompleks hosil bo'lishning sinergetik effektini tasdiqladi.

10-jadval

Oqava suvlarning tarkibi va xususiyatlari

Xususiyatlar	№1	№2	№3
pH	6,7	7,2	8,0
BKT ₅ , mg/l	174	25	138
KKT, mg/l	450	1156	352
Suspenziyalangan moddalar, mg/l	152	21	63
Ergan moddalar, mg/l	42	78	2100
Umumiy organik uglerod, mg/l	119	51	82,5
Ammoniy azoti, mg/l	8,2	17,5	5,6
Fenollar, mg/l	-	257	7,65
Sulfidlar, mg/l	2,2	10,8	5,3
Neft va moylar, mg/l	870	217	147,5

Keyingi bosqichda neftni qayta ishlash qurilmalari oqava suvlari bilan olib borilgan adsorbsion tozalash tadqiqoti natijalari ko'rib chiqildi. **“Farg‘ona neftni qayta ishlash zavodi”MChJ**ning 3 xil oqava suv tarkibi o'rganildi, ularning natijalari 10-jadvalda keltirilgan.

Fe-LBG sorbentining statik rejimda samaradorligini aniqlash uchun oqava suvlar 3 g/l dozada ishlov berilib, xona haroratida 8 soat davomida ushlab turildi. Har bir ko'rsatkich bo'yicha umumiy kamayish foizi haqidagi ma'lumotlar 11-jadvalda keltirilgan.

Tozalangan oqava suvlarning tarkibi va xususiyatlari

Xususiyatlar	№1	№2	№3
pH	6,9	7,3	7,4
BKI, mg/l	12,5	9,6	13,2
KKI, mg/l	52,2	48,5	28,5
Umumiy organik uglerod, mg/l	3,2	1,9	1,5
Ammoniy azoti, mg/l	7,9	11,2	4,8
Fenollar, mg/l	-	6,3	0,82
Sulfidlar, mg/l	<1	<1	<1
Neft va moylar, mg/l	56	1,8	0,7

Sakkiz soatlik Fe-LBG (3 g/l) da adsorbsiyadan so‘ng biologik kislorod talabi (BKT₅) 9–13 mg/l darajasida qoldi, bu esa chiqarilayotgan oqava suvlar uchun belgilangan reglament talablariga to‘liq mos keldi. Namunalarda kimyoviy kislorod talabi 1-raqamli namuna uchun 52,2 mg/l, 2-raqamli uchun 48,5 mg/l va 3-raqamli uchun 28,5 mg/l gacha pasaydi.

Tozalangandan so‘ng umumiy organik uglerod kontsentratsiyasi 3,2 mg/l dan oshmaydi, ammiak azoti 7,9–11,2 mg/l darajasida, fenollar va sulfidlar esa deyarli aniqlanmadi (< 1 mg/l). Eng yaqqol ko‘rsatkich bu neft mahsulotlaridan tozalashdir: 1-raqamli namunada ular 56 mg/l gacha tushdi, 2- va 3-raqamli namunada esa mos ravishda 1,8 va 0,7 mg/l gacha kamaydi, bu Fe-LBG ning moyli fraksiyalarni adsorbsiyalashdagi yuqori samaradorligini tasdiqladi.

Xulosa

1. LBGning mayda dispers fraksiyasi eng ko‘p ishqoriy oksidlarni ($\text{Na}_2\text{O} = 3,42\%$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO} \approx 3,2$) o‘z ichiga olishi va 1,84 nm bazal masofaga (d_{001}) ega ekanligi aniqlandi. KBG esa smektitning Ca-shakli ($d_{001} = 1,43$ nm) va Fe_2O_3 miqdorining 6,12% ga ko‘tarilganligi bilan tavsiflandi. BBG $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO} \approx 0,48$ nisbatda SiO_2 ning 63,45% va CaO ning 3,45% eng yuqori ulushiga egaligi aniqlandi. Bu esa uning minimal kation almashinuv sig‘imi va yuqori termik barqarorligini ta‘minlaydi.

2. Boyitish, yirik aralashmalardan tozalash va montmorillonitni konsentrlash hisobiga bentonitlarning umumiy kation almashinuv sig‘imini oshishiga olib kelishi aniqlandi: Σ_{kation} KBG da 68,7 dan 75,1 mg-ekv/100 g gacha, LBG da 74,5 dan 79,9 mg-ekv/100 g gacha, BBG da 51,8 dan 57,6 mg-ekv/100 g gacha ko‘tariladi. Bunda almashinuv kompleksidagi Na^+ ulushi mos ravishda 5,6; 9,7 va 3,9 mg-ekv/100 g ga oshadi. Natriy karbonat bilan keyingi natriy modifikatsiyasi Ca^{2+} va Mg^{2+} ning deyarli to‘liq siqib chiqarilishiga olib keladi: Σ_{kation} Na-KBG da 80,6 mg-ekv/100 g, Na-LBG da 84,1 va Na-BBG da 58,1 ga yetadi, Na^+ miqdori esa 56,6; 65,8 va 44,5 mg-ekv/100 g gacha ko‘tariladi.

3. Gil: FeSO_4 massaviy nisbati 20:1 va dispersiyalash sharoitlari (2 soat davomida, 300 ayl/min, pH 6,5–7,0) da Fe^{3+} ionlarining boyitilgan bentonitlarga kiritilish darajasi LBG uchun 90 % ni (6,58 mmol dan 5,92 mmol), KBG uchun 81 % ni (5,33 mmol), BBG uchun esa 69 % ni (4,54 mmol) tashkil etishi aniqlandi. Bu esa modifikatsiya jarayoni asosan ion almashinuv mexanizmi orqali kechayotganini ko‘rsatadi.

4. KBGni boyitish natijasida uning o‘ziga xos sirt maydoni 28,53 dan 46,54 m^2/g gacha, mikrog‘ovaklar hajmi 0,0063 dan 0,0104 sm^3/g gacha,

mezog'ovaklar hajmi esa 0,0921 dan 0,1507 sm^3/g gacha oshgani aniqlandi; o'rtacha g'ovak o'lchami 48 Å atrofida. Fe-modifikatsiyadan so'ng bu ko'rsatkichlar mos ravishda 68,59 m^2/g , 0,0153 va 0,2223 sm^3/g gacha oshgan bo'lib, bu temirning gidroksopolioksokationlari kiritilishi evaziga qatlamlararo masofaning kengaygani va yangi tor yoriqsimon kanallarning hosil bo'lganini ko'rsatadi. LBG va BBG boyitilganda S_{nisbiy} mos ravishda 52,33 va 35,21 m^2/g gacha, V_1 esa 0,0117 va 0,0079 sm^3/g gacha oshadi, Fe-modifikatsiyadan so'ng esa bu qiymatlar 99,52 m^2/g va 0,0223/0,0125 sm^3/g ga yetadi.

5. Bentonitlarda MK adsorbsiyasi boshlang'ich holatda asosan ion almashinuv mexanizmi orqali kechishi aniqlandi. Boyitilgan shakllarda yoriqsimon g'ovaklarning ochilishi va Na^+ - o'rinlarining ko'payishi natijasida B-LBGda C_1 40 daqiqada 8,4 mg/l, 100 daqiqada esa 7,9 mg/l gacha kamayadi (LBGda bu qiymatlar 9,4–8,8 mg/l oralig'ida). B-KBG va B-BBGda esa mos ravishda $\approx 7,8$ va 8,5 mg/l darajalarida barqarorlashgan. Fe-modifikatsiya Fe–OH guruhlarida donor-akseptor komplekslar hosil bo'lishi orqali amalga oshgan bo'lib, 40 daqiqada Fe-LBGda C_1 ni 7,8 mg/l gacha tushirgan (bu B-LBGdan 30 % samaraliroq). Fe-KBG va Fe-BBGda bu ko'rsatkichlar mos ravishda $\approx 5,75$ va $\approx 7,0$ mg/l ga yetgan. Ushbu natijalar namunadagi boshlang'ich kation almashinuv sig'imi va Fe^{3+} kiritilish darajasi bilan bevosita bog'liqligini ko'rsatadi.

6. Dastlabki bentonitlar MZ adsorbsiyasi bo'yicha S-shaklidagi izotermalarni hosil qilgani aniqlandi: KBGda monoqavat $C_1 \approx 1,7$ mg/l da ($a \approx 1,3$ mg/g) shakllanib, so'ng $a \approx 4,8$ mg/g gacha oshgan ($C_1 \approx 15$ mg/l da); LBGda esa izoterma platosi ($\sim 4,5$ mg/g) $C_1 \approx 10,6$ –15,5 mg/l oralig'ida yuzaga kelgan; BBGda maksimal $a \approx 3,6$ mg/g faqat $C_1 \approx 16,4$ mg/l da kuzatilgan. Boyitish, ayniqsa Fe-modifikatsiya, izotermadagi ko'tarilish burchagini oshirib, to'yinganlik nuqtasini chapga siljitadi (Fe-LBG: $C_1 < 10$ mg/l; Fe-KBG: $C_1 \approx 11$ –12 mg/l; Fe-BBG: $C_1 \approx 12$ –14 mg/l). Bu esa ularning boshlang'ich kation almashinuv sig'imi va Fe^{3+} kiritilish darajasi bilan yaqqol bog'liqligini ko'rsatadi.

7. "Farg'ona NQZ" MChJ oqava suvlari ifloslanish xarakteri bo'yicha sezilarli darajada farqlanadi. 1-raqamli namunada $\text{pH} = 6,7$ bo'lib, neft va moylar miqdori yuqori — 870 mg/l; KKT = 450 mg/l, BKT₅ = 174 mg/l. 2-raqamli namuna ($\text{pH} = 7,2$) BKT₅ = 25 mg/l, KKT = 1156 mg/l va fenollar 257 mg/l bilan tavsiflanadi. 3-raqamli namuna ($\text{pH} = 8,0$) oraliq holatni egallab, BKT₅ = 138 mg/l, KKT = 352 mg/l ko'rsatkichlarga ega. 8 soatlik adsorbsiyada Fe-LBG (3 g/l) yordamida neft va moylar 1-namunada 870 dan 56 mg/l gacha, 2-da 217 dan 1,8 mg/l gacha, 3-da esa 147,5 dan 0,7 mg/l gacha kamaygani aniqlandi; shu bilan birga KKT ham 52,2–28,5 mg/l oralig'igacha tushgani qayd etildi.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
DSc.03/29.08.2023.К/Т.66.02 ПРИ НАМАНГАНСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ ТЕХНИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

**НАМАНГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

ИСМАДИЁРОВ АКМАЛЖОН УСМАНОВИЧ

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ БЕНТОНИТОВ РАЗЛИЧНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА ИХ
АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

02.00.11 – Коллоидная и мембранная химия

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

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химии в аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан В2025.2.PhD/K1008 зарегистрирован под номером

Диссертация выполнена в Наманганском государственном техническом университете.
Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице Научного совета (www.namdtu.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу (www.ziyo.net).

Научный руководитель:	Арисланов Акмалжон Сайиббаевич доктор философии технических наук, доцент
Официальные оппоненты:	Абдурахманов Элдор Баратович доктор химических наук, доцент Сейтназарова Оксана Муратбаевна доктор химических наук, профессор
Ведущая организация:	Ферганский государственный технический университет

Защита диссертации состоится «8» ноября 2025 г. в «10⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc.03/29.08.2023.К/Т.66.02 при Наманганском государственном техническом университете по адресу: 160115, г. Наманган, ул. Касансай, 7, Тел: (+99869) 234-14-85, Факс: (+99869) 234-14-85; e-mail: info@namdtu.uz)

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Наманганского государственного технического университета за №73, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре 160115, г. Наманган, ул. Косонсой, 7. Тел: (+99869) 234-14-85, Факс: (+99869) 234-14-85).

Автореферат диссертации разослан «24» октября 2025 года.
(Реестр за № 14 от «24» октябрь 2025 года).

О.К. Эргашев
Председатель разового научного совета
при научном совете по присуждению
ученых степеней, д.х.н., профессор

О.Т. Маллабаев
Ученый секретарь Научного совета по
присуждению учёных степеней,
доктор философии (PhD) по
химические науки, доцент

Д.Ш.Шеркузиев
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
ученых степеней, д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора (PhD) философии)

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всем мире одной из ключевых проблем остаётся загрязнение природных и сточных вод трудноокисляемыми органическими веществами, тяжёлыми металлами и нефтепродуктами, представляющими серьёзную угрозу экологии и здоровью человека. Актуальность разработки эффективных адсорбентов обусловлена необходимостью их быстрого и полного удаления при минимальных энергозатратах и простоте внедрения в существующие очистные технологии. Одним из наиболее перспективных решений является применение обогащённых и Fe-модифицированных бентонитовых глин с регулируемой пористой структурой, обеспечивающей высокую сорбционную способность по отношению к разнообразным загрязнителям.

В мире ведутся научные и практические исследования по созданию новых адсорбционных материалов с пористой структурой и селективными адсорбционными характеристиками. В связи с этим, особое внимание уделяется получению и исследованию новых адсорбентов на основе природного и местного сырья, в том числе минеральных ресурсов, установлению их эффективности в процессе очистки водных, газовых и других сред, процессов их получения, установлению структуры, адсорбционных и поверхностных характеристик, разработке и апробации технологии их производства.

В Республике достигнуты научные и практические результаты по получению новых бентонитовых и других адсорбентов на основе местного сырья и промышленных отходов. В третьем направлении стратегии развития Нового Узбекистана, направленной на дальнейшее развитие Республики Узбекистан на 2022-2026 годы определены задачи в направлениях «Обеспечение устойчивости национальной экономики и увеличение промышленности в общей внутренней продукции, увеличение объема производства промышленности продукции в 1,4 раза...»². В этом аспекте большое значение имеют научные исследования, направленные на создание высокоэффективных селективных пористых материалов и установление связи между их структурой и функциональными свойствами.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит осуществлению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан от 29 августа 2017 года №УП-3264 «О мерах по совершенствованию экспортно-импортной деятельности организаций химической промышленности», от 3 апреля 2019 года №УП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности», от 12 августа 2020 года №УП-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и эффективности науки в области химии и биологии» и Постановления Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года №ПП-60 «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы» и а также в других нормативно-правовых документах, относящихся к данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в

² Указ Президента Республики Узбекистан УП-60 «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы» от 28 января 2022 года.

соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в республике VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. В мире целенаправленные исследования в области создания адсорбентов и других пористых материалов активно проводятся учеными из различных научных школ: F. Bergaya, R. J. Schoonheydt, G. Lagaly, T. J. Pinnavaia, J. J. Madejová, A. Leroux, J. P. Aimé, A. Gil, M. A. Auerbach, J. L. Cortina, Kloprogge J.T., Ramirez J.H., Carriazo J., Tomul F., Zhou J., Chen Q. Эти и другие ученые активно вкладывают усилия в изучение проблемы создания адсорбционных и других пористых материалов на основе глин.

В Узбекистане под руководством К.С.Ахмедова была создана школа, направленная на исследование и создания адсорбентов, представители которой: Э.А.Арипов, С.С.Хамраев, С.Н.Аминов, А.А.Агзамходжаев, Г.У.Рахматкариев, У.К.Ахмедов, Б.Н.Хамидов, С.З.Муминов, С.А.Абдурахимов, О.К.Эргашев И.Д.Эшметов, А.Б.Абдикамалова и др. внесли весомый вклад в ее развитие.

Несмотря на заметный прогресс в разработке бентонитовых адсорбентов, по-прежнему остаются нерешёнными задачи по управлению их микроструктурой для максимизации катионообменной ёмкости и селективности в отношении разных классов загрязнителей. Одной из ключевых проблем является создание экономически доступных и технологически простых схем обогащения и химической модификации бентонитов, обеспечивающих высокую удельную поверхность и оптимальное соотношение микро- и мезопор. В частности, недостаточно изучено влияние режима щелочной активации и внедрения Fe-гидроксикомплексов на распределение пор по размерам и механизмы формирования новых адсорбционных центров, что и определяет научную задачу данной диссертационной работы.

Связь исследования с научно-исследовательскими планами научно-исследовательского учреждения, в котором была выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Наманганского государственного технического университета по проекту «Разработка технологии получения адсорбентов и реагентов для очистки сточных вод нефтяной, нефтегазодобывающей промышленности, а также создание композиции реагентов, образующих прочную структуру в подвижных почвенно-песчаных дисперсиях».

Целью исследования является установление структурных особенностей бентонитов различных месторождений и влияние модифицирования на их адсорбционные свойства.

Задачи исследования:

проведение комплексных физико-химических анализов (ХРФ-анализ, ТГА/ДСК, СЭМ-микроскопия) исходных образцов бентонитовых глин Логонского(ЛБГ), Каттакурганского(КБГ) и Бештюбинского(ББГ) месторождений;

оптимизация лабораторной методики фракционного обогащения бентонитов с минимизацией расхода воды, обеспечивающую рост доли монтмориллонита до ≥ 90 %;

проведение щелочной (Na_2CO_3) и Fe-модификацию (FeSO_4) обогащённых образцов, расчёт стехиометрического расхода реагентов и оценка степени замещения обменных катионов $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ на Na^+ и Fe^{3+} ;

исследование влияния обогащения, Na- и Fe-модификации на изменение пористой структуры и катионообменной ёмкости модифицированных бентонитов;

проведение сравнительного анализа адсорбционных характеристик природных, обогащённых и Fe-модифицированных бентонитов по отношению к ионам Cu^{2+} , метиленовому голубому (МГ) и метиленовому оранжевому (МО), определение кинетики и изотерм Ленгмюра и Дубинина–Радушкевича;

изучение адсорбционной очистки сточных вод нефтеперерабатывающего завода от нефти и масел, фенолов, БПК/ХПК и других органических загрязнителей, оптимизировать условия (доза, время контакта) для Fe-бентонитов.

Объектами исследования является Бентонитовые глины Логонского, Каттакурганского и Бештюбинского месторождений, а также материалы, полученные из них в результате фракционного обогащения, щелочной (Na_2CO_3) и железосодержащей (FeSO_4) модификации.

Предмет исследования являются процессы обогащения бентонитов, изменения их химико-минералогического состава, катионообменной ёмкости и пористой структуры на этапах Na- и Fe-модификации, а также механизмы и характеристики адсорбции ионов Cu^{2+} , катионного и анионного красителей и компонентов нефтеперерабатывающих сточных вод на полученных сорбентах.

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы широко использовались современные и традиционные методы определения физико-химических (рентгеновские, микроскопические, термические) и коллоидно-химических (адсорбционные, калориметрические, кондуктометрические) характеристик дисперсных систем.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

определено, что фракционное обогащение увеличивает КОЕ(катион обменный емкость) КБГ с 68,7 до 75,1 мг-экв/100 г, ЛБГ с 74,5 до 79,9 мг-экв/100 г, ББГ с 51,8 до 57,6 мг-экв/100 г, что обусловлено селективным удалением кварцево-полевошпатовых примесей и концентрированием высокоактивной монтмориллонитовой фазы;

установлено, что обогащение КБГ увеличивает $S_{\text{уд}}$ с 28,53 до 46,54 м²/г, объём микропор с 0,0063 до 0,0104 см³/г и мезопор с 0,0921 до 0,1507 см³/г, а последующая Fe-модификация дополнительно повышает эти показатели до 68,59 м²/г, 0,0153 и 0,2223 см³/г, что обосновано внедрением гидроксополиоксокатионов железа и формированием новых узких щелевидных каналов;

установлено, что обогащение ЛБГ повышает $S_{\text{уд}}$ с 34,32 до 52,33 м²/г, объём микропор с 0,0076 до 0,0117 см³/г и мезопор с 0,1111 до 0,1697 см³/г при снижении среднего размера пор с 44,80 до 43,47 Å, а последующая Fe-модификация увеличивает эти параметры до 99,52 м²/г, 0,0223 и 0,3228 см³/г при среднем размере пор около 42,4 Å, что связано с максимальным раскрытием пакетов и образованием дополнительных пор через внедрение Fe–ОН-гидроксокомплексов;

обосновано, что адсорбция МГ на исходных бентонитах определяется исключительно ионным обменом (C_1 у ЛБГ падает за 20 мин до 9,6 мг/л и к 300 мин достигает $\approx 8,2$ мг/л), а Fe-модификация способствует донорно-акцепторному комплексообразованию на Fe–ОН-группах обеспечивая снижение C_1 до 7,8 мг/л за 40 мин и до 5,4 мг/л к 300 мин, что соответствует степени внедрения Fe^{3+} ;

доказано, что у Fe-ЛБГ максимальная адсорбция достигается при $C_1 < 10$ мг/л, а у исходных и обогащённых форм насыщение наступает при концентрации свыше 10–15 мг/л, что связано с образованием донорно-акцепторных Fe–ОН-центров синергически с ионным обменом, которые смещают S-образные изотермы МО влево и повышает уровень насыщения.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны методические основы обогащения и Na-модификации бентонитов в зависимости от их КОЕ;

разработаны способы химической модификации бентонитов с Fe-содержащими растворами, позволяющие целенаправленно регулировать степень внедрения активных центров адсорбции;

разработаны рекомендации по применению Fe-бентонитов при очистке сточных вод с различными значениями загрязненности.

Достоверность результатов исследования. Научные исследования проводились с использованием современных физико-химических и коллоидно-химических, опытные испытания проводились в лабораторных и производственных условиях и подтверждены актами испытаний ООО «Ферганский нефтеперерабатывающий завод».

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования обосновывается разработкой методологической основы обогащения, Na и Fe-модификации бентонитовых глин, установлением зависимости их состава, структуры и функциональных свойств, т.к. адсорбционные и очистка водных и газовых сред от условий модификации, которые послужат базой для целенаправленного проведения процесса получения селективных адсорбентов на основе активированных углей.

Практическая значимость результатов исследований служит для разработки технологии создания адсорбентов на основе минеральных сырьевых ресурсов, т.к. бентонит, каолин и др. – селективных адсорбентов, обладающих высоко развитой пористой структурой и адсорбционными характеристиками при очистке различных сред, а также в учебном процессе подготовки магистров и бакалавров в образовательных учреждениях в сфере химии, химической и нефтяной технологии.

Внедрение результатов исследования. На основании научных результатов по получению адсорбентов на основе бентонитов:

Fe-модифицированные бентониты для эффективного удаления нефти, масел и общего органического углерода включены «в перечень перспективных разработок для реализации в 2026-2030 годах» на практике ООО «Ферганский нефтеперерабатывающий завод» (Справка ООО «Ферганский нефтеперерабатывающий завод» №15/78 от 20 июня 2025 г.). В результате за счет снижения концентрации нефти и масел с 870 до 56 мг/л (> 93 %) в №1 образцу, в № 2 с 217 до 1,8 мг/л (> 99 %), в № 3 с 147,5 до 0,7 мг/л (> 99 %), а

общий органический углерод падает до 3,2–1,5 мг/л при расходе Fe-ЛБГ=3 г/л представляется возможность повторного использования данной очищенной воды в технических целях;

технология обогащения и Na-модификации бентонита, а также метод его использования для очистки сточных вод от тяжелых металлов включены «в перечень перспективных разработок для реализации в 2026-2030 годах» на практике ООО «Ферганский нефтеперерабатывающий завод» (Справка ООО «Ферганский нефтеперерабатывающий завод» № 15/78 от 20 июня 2025 г.). В результате представляется возможность при однократной обработке воды с Na-ЛБГ снизить концентрации ионов Cd и Cr до ниже уровня обнаружения (< 0,005 мг/л), Mn; Fe; Zn; Cu и Ni до 0,01; 0,1; 0,12; 0,01 и 0,06 мг/л и удалении загрязнителей до 98-99%;

Апробация результатов исследования. Основные результаты данного исследования обсуждались на 4 международных и 3 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликование результатов исследования. По теме и материалам диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 6 научных статей, 4 в республиканских и 2 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 141 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 **«Анализ существующих подходов к исследованию структуры бентонитов, их модификации и применению для очистки водных сред»** проанализированы вопросы состава и структурных особенностей глин, методов их переработки, обогащения, модификации и методы получения Fe-бентонитов, а также использовании их при очистке сточных вод от различных поллютантов. Проведённый анализ позволил обосновать выбор подхода к созданию эффективных адсорбентов и сформулировать цель и задачи настоящей работы.

Во второй главе диссертации **«Исследование структуры и состава природных, обогащенных и Na-модифицированных глин»** представлена результаты исследования состава и структуры исходных глин.

Бентонитовые глины Логонского (ЛБГ), Каттакурганского (КБГ) и Бештюбинского (ББГ) месторождений выбраны для диссертационного исследования. Химический состав тонкодисперсной (<2 мкм) фракции определялся по ГОСТ 21216-2014. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1.

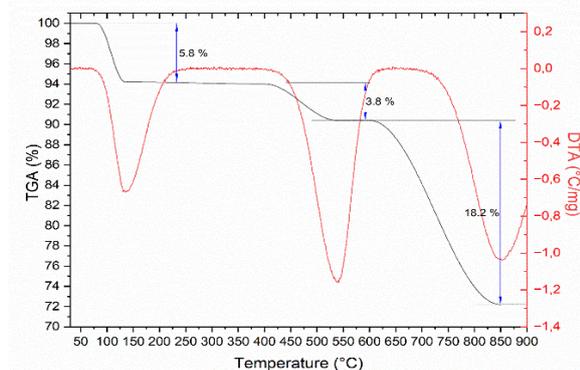
Химический состав изучаемых образцов

Оксиды	Образцы		
	ЛБГ	КБГ	ББГ
SiO ₂	59,12	62,25	63,45
Al ₂ O ₃	17,12	16,85	18,75
Fe ₂ O ₃ + FeO	5,61	6,12	2,92
CaO	1,08	2,12	3,45
MgO	2,12	1,85	1,18
Na ₂ O	3,42	1,56	1,65
K ₂ O	2,26	1,73	0,75
P ₂ O ₅	0,28	0,45	0,21
SO ₃	0,36	0,56	0,56
CO ₂	0,33	0,48	0,74
потеря при прокаливании	8,3	6,03	6,34

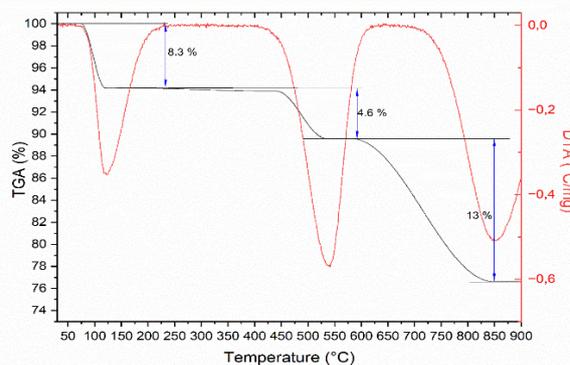
Суммарно SiO₂ + Al₂O₃ во всех трёх образцах составляет 76–82 %, что указывает на преобладание монтмориллонита и незначительные кварцево-полевошпатовые примеси. Наибольшие SiO₂ (63,45 %) и Al₂O₃ (18,75 %) зафиксированы в ББГ, а наименьший SiO₂ (59,12 %) — в ЛБГ, из-за чего коэффициент SiO₂/Al₂O₃ колеблется от 3,39 (ББГ) до 3,69 (КБГ), близко к теоретическому значению.

Сумма щелочных и щелочноземельных оксидов максимальна в ЛБГ (8,88 %), где Na₂O + K₂O превышают 65 % и Na₂O/CaO ≈ 3,2, что соответствует натриевому типу с высокой набухаемостью и КОЕ. КБГ демонстрирует более сбалансированный Na₂O/CaO ≈ 0,74 и повышенное Fe₂O₃ + FeO (6,12 %), а ББГ кальциевый тип (Na₂O/CaO ≈ 0,48) с наибольшей CaO (3,45 %) и низкой природной набухаемостью.

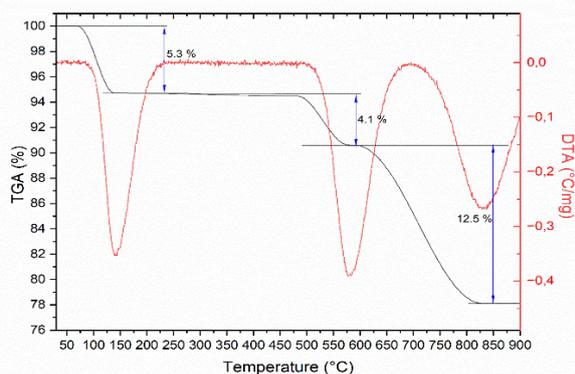
MgO варьирует от 1,18 % (ББГ) до 2,12 % (ЛБГ), отражая степень замещения в октаэдрическом слое. Высокое содержание Fe-оксидов в КБГ усиливает кислотную диссоциацию, тогда как минимальное в ББГ (2,92 %) выгодно для ионообменных сорбентов. Потери при прокаливании максимальны у ЛБГ (8,3 %) и наименьшие у КБГ и ББГ (6,0–6,3 %), что связано с большим объёмом связанной воды и органики в ЛБГ и его высокой реакционно-адсорбционной активностью.



1)



2)



3)

Рис. 1. Термограммы образцов: 1) КБГ; 2) ЛБГ; 3) ББГ.

У КБГ первый эндотермический пик при ≈ 135 °С ($\Delta m \approx 5,8$ %) соответствует удалению свободной воды, характерной для Са-монтмориллонита. Основная дегидроксилизация при ≈ 540 °С ($\Delta m \approx 3,8$ %) указывает на высокую кристалличность, слабый эффект при ≈ 850 °С ($\Delta m \approx 18,2$ %) коллапс слоёв с образованием спинели и высокотемпературного SiO₂.

ЛБГ теряет воду уже при ≈ 120 °С ($\Delta m \approx 8,3$ %) за счёт влагоёмкости Na-формы; дегидроксилирование при ≈ 535 °С ($\Delta m \approx 4,6$ %) подтверждает высокую долю смектита. Эффект при ≈ 850 °С ($\Delta m \approx 13$ %) обусловлен разрушением слоистой структуры с учётом ~ 20 % кварца.

ББГ показывает дегидратацию при ≈ 140 °С ($\Delta m \approx 6,3$ %) и более энергозатратное дегидроксилирование при ≈ 580 °С из-за иллитово-слюдистых слоёв. Высокотемпературный эффект при ≈ 830 °С ($\Delta m \approx 1,5$ %) наступает раньше из-за 25–30 % кварца и полевых шпатов, ускоряющих спекание. Суммарная потеря массы $\approx 12,5$ % близка к ЛБГ, но вклад последней стадии минимален.

Для определения суммарной катионообменной ёмкости (КОЕ) фракции $< 0,063$ мм (1,000 г) образец дважды встряхивали с 100 мл 1 М NaCl при 25 °С в течение 3 ч, затем центрифугировали (3000 об/мин, 10 мин) и удаляли экстракт. Остатки солей промывали 1:1 этанол–вода до исчезновения ионов Cl⁻ (AgNO₃). В перколяте титровали Ca²⁺ и Mg²⁺ 0,01 М раствором ЭДТА при pH 10 с индикатором эриохром-чёрный Т (1 моль ЭДТА = 1 моль катиона). Для Na⁺ и K⁺ образец трижды обрабатывали 1 М NH₄OAc (pH 7,0), объединённый перколят доводили до 100 мл и определяли по интенсивности линий Na (589,0 и 589,6 нм) и K (766,5 и 769,9 нм) на пламенном фотометре по стандартам 0,5–5 мг/л. Сумму эквивалентов Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ и K⁺ пересчитывали на 100 г абсолютно сухой пробы и выражали в ммоль(+)/100 г с погрешностью ± 2 %.

Полученные данные приведены в табл. 2. КБГ имеет сбалансированный катионный состав: Ca²⁺ – 23,2 мг-экв/100 г, Na⁺ – 24,2, Mg²⁺ – 11,5 и K⁺ – 9,8, с общей КОЕ 68,7 мг-экв/100 г, что характерно для природных Са/Na-бентонитов. pH вытяжки 7,4 указывает на слабощелочную среду и равномерное распределение катионов.

Таблица 2.

Катионообменный комплекс (мг*эquiv/100 г) глин

Образец	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ _{катион}	pH водной вытяжки
КБГ	24,2	9,8	23,2	11,5	68,7	7,4
ЛБГ	38,8	5,6	21,2	8,9	74,5	8,1
ББГ	6,5	4,2	31,2	9,9	51,8	7,5

ЛБГ обладает максимальной КОЕ (74,5 мг-эquiv/100 г) за счёт высокого Na⁺ (38,8) и умеренного Ca²⁺ (21,2); Mg²⁺ и K⁺ 8,9 и 5,6 соответственно. Преобладание натрия обуславливает натриевый тип монтмориллонита с высокой набухаемостью и водоудерживающей способностью. pH 8,1 указывает на щёлочную среду и готовность к органофильной модификации.

ББГ имеет наименьшую КОЕ (51,8 мг-эquiv/100 г), с доминированием Ca²⁺ (31,2) и низким Na⁺ (6,5); Mg²⁺ 9,9, K⁺ 4,2. Это характерно для кальциевых бентонитов с ограниченной набухаемостью, требующих натрий-активации. pH 7,5 свидетельствует о слабощёлочной среде без выраженной буферности.

Для обогащения бентонитовых глин были использованы гравитационная седиментация, селективная флокуляция и центрифугирование с малым водопотреблением (< 0,04 л/г сырья). Мелкую фракцию (< 63 мкм) диспергировали в 10-кратном избытке воды, оставляли осаждаться 8–10 мин и декантировали коллоидный слой. Цикл диспергирования и декантации повторяли 3–4 раза, после чего концентрат флокулировали 0,05 % Praestol 2500 и центрифугировали при 3000 об/мин (5–10 мин). Осадок промывали, сушили при 25 °С (24–48 ч), затем при 90 °С до постоянной массы (2–3 ч).

Для щелочной модификации в суспензию вводили стехиометрическое количество Na₂CO₃, рассчитанное как два эквивалента Na⁺ на эквивалент обменных Ca²⁺+Mg²⁺ (КБГ 34,7, ЛБГ 30,1, ББГ 41,1 мг-эquiv/100 г). Подробные массы Na₂CO₃ на 100 г глины приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Расчёт стехиометрического расхода Na₂CO₃ для полной натрий-модификации образцов бентонита

Образец	Σ (мг-эquiv/100 г)	n (ммоль Na ₂ CO ₃)	m (г Na ₂ CO ₃ на 100 г)
КБГ	34,7	17,35	17,35·0,106 ≈ 1,84
ЛБГ	30,1	15,05	15,05·0,106 ≈ 1,60
ББГ	41,1	20,55	20,55·0,106 ≈ 2,18

Для практики было взято 10% избыток для полной реакции.

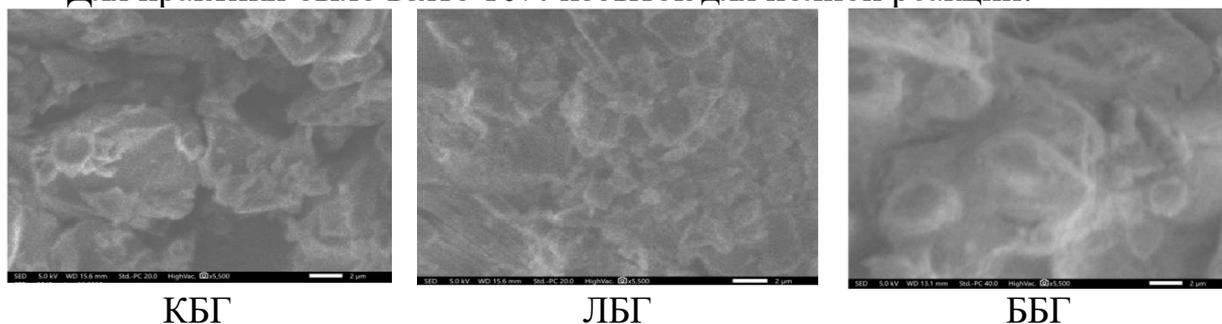


Рис. 2. Микроскопические снимки образцов.

СЭМ ($\times 5\,500$) выявил у КБГ плотные агрегаты таблитчатых частиц (1–3 мкм) с малой пористостью, что свидетельствует о низкой раскрытости слоёв и наличии минеральных примесей. ЛБГ характеризуется рыхлыми, чешуйчатыми агрегатами (0,5–2 мкм) с округлыми контурами и выраженной пористостью, отражающей высокую чистоту монтмориллонита и раскрытость кристаллической решётки. ББГ демонстрирует изометричные округлые образования (0,8–4 мкм) с кольцевой микротекстурой, обусловленной высоким Mg/Ca и частичной агрегацией после химической модификации.

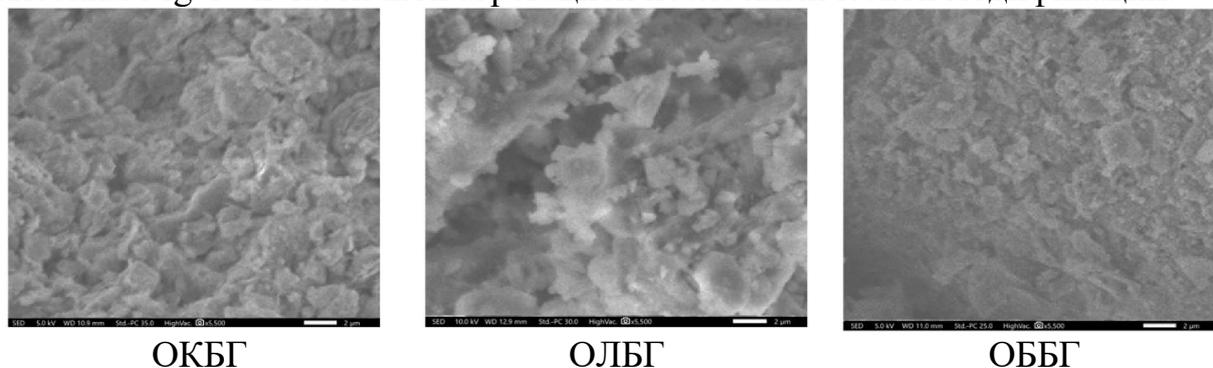


Рис. 3. Микроскопические снимки обогащенных образцов.

Микрофотографии обогащённых и Na-модифицированных образцов (рис. 3) показывают, что обогащение и щелочная активация кардинально трансформируют исходную плотную агрегацию, характерную для природных КБГ, ЛБГ и ББГ, в рыхлую пластинчатую структуру Na-монтмориллонита.

У КБГ удаление карбонатов и полевых шпатов приводит к распаду массивных плиточных агрегатов и формированию отдельных тонких пластинок с выраженной слоистостью. ЛБГ после фракционного обогащения теряет уплотнённую упаковку округлых и чешуйчатых частиц; в структуре появляются разобщённые пористые зоны и пластинчатые кристаллы монтмориллонита. У ББГ пористые овальные образования природного образца превращаются в более организованные, упорядоченные пакеты тонких пластин, отражая удаление аморфных фаз и примесей.

Таблица 4.

Катионообменный комплекс (мг*эquiv/100 г) обогащенных и Na-модифицированных глин

Образец	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	$\Sigma_{\text{катион}}$	pH водной вытяжки
ОКБГ	29,8	11,6	23,9	9,9	75,1	7,8
ОЛБГ	48,5	6,2	18,9	6,4	79,9	8
ОББГ	10,4	4,6	34,3	8,3	57,6	7,6
Na-КБГ	56,6	9,9	8,6	5,5	80,6	8,1
Na-ЛБГ	65,8	5,9	6,5	5,9	84,1	8,5
Na-ББГ	44,5	4,1	5,9	3,6	58,1	7,9

После фракционного обогащения суммарная КОЕ всех образцов выросла за счёт удаления примесей и обогащения смектитовой фазы: ОКБГ с 68,7 до 75,1 мг-эquiv/100 г (+6,4), ОЛБГ с 74,5 до 79,9 (+5,4) и ОББГ с 51,8 до 57,6 (+5,8). Основной прирост обеспечил Na⁺: в ОКБГ его стало на 5,6, в ОЛБГ — на 9,7,

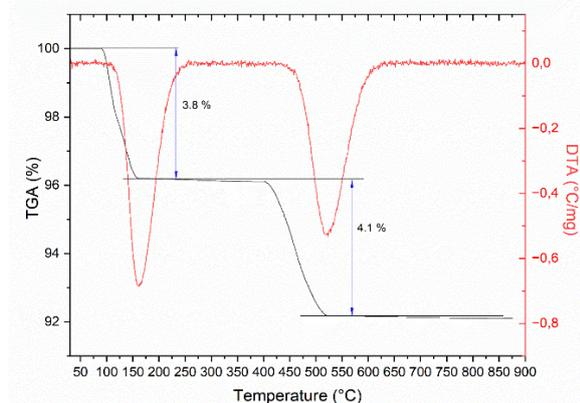
в ОББГ на 3,9 мг-экв/100 г за счёт выноса Ca^{2+} и Mg^{2+} . рН вытяжки повысился на 0,4–0,6, указывая на усиление щёлочности поверхности.

Дополнительная Na-активация (Na_2CO_3) ещё увеличила КОЕ: Na-КБГ до 80,6 (+5,5), Na-ЛБГ до 84,1 (+4,2), Na-ОББГ до 58,1 (+0,5). Содержание Na^+ после модификации достигло 56,6 (+26,8), 65,8 (+17,3) и 44,5 (+37,9) мг-экв/100 г соответственно, при среднем снижении $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ на 15–25 мг-экв/100 г. Конечное рН 8,1–8,5 свидетельствует о завершённой натриевой активации и формировании стабильного щелочного буфера.

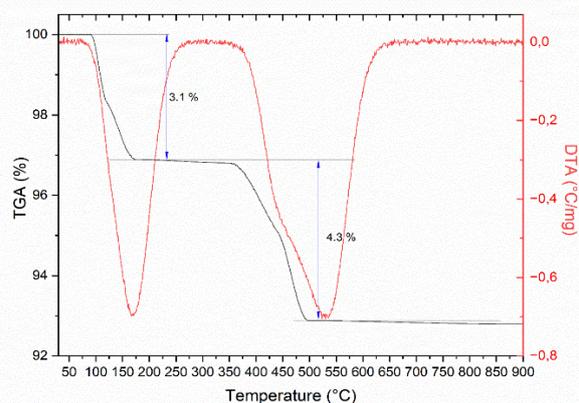
В третьей главе «Сравнительный анализ структурных особенностей и текстурных характеристик природных и Fe-модифицированных глин» представлены результаты по модификации бентонитовых глин.

Эффективность адсорбции Fe^{3+} прямо связана с КОЕ и морфологией глин. Наибольшая КОЕ у ЛБГ (15,98 ммоль(+)/100 г) обеспечила поглощение 5,922 ммоль Fe^{3+} из 6,58 ммоль ($\approx 90\%$). КБГ с умеренной КОЕ адсорбировала 5,330 ммоль ($\approx 81\%$), ограничиваясь более высоким содержанием Ca^{2+} и плотной упаковкой пластин. У ББГ (низкая КОЕ, кальциевый тип) степень внедрения составила 4,540 ммоль ($\approx 69\%$) из-за компактных агрегатов и ограниченного доступа ионов. Нерастрепленные ионы Fe^{3+} , вероятно, остались в надосадочной жидкости или выпадали в аморфные гидроксидные фазы. Для оценки именно ионного обмена, а не координации с —ОН-группами, дополнительно анализировали замещение Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Для установления структурных изменений были проведены термические и микроскопические исследования. После Fe-модификации термограммы всех образцов показали характерные сдвиги, отражающие внедрение Fe^{3+} -гидроксокомплексов. У Fe-КБГ точка начала дегидратации поднялась с $\approx 135^\circ\text{C}$ до $\approx 161^\circ\text{C}$ ($\Delta m \downarrow 5,8 \rightarrow 3,8\%$), а дегидроксилирование сместилось с $\approx 540^\circ\text{C}$ до $\approx 525^\circ\text{C}$ ($\Delta m \uparrow 3,8 \rightarrow 4,1\%$). У Fe-ЛБГ дегидратация переместилась с $\approx 120^\circ\text{C}$ до $\approx 174,5^\circ\text{C}$ ($\Delta m \downarrow 8,3 \rightarrow 3,1\%$), а основное дегидроксилирование – с $\approx 535^\circ\text{C}$ до $\approx 498^\circ\text{C}$ ($\Delta m \approx 4,3\%$). В Fe-ББГ температура первой стадии выросла с $\approx 140^\circ\text{C}$ до $\approx 156^\circ\text{C}$ ($\Delta m \downarrow 5,3 \rightarrow 3,6\%$), а пик дегидроксилирования сместился с $\approx 580^\circ\text{C}$ до $\approx 535^\circ\text{C}$ ($\Delta m \approx 4,0\%$).



1)



2)

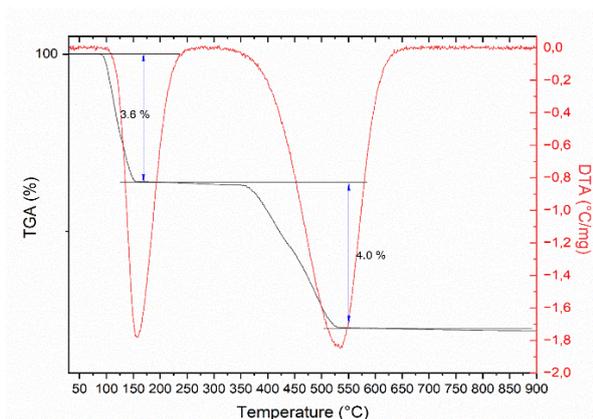
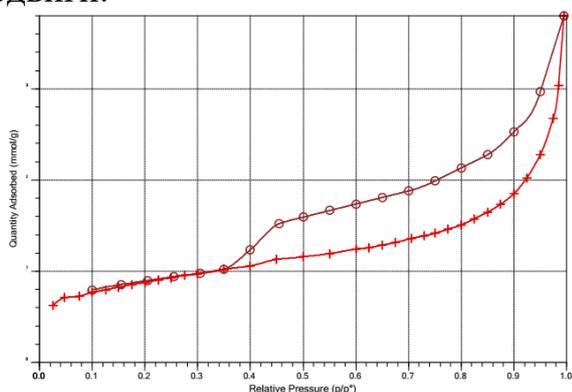


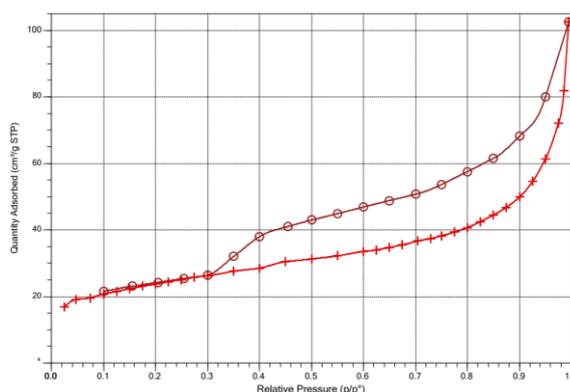
Рис. 4. Термограммы образцов: 1) Fe-КБГ; 2) Fe-ЛБГ; 3) Fe-ББГ.

3)

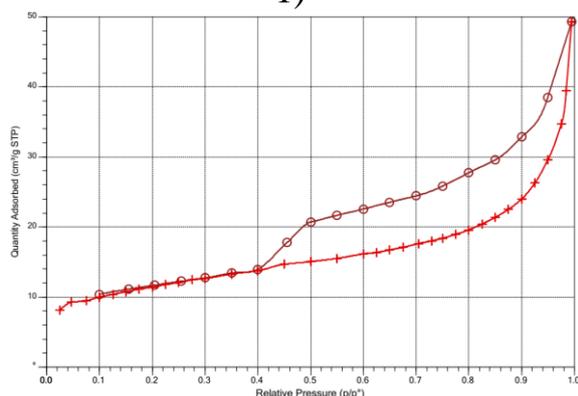
Сдвиг дегидратации вверх на 20–55 °С и сокращение потерь массы свидетельствуют о прочном связывании воды Fe³⁺-группами, а понижение температур дегидроксилирования на 15–40 °С — об ослаблении локальных О–Н связей в алюмосиликатах при замещении железом. Наибольшие изменения в Fe-ЛБГ коррелируют с её дисперсностью и степенью замещения, тогда как Fe-ББГ, сохраняя кальциевый характер, проявила минимальные термические сдвиги.



1)



2)



3)

Рис. 5. Изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах: 1) КБГ; 2) ЛБГ; 3) ББГ.

Все три бентонита показывают изотерму IV типа с петлёй H3, характерной для щелевидных мезопор между пластинками. При $p/p_0 < 0,1$ линейный рост адсорбции отражает формирование монослоя, а резкий подъём на ветви адсорбции при $p/p_0 \approx 0,35-0,45$ соответствует капиллярному конденсату в мезопорах. Петля гистерезиса замыкается при тех же давлениях, что свидетельствует о «задержке» конденсата в поровых щелях. Объём адсорбции у КБГ $\sim 110 \text{ см}^3/\text{г}$ (STP), у ЛБГ 85–90, у ББГ 45–50 $\text{см}^3/\text{г}$, демонстрируя растущую долю примесей от КБГ к ББГ. Точка замыкания

гистерезиса у КБГ ($p/p_0 \approx 0,35$) указывает на поры 3–5 нм, у ЛБГ ($p/p_0 \approx 0,30$) 2–4 нм, а у ББГ ($p/p_0 \approx 0,40$) 4–8 нм. Эти значения отражают различия в дисперсности, пористости и содержании примесей, подтверждая текстурные особенности образцов. На основании данных табл. 5 видно, что ЛБГ обладает наибольшей удельной поверхностью 34,32 м²/г и объёмом микропор $V_1 = 0,0076$ см³/г и мезопор $V_2 = 0,1111$ см³/г. Данные показывают преобладание мелких пор и наиболее развитую поровую структуру среди трёх образцов, что, в свою очередь, обеспечивает высокую адсорбционную способность.

Таблица 5.

Текстурные характеристики природных бентонитов

Образец	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_1, \text{см}^3/\text{г}$	$V_2, \text{см}^3/\text{г}$	Размер пор, Å
КБГ	28,53	0,0063	0,0921	48,03
ЛБГ	34,32	0,0076	0,1111	44,80
ББГ	16,52	0,0037	0,0534	50,47

КБГ демонстрирует средние значения текстурных параметров, удельная поверхность составляет 28,53 м²/г. Такой баланс свидетельствует о заметном, но менее интенсивном, по сравнению с ЛБГ, развитии как микропор, так и мезопор. ББГ характеризуется минимальными текстурными показателями и $S_{уд} = 16,52$ м²/г, $V_1 = 0,0037$ см³/г и $V_2 = 0,0534$ см³/г, что отражает относительно низкую пористость и крупнопористую архитектуру, обусловленную высоким содержанием неминеральных примесей и менее выраженной слоистой структурой.

Таблица 6.

Текстурные характеристики бентонитов

Образец	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_1, \text{см}^3/\text{г}$	$V_2, \text{см}^3/\text{г}$	Размер пор, Å
ОКБГ	46,54	0,0104	0,1507	44,662
ОЛБГ	52,33	0,0117	0,1697	43,469
ОББГ	35,21	0,0079	0,1139	47,927
Fe-КБГ	68,59	0,0153	0,2223	44,757
Fe-ЛБГ	99,52	0,0223	0,3228	42,393
Fe-ББГ	56,74	0,0125	0,1837	44,097

После обогащения и Fe-модификации все образцы показали существенный рост удельной поверхности и поровых объёмов за счёт удаления неминеральных примесей и интеркалирования Fe-гидроксикомплексов.

В четвертой главе «Адсорбционные характеристики природных, обогащенных и Fe-модифицированных образцов по отношению к ионам тяжелых металлов, красителей и нефтепродуктам» приводятся результаты исследования адсорбционных характеристик бентонитов.

Был проведён кинетический анализ адсорбции Cu^{2+} при фиксированной начальной концентрации. Полученные кинетические кривые приведены на рис. 6-8. Кинетика захвата Cu^{2+} тремя природными образцами отражает их КОЕ и пористость. ЛБГ показывает наибольшую скорость и степень адсорбции: концентрация падает с 10 до 7,1 мг/л за 100 мин и достигает равновесия (~6,6 мг/л) к 250 мин. КБГ медленнее (~81 % за 300 мин), а ББГ

ещё медленнее ($\approx 68\%$ за 300 мин), что связано с их более низкой КОЕ и менее развитой пористой структурой.

После обогащения динамика сохраняет ту же иерархию: обогащённая ЛБГ (ОЛБГ) достигает равновесия наиболее быстро ($\sim 5,9$ мг/л за 300 мин), обогащённая КБГ чуть медленнее ($\sim 6,6$ мг/л), а обогащённая ББГ самая медленная ($\sim 7,9$ мг/л). Fe-модификация ускоряет адсорбцию у всех образцов, но относительный порядок остаётся: Fe-ЛБГ устанавливает равновесие быстрее всего ($\approx 5,4$ мг/л к 300 мин), Fe-КБГ чуть медленнее ($\approx 5,75$ мг/л), а Fe-ББГ медленнее всех ($\approx 7,0$ мг/л).

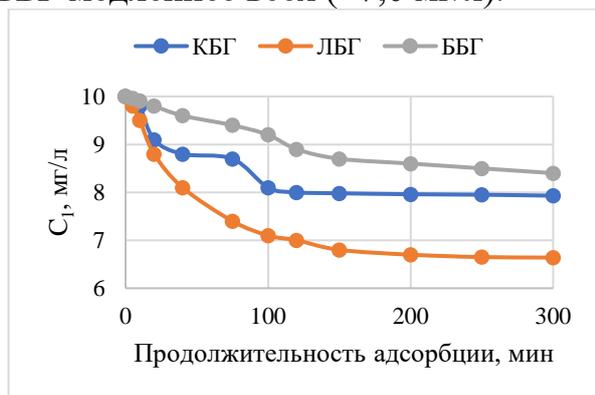


Рис. 6. Кинетика адсорбционного снижения концентрации ионов Cu^{2+} на природных образцах.

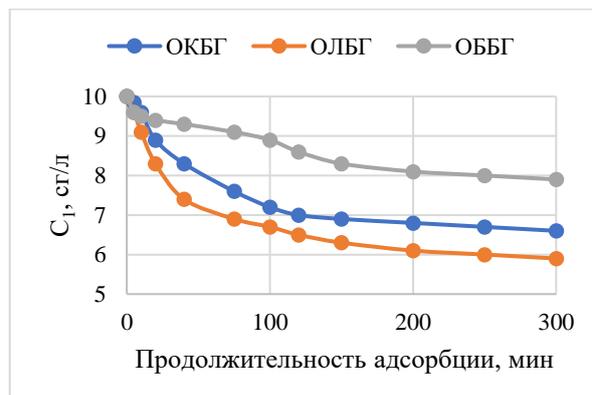


Рис. 7. Кинетика адсорбционного снижения концентрации ионов Cu^{2+} на обогащенных образцах.

Бентонит имеет отрицательно заряженные слои, между которыми обменные катионы (Na^+ , Ca^{2+}) удерживают заряд. В исходном виде Cu^{2+} адсорбируется преимущественно за счёт замещения этих катионов в межслоевых позициях. Переход в натриевую форму и очистка от примесей повышают доступность обменных сайтов: Na-бентонит сорбирует до ≈ 26 мг Cu^{2+} /г против ≈ 12 мг/г у Ca-формы.

Таблица 7.

Значения A_0 (ммоль/г) по адсорбции Cu^{2+}

Образец	КБГ	ЛБГ	ББГ
Исходные	0,0935	0,0732	0,058
Обогащенные	0,1087	0,1171	0,062
Модифицированные	0,1302	0,1380	0,069

Fe-модификация внедряет в структуру глины Fe(III)-оксиды/гидроксиды, образующие на поверхности новые активные центры Fe–ОН. Они обеспечивают поверхностное комплексообразование Cu^{2+} ($\equiv \text{Fe}-\text{O}-\text{Cu}^+$), сопровождающееся обменом H^+ и подкислением раствора. Одновременно межслоевая интеркаляция Fe-поликатионов и последующая термообработка создают “опоры” из наночастиц FeO_x , раздвигающие слои и препятствующие их сближению. Это приводит к многократному росту удельной поверхности (примерно с 20–30 до 77 $\text{m}^2/\text{г}$) и порового объёма (с $\approx 0,05$ до $\approx 0,21$ $\text{cm}^3/\text{г}$), что облегчает диффузию Cu^{2+} и увеличивает число сорбционных позиций.

Адсорбция МГ на исходных бентонитах идёт за счёт ионного обмена на отрицательно заряженных базальных поверхностях: ЛБГ быстрее всех снижает концентрацию МГ за 20 мин до 9,6 мг/л, КБГ и ББГ — до 9,8 и 9,86 мг/л, выходя на плато при 150–300 мин со значениями $\sim 8,2$, 8,6 и 9,1 мг/л

соответственно. Обогащение в натриевую форму раскрывает щелевидные поры и увеличивает число Na^+ -позиций, из-за чего обогащённая ЛБГ за 40 мин снижает содержание МГ до 8,4 мг/л, а к 100 мин достигает 7,9 мг/л (у обогащённых КБГ и ББГ эти уровни составляют $\approx 8,7 \rightarrow 7,8$ и $\approx 9,2 \rightarrow 8,5$ мг/л). Fe-модификация создаёт на поверхностях и в межслоях Fe–ОН-центры, способные к донорно-акцепторному взаимодействию с π -системой красителя, благодаря чему Fe-ЛБГ за 40 мин снижает МГ до 7,8 мг/л и устанавливает равновесие на 5,4 мг/л к 300 мин; Fe-КБГ и Fe-ББГ достигают $\approx 5,75$ и $\approx 7,0$ мг/л.

Таблица 8.

Показатели пористой структур по изотермам адсорбции МГ по уравнению Ленгмюра

Образец	A_0 , ммоль/г	K	$S_{уд}$, м ² /г	ΣV , см ³ /г	R^2
КБГ	0,090	-9,29	56,747	0,09	99,56
ЛБГ	0,064	-14,988	40,413	0,064	99,96
ББГ	0,093	-2,747	58,833	0,093	99,41
ОКБГ	0,091	-8,694	57,064	0,090	99,89
ОЛБГ	0,065	-12,181	41,330	0,065	99,91
ОББГ	0,096	-2,212	60,709	0,096	95,58
Fe-КБГ	0,135	-6,492	85,518	0,135	99,83
Fe-ЛБГ	0,161	-2,426	101,935	0,161	99,88
Fe-ББГ	0,127	-10,552	80,537	0,127	95,94

Параметры изотермы Ленгмюра демонстрируют последовательно возрастающие ёмкость и пористость от природных бентонитов к обогащённым и далее к Fe-модифицированным образцам. Так, максимальная адсорбционная ёмкость ЛБГ увеличивается от 0,064 ммоль/г ($S_{уд} = 40,4$ м²/г, $\Sigma V = 0,064$ см³/г) до 0,161 ммоль/г ($S_{уд} = 101,9$ м²/г, $\Sigma V = 0,161$ см³/г) у Fe-ЛБГ. Аналогичные улучшения наблюдаются у КБГ и ББГ, что подчёркивает роль фракционного обогащения и интеркалирования Fe(III)-гидроксидов в создании новых мезо- и микропор. У обогащённой ЛБГ b (обратная константе K) достигает наибольших значений, указывая на сильное сродство при умеренной ёмкости q_m . После Fe-модификации b уменьшается, что свидетельствует о том, что равновесие смещается в сторону большего числа центров (рост q_m) при чуть более слабом сродстве на единицу концентрации.

Таблица 9.

Показатели пористой структур по изотермам адсорбции МО по уравнению Ленгмюра.

Образец	A_0 , ммоль/г	K	$S_{уд}$, м ² /г	ΣV , см ³ /г	R^2
КБГ	0,076	-1,332	21,043	0,033	82,97
ЛБГ	0,074	-1,908	20,489	0,031	98,04
ОБГ	0,072	-0,749	19,936	0,032	90,12
ОКБГ	0,097	-1,861	26,858	0,038	84,98
ОЛБГ	0,092	-1,918	25,473	0,035	91,73
ОББГ	0,076	-1,53	21,043	0,033	92,81
Fe-КБГ	0,188	-10,28	52,054	0,042	96,87
Fe-ЛБГ	0,192	-13,54	53,168	0,044	98,93
Fe-ББГ	0,156	-5,38	43,199	0,039	97,70

Параметры Ленгмюровской изотермы по адсорбции МО на бентонитах демонстрируют чёткую связь между текстурной структурой и ёмкостью сорбента. В исходных образцах (КБГ, ЛБГ, ББГ) удельная поверхность $S_{уд}$ составляет всего 19–21 м²/г, а общий объём пор ΣV — 0,031–0,033 см³/г. Константа сродства b (через обратный знак $K = -0,75\dots-1,91$) указывает на умеренную силу взаимодействия между МО и чистой глиной.

Обогащение приводит к росту $S_{уд}$ до 25–27 м²/г и ΣV до 0,035–0,038 см³/г. Увеличение числа щелевидных пор и раскрытие межслоевых пространств обогащённых образцов повышают доступность адсорбционных сайтов, однако сродство ($K \approx 1,53-1,92$) остаётся на сопоставимом уровне, поскольку химическая природа центров не меняется. Наиболее значимые изменения наблюдаются после Fe-модификации. $S_{уд}$ удваивается (43–53 м²/г), ΣV возрастает до 0,042–0,044 см³/г, а A_0 достигает 0,156–0,192 ммоль/г. Появление на поверхности и в межслои в виде оксидов железа новых Fe–ОН групп формирует высокоактивные центры с сильным сродством к метиленовому оранжевому ($K=5,38-13,54$), что подтверждает синергетический эффект ионного обмена и комплексообразования.

Следующем этапе рассмотрены результаты исследования по адсорбционной очистке реальных сточных вод нефтеперерабатывающих установок. Были исследованы составы 3-различных сточных вод ООО «Ферганский нефтеперерабатывающий завод», результаты которых приведены в табл. 10.

Таблица 10.

Состав и характеристики сточных вод

Характеристики	№1	№2	№3
рН	6,7	7,2	8,0
БПК ₅ , мг/л	174	25	138
ХПК, мг/л	450	1156	352
Взвешенные вещества, мг/л	152	21	63
Растворённые вещества, мг/л	42	78	2100
Общий органический углерод, мг/л	119	51	82,5
N аммонийный, мг/л	8,2	17,5	5,6
Фенолы, мг/л	-	257	7,65
Сульфиды, мг/л	2,2	10,8	5,3
Нефть и масла, мг/л	870	217	147,5

Для оценки сорбционной эффективности Fe-ЛБГ в статическом режиме сточные воды обрабатывали при дозе 3 г/л и выдерживали контакт в течение 8 часов при комнатной температуре. Данные об общем процентном снижении каждой из этих характеристик представлены в табл. 11.

Таблица 11.

Состав и характеристики очищенных сточных вод

Характеристики	№1	№2	№3
рН	6,9	7,3	7,4
БПК, мг/л	12,5	9,6	13,2
ХПК, мг/л	52,2	48,5	28,5
Общий органический углерод, мг/л	3,2	1,9	1,5
N аммонийный, мг/л	7,9	11,2	4,8
Фенолы, мг/л	-	6,3	0,82
Сульфиды, мг/л	<1	<1	<1
Нефть и масла, мг/л	56	1,8	0,7

После восьмичасовой адсорбции на Fe-ЛБГ (3 г/л) биохимическое потребление кислорода (БПК₅) осталось на уровне 9–13 мг/л, что уже соответствует требованиям регламентов для окончательных стоков. Химическое потребление кислорода в образцах № 1; №2 и № 3 упало до 52,2; 48,5 и 28,5 мг/л соответственно.

Концентрации общего органического углерода после очистки не превышают 3,2 мг/л, аммонийного азота 7,9–11,2 мг/л, а фенолов и сульфидов фактически не обнаружено (< 1 мг/л). Наиболее показательным является удаление нефтепродуктов: в образце № 1 они снижаются до 56 мг/л, а в № 2 и № 3 до 1,8 и 0,7 мг/л соответственно, что подтверждает высокую эффективность Fe-ЛБГ в захвате масляных фракций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что тонкодисперсная фракция ЛБГ содержит наибольшее количество щелочных оксидов ($\text{Na}_2\text{O} = 3,42\%$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO} \approx 3,2$) и обладает базальным расстоянием $d_{001} = 1,84$ нм, а КБГ характеризуется Са-формой смектита ($d_{001} = 1,43$ нм) и повышенным содержанием $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 6,12\%$, а ББГ – самой высокой долей $\text{SiO}_2 = 63,45\%$ и $\text{CaO} = 3,45\%$ при $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO} \approx 0,48$, что обуславливает его минимальную катионообменную ёмкость и повышенную термостабильность.

2. Установлено, что обогащение повышает суммарную катионообменную ёмкость бентонитов за счёт удаления крупных примесей и концентрирования монтмориллонита: Σ катион у КБГ растёт с 68,7 до 75,1 мг-экв/100 г, у ЛБГ – с 74,5 до 79,9 мг-экв/100 г, у ББГ – с 51,8 до 57,6 мг-экв/100 г. При этом доля Na^+ в обменном комплексе увеличивается на 5,6; 9,7 и 3,9 мг-экв/100 г соответственно. Последующая натрий-модификация карбонатом натрия приводит к практически полному вытеснению Ca^{2+} и Mg^{2+} : Σ катион достигает 80,6 мг-экв/100 г у Na-КБГ, 84,1 у Na-ЛБГ и 58,1 у Na-ББГ, а содержание Na^+ возрастает до 56,6; 65,8 и 44,5 мг-экв/100 г.

3. Установлено, что при заданном массовом соотношении глина: FeSO_4 (20:1) и условиях диспергирования (2 ч при 300 об/мин, pH 6,5–7,0) степень внедрения Fe^{3+} в обогащённые бентониты составила 90 % для ЛБГ (5,92 из 6,58 ммоль на 20 г), 81 % для КБГ (5,33 ммоль) и 69 % для ББГ (4,54 ммоль), что подтверждает преимущественно ионно-обменный механизм модификации.

4. Установлено, что у КБГ обогащение приводит к росту удельной поверхности с 28,53 до 46,54 м²/г, объёма микропор с 0,0063 до 0,0104 см³/г и мезопор с 0,0921 до 0,1507 см³/г, при среднем размере пор порядка 48 Å. После Fe-модификации эти показатели дополнительно возрастают до 68,59 м²/г, 0,0153 и 0,2223 см³/г соответственно, что отражает расширение межслоевого пространства за счёт внедрения гидроксополиоксокатионов железа и формирование новых узких щелевидных каналов. При обогащении ЛБГ и ББГ $S_{\text{уд}}$ повышается до 52,33 и 35,21 м²/г, а V_1 до 0,0117 и 0,0079 см³/г, соответственно, а последующая Fe-модификация дополнительно увеличивает эти параметры до 99,52 м²/г и 0,0223/0,0125 см³/г.

5. Установлено, что при адсорбции МГ на исходных бентонитах кинетика определяется ионным обменом, а у обогащённых форм раскрытие щелевидных пор и рост числа Na^+ -позиций приводят к снижению C_1 у ОЛБГ до 8,4 мг/л за 40 мин и до 7,9 мг/л за 100 мин (против 9,4–8,8 у ЛБГ), а у ОКБГ и ОББГ к плато $\approx 7,8$ и 8,5 мг/л соответственно. Fe-модификация, реализуемая через донорно-акцепторное комплексообразование на Fe–ОН-группах, обеспечивает за 40 мин снижение C_1 у Fe-ЛБГ до 7,8 мг/л (на 30 % лучше, чем у ОЛБГ), а у Fe-КБГ и Fe-ББГ до $\approx 5,75$ и $\approx 7,0$ мг/л соответственно, что чётко коррелирует с их исходной катионообменной ёмкостью и степенью внедрения Fe^{3+} .

6. Установлено, что исходные бентониты формируют S-образные изотермы адсорбции МО: у КБГ монослой достигается при $C_1 \approx 1,7$ мг/л ($a \approx 1,3$ мг/г) с последующим подъёмом до $a \approx 4,8$ мг/г при $C_1 \approx 15$ мг/л; у ЛБГ плато ($\approx 4,5$ мг/г) устанавливается при $C_1 \approx 10,6$ –15,5 мг/л; у ББГ максимальное $a \approx 3,6$ мг/г формируется лишь при $C_1 \approx 16,4$ мг/л. Обогащение, особенно Fe-

модификация повышает подъём и смещает насыщение влево (Fe-ЛБГ при $C_1 < 10$ мг/л; Fe-КБГ при $C_1 \approx 11-12$ мг/л; Fe-ББГ при $C_1 \approx 12-14$ мг/л) за счёт синергии ионного обмена и хемосорбции на Fe–ОН-группах.

7. Установлено, что сточные воды от ООО «Ферганский НПЗ» существенно различаются характеру загрязнений. Образец № 1 при pH 6,7 содержит высокое содержание нефти и масел (870 мг/л) при ХПК = 450 мг/л и БПК₅ = 174 мг/л; образец № 2 (pH 7,2) характеризуется БПК₅ = 25 мг/л и ХПК = 1156 мг/л и фенолов 257 мг/л; образец № 3 (pH 8,0) занимает промежуточное положение БПК₅ = 138 мг/л, ХПК = 352 мг/л. Установлено, что при восьмичасовой адсорбции сточных вод нефть и масла на Fe-ЛБГ (3 г/л) снижаются с 870 до 56 мг/л в образце № 1, с 217 до 1,8 мг/л в № 2 и с 147,5 до 0,7 мг/л в № 3, что сопровождается снижением ХПК до 52,2–28,5 мг/л.

**SCIENTIFIC COUNCIL FOR THE AWARDING OF A SCIENTIFIC
DEGREE DSc.03/29.08.2023.K/T.66.02 NAMANGAN STATE TECHNICAL
UNIVERSITY**

NAMANGAN STATE TECHNICAL UNIVERSITY

ISMADIYOROV AKMALJON

**"STRUCTURAL FEATURES OF BENTONITES FROM VARIOUS
DEPOSITS AND THE EFFECT OF MODIFICATION ON THEIR
ADSORPTION PROPERTIES"**

02.00.11 – Colloid and membrane chemistry

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

Namangan-2025

The topic of the Doctor of Philosophy (PhD) dissertation is registered under number B2025.2.PhD/K1008 with the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan.

The dissertation was completed at the Namangan State Technical University

The abstract of the dissertation, available in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) has been posted on the website of the Scientific Council (www.namdtu.uz) as well as on the educational information portal "ZiyoNet" (www.ziyo.net).

Research supervisor:

Arislanov Akmaljon

Doctor of Philosophy in Technical Sciences,
Associate Professor

Official opponents:

Abdurakhmanov Eldor

Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor

Seytnazarova Oksana

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Leading organization:

Fergana State Technical University

The defense of the dissertation will take place on November «8» 2025 at 10⁰⁰ AM at the meeting of Scientific Council DSc.03/29.08.2023.K/T.66.02, at the Namangan State Technical University and Research Center. The event will be held at the following address: Kosonsoy Street 7, Namangan District, 160115, Namangan. Contact phone: (+99 869) 234-14-85, fax: (+99 869) 234-14-85, e-mail: info@namdtu.uz.

The dissertation has been registered at the Information Resource Center of the Namangan State Technical University (registration number № 73). (Address: Kosonsoy Street 7, 160115, Namangan) Tel.: (+99869) 234-14-85; fax: (+99869) 234-14-85)

The abstract of the dissertation was distributed on October “24”, 2025
(Protocol № 14 registered on “24” October 2025)

O.K. Ergashev

Chairman of the Scientific Council
awarding the scientific degree,
Doctor of Chemical Sciences, Prof.

O.T. Mallabayev

Scientific Secretary of the Scientific Council
awarding the scientific degree, Doctor of Philosophy
in Chemical Sciences, Associate Prof.

D.Sh. Sherkuziev

Chairman of the Scientific Seminar
at the Scientific Council awarding the scientific degree,
Doctor of Technical Sciences, Prof.

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the study is to determine the structural characteristics of bentonites from various deposits and to assess the effect of their modification on adsorption properties.

The objects of study are bentonite clays from the Logon, Kattakurgan, and Beshtyube deposits, as well as the materials obtained from them through fractional enrichment, alkaline (Na_2CO_3) and iron-containing (FeSO_4) modification.

The scientific novelty of the research is as follows:

It was determined that fractional enrichment increases the cation exchange capacity (CEC) of KBC from 68.7 to 75.1 mg-eq/100 g, LBC from 74.5 to 79.9 mg-eq/100 g, and BBC from 51.8 to 57.6 mg-eq/100 g, which is due to the selective removal of quartz–feldspar impurities and concentration of highly active montmorillonite phase;

It was found that enrichment of KBC increases the specific surface area (S_s) from 28.53 to 46.54 m^2/g , the micropore volume from 0.0063 to 0.0104 cm^3/g , and the mesopore volume from 0.0921 to 0.1507 cm^3/g ; subsequent Fe-modification further raises these values to 68.59 m^2/g , 0.0153 cm^3/g , and 0.2223 cm^3/g , respectively, which is attributed to the incorporation of iron hydroxo-polyoxocations and the formation of new narrow slit-like channels;

It was established that enrichment of LBC increases S_s from 34.32 to 52.33 m^2/g , micropore volume from 0.0076 to 0.0117 cm^3/g , and mesopore volume from 0.1111 to 0.1697 cm^3/g , while the average pore diameter decreases from 44.80 to 43.47 Å. Subsequent Fe-modification further increases these parameters to 99.52 m^2/g , 0.0223 cm^3/g , and 0.3228 cm^3/g with an average pore diameter of around 42.4 Å, which is associated with maximal layer exfoliation and formation of additional pores through incorporation of Fe–OH hydroxo-complexes;

It was shown that adsorption of methylene blue (MB) on raw bentonites is governed exclusively by ion exchange (C_1 in LBC decreases to 9.6 mg/L within 20 minutes and reaches ~8.2 mg/L by 300 minutes); enrichment increases the number of Na^+ positions, while Fe-modification promotes donor–acceptor complexation on Fe–OH groups, resulting in C_1 reduction to 7.8 mg/L in 40 minutes and 5.4 mg/L by 300 minutes, which corresponds to the degree of Fe^{3+} incorporation;

It was proven that in Fe-modified LBC, maximum adsorption occurs at $C_1 < 10$ mg/L, while in the raw and enriched forms, saturation is reached at concentrations exceeding 10–15 mg/L. This is due to Fe-modification of bentonites via formation of donor–acceptor Fe–OH centers in synergy with ion exchange, which shifts the S-shaped isotherms of methyl orange (MO) to the left and increases the saturation level.

Implementation of the research results. Based on the scientific results obtained on the development of bentonite-based adsorbents:

Fe-modified bentonites for efficient removal of oil, grease, and total organic carbon have been included in the “List of Promising Developments for Implementation in 2026–2030” for practical application at LLC "Fergana Oil Refinery" (Certificate of LLC "Fergana Oil Refinery" No. 15/78 dated June 20, 2025). As a result, due to the reduction of oil and grease concentration from 870 to

56 mg/L (> 93%) in sample No. 1, from 217 to 1.8 mg/L (> 99%) in No. 2, and from 147.5 to 0.7 mg/L (> 99%) in No. 3, while the total organic carbon drops to 3.2–1.5 mg/L at a Fe-LBC dosage of 3 g/L, the possibility arises for reusing the treated water for technical purposes;

The technology of enrichment and Na-modification of bentonite, as well as its application method for wastewater treatment from heavy metals, has also been included in the “List of Promising Developments for Implementation in 2026–2030” for application at LLC "Fergana Oil Refinery" (Certificate of LLC "Fergana Oil Refinery" No. 15/78 dated June 20, 2025). As a result, a single treatment with Na-LBC makes it possible to reduce concentrations of Cd and Cr ions below detection limits (< 0.005 mg/L), and Mn, Fe, Zn, Cu, and Ni to 0.01; 0.1; 0.12; 0.01 and 0.06 mg/L respectively, achieving 98–99% removal efficiency

The structure and scope of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references, and appendices. The total volume of the dissertation is 141 pages.

E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Toqtabayev E., Ismadiyurov A.U., Masharipova Z.R. Abdikamalova A.B. Determination of The cation exchange capacity of some natural clays of Uzbekistan// Science and Education in Karakalpakstan 2025 №3/1 ISSN 2181-9203. Pages 36-39. (02.00.00. №16).
2. Ismadiyurov A.U., Urinboeva M.H., Masharipova Z.R. Abdikamalova A.B., Arislanov A.S. Сравнительный анализ адсорбции ионов меди на природных, обогащённых и железомодифицированных бентонитах// «Universum» №8(134) 2025г (02.00.00. №2).
3. Ismadiyurov A.U., Urinboeva M.H., Masharipova Z.R. Abdikamalova A.B., Arislanov A.S. Применение модифицированных бентонитов для очистки сточных вод// Научный вестник. Кокандский государственный университет. №7 2025 г. Стр.42-49 (02.00.00. №90).
4. Исмадиёров А.У., Уринбоева М.Х., Абдикамалова А.Б., Арисланов А.С., Эсонкулова Н.М. Способы модифицирования глин для создания адсорбционных и других материалов// Научный вестник. Кокандский государственный университет. №7 2025г. Стр.208-212 (02.00.00. №90).
5. Ismadiyurov A.U., Urinboeva M.H., Abdikamalova A.B., Arislanov A.S. Investigation of the structure and composition of natural, enriched, and Na-modified clays// International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol. 12, Issue 7, 2025. Pages 23605-23607 (05.00.00. №8).
6. Ismadiyurov A.U., Urinboeva M.H., Abdikamalova A.B., Arislanov A.S. Исследование адсорбционной очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты// Научный вестник Наманганского государственного университета. 2025 г №6. С.127-132 (02.00.00. №18).

(II часть; part II)

7. Farhod F.Hoshomov, Marifat H.Urinboyeva, Akmaljon U.Ismadiyurov.// Synthesis of biodegradable adsorbents based on cellulose and vinyl products, study of colloid-chemical properties. «Ta'lim, fan va ishlab chiqarishning dolzarb muammolari» mavzusidagi respublika ilmiy – amaliy konferensiya materiallari to'plami. 2023 yil 7-8 noyabr, 67-bet
8. A.Arislanov., A.Ismadiyurov., M.Urinboeva. Aluminosilikatlarni adsorbentlarga qayta ishlashning fizik-kimyoviy asoslari.// «Экономика и социум» №4(119)-2024г.
9. А.Арисланов., А.Исмадиёров., М.Уринбоева. Алюмосиликаты и их применение в народном хозяйстве.// «Экономика и социум» №4(119)-2024г.

10. A. Arislanov., A. Ismadiyorov., M. Urinboeva. Physico-chemical basis of processing aluminosilicates into adsorbents.// Neft-gaz va kimyo sanoatining barqaror rivojlanishi hamda ekologik xavfsizligida kolloid kimyoning o'рни. 1-xalqaro ilmiy-texnikaviy anjuman. 10-11 oktyabr, 2024 yil, 468-bet.
11. A. Ismadiyorov., M. Urinboeva. The role of aluminosilicates in the food industry// Neft-gaz va kimyo sanoatining barqaror rivojlanishi hamda ekologik xavfsizligida kolloid kimyoning o'рни. 1-xalqaro ilmiy-texnikaviy anjuman. 10-11 oktyabr, 2024 yil, 326-bet.
12. A. Ismadiyorov., M. Urinboeva. Aluminosilicates and the possibility of their use as adsorbents // “Kimyo, organik moddalar va neftgaz sanoati sohalaridagi dolzarb muammolar va innovatsion yechimlar” mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy anjuman. 14-15-noyabr 2024 yil, 491-bet
13. Toqtabayev E., Ismadiyorov A.U., Masharipova Z.R. Abdikamalova A.B. Quantitative Assessment Of Cation Exchange Capacity In Selected Natural Clays From Uzbekistan// Neft-gaz va kimyo sanoatining barqaror rivojlanishi hamda ekologik xavfsizligida kolloid kimyoning o'рни. 1-xalqaro ilmiy-texnikaviy anjuman. 10-11 oktyabr, 2024 yil, 159-bet.
14. А.У.Исмадиёров, М.Х.Уринбоева, А.Б.Абдикамалова, З.Р.Машарипова, А.С.Арисланов. Способы адсорбционной очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты//Kimyo fanining muammolari, sanoat sohalariga tatbiqi va yashil texnologiyalar mavzusidagi xalqaro anjuman. 18-19 aprel 2025 yil, 2114-bet.
15. А.У.Исмадиёров, М.Х.Уринбоева, А.Б.Абдикамалова, А.С.Арисланов. Методы модифицирования глин для создания адсорбентов // Kimyo fanining muammolari, sanoat sohalariga tatbiqi va yashil texnologiyalar mavzusidagi xalqaro anjuman. 18-19 aprel 2025 yil, 2117-bet.

Avtoreferat «Namangan muhandislik-texnologiya instituti ilmiy-texnika jurnali»
tahriridan o‘tkazildi va o‘zbek, rus, ingliz tillaridagi matnlari mosligi tekshirildi
(«23» oktyabr 2025 y.).

Bosishga ruxsat etildi: «24» oktyabr 2025 y.
Bichim 60x84 1/16, “Times New Roman”
Garniturada raqamli bosma usulida bosildi.
Shartli bosma tabog‘i: 3. Adadi: 70. Buyurtma № 41/10
NamDTU bosmaxonasida chop etilgan.
Namangan shahri, Kosonsoy ko‘chasi, 7-uy.