

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

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ИБАДУЛЛАЕВА САИДА МАХМУДЖАНОВНА

**TiO₂-ИНТЕРКАЛИРЛАНГАН СИСТЕМАЛАР ЯРАТИШ ВА
УЛАРНИНГ КОЛЛОИД-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИНИ ЎРГАНИШ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

**ТЕХНИКА ФАҲЛАРИ ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2025

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)

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

Ибадуллаева Саида Махмуджановна

TiO₂-интеркалирланган системалар яратиш ва уларнинг коллоид-кимёвий хоссаларини ўрганиш..... 3

Ибадуллаева Саида Махмуджановна

Создание TiO₂-интеркалированных систем и исследование их коллоидно-химических характеристик..... 21

Ibadullaeva Saida Maxmudjanovna

Creation of TiO₂-intercalated systems and investigation of their colloid-chemical properties 39

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 43

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

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ИБАДУЛЛАЕВА САИДА МАХМУДЖАНОВНА

**TiO₂-ИНТЕРКАЛИРЛАНГАН СИСТЕМАЛАР ЯРАТИШ ВА
УЛАРНИНГ КОЛЛОИД-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИНИ ЎРГАНИШ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

**ТЕХНИКА ФАҢЛАРИ ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2025

Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертациясининг мавзуси Олий таълим, фан ва инновациялар Вазирлиги хузуридаги Олий Аттестация Комиссиясида В2024.4.PhD/T5190 рақам билан рўйхатга олинган

Диссертация Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

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

Илмий раҳбар:

Абдикамалова Азиза Бахтияровна
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Якубов Йўлдош Юсупбоевич
кимё фанлари доктори, профессор,

Усманов Расул Муратбаевич
техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD), доцент

Етакчи ташкилот:

Наманган муҳандислик-технология институти

Диссертация химояси Умумий ва ноорганик кимё институти хузуридаги илмий даражалар берувчи PhD.02.30.12.2019.К/Т.35.01 рақамли Илмий кенгашнинг «14» март 2025 йил соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru.

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (1-рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60); факс: (+99871) 262-79-90).

Диссертация автореферати 2025 йил «28» февраль куни тарқатилди.
(2025 йил «28» февралдаги № 1- реестр баённомаси)



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

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

И.Д.Эшметов
Илмий даража берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, т.ф.д., проф.

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертация аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Бутун дунёда табиий ва оқова сувларнинг бўёқлар, феноллар ва бошқа барқарор органик ифлослантирувчи моддалар билан ифлосланиши жиддий экологик муаммо бўлиб қолмоқда. Тозалашнинг анъанавий усуллари бу бирикмалардан тўлиқ тозалашда етарли даражада самарали эмас, бу эса уларнинг атроф-муҳитда тўпланишига ва сув ресурсларига салбий таъсир кўрсатишига олиб келади. Шу боис, TiO_2 -интеркаляцияланган тизимлар каби янги адсорбцион материалларни яратишга эътибор қаратилмоқда. Ушбу материаллар яхшиланган коллоид-кимёвий хусусиятларга эга бўлиб, ифлослантирувчиларни адсорбция қилиш ва каталитик оксидлаш жараёнларида юқори самарадорликни таъминлайди.

Бугунги кунда жаҳонда металл полиоксокатионлари ва бентонит асосида истиқболли юқори ғовакли материаллар яратиш бўйича тадқиқотлар фаол олиб борилмоқда. Шу муносабат билан, қуйидаги илмий ечимларни асослашга, жумладан: монтмориллонитнинг мақсадли интеркаляциясининг физик-кимёвий асосларини ишлаб чиқиш, олинган адсорбентлар ва катализаторларнинг синтез усуллари, таркиби ва текстуравий хусусиятлари ўртасидаги боғлиқликларни аниқлаш, уларнинг табиий ва саноат оқова сувларини тозалаш шароитларини ўрганиш, ғовакли материалларни олишнинг янги технологияларини ишлаб чиқиш ва синовдан ўтказишга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Республикада янги материаллар, шу жумладан бентонит асосида адсорбцион материаллар олиш бўйича бир қатор илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Янги Ўзбекистонни ривожлантириш стратегиясининг учинчи йўналишида «Миллий иқтисодиёт барқарорлигини таъминлаш ва ялпи ички маҳсулотда саноат улушини оширишга қаратилган саноат сиёсатини давом эттириб, саноат маҳсулотларини ишлаб чиқариш ҳажмини 1,4 бараварга ошириш»¹ йўналиши бўйича вазифалар белгилаб берилган. Бу жиҳатдан замонавий юқори самарали адсорбцион реагентларни яратиш, уларнинг хусусиятлари, ишлаб чиқариш шарт-шароитлари ва таркиби ўртасидаги боғлиқликни ўрганиш бўйича илмий тадқиқотлар муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармонлари, 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида»ги, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28-январдаги ПФ-60-сон «2022 - 2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида » ги Фармони

амалга оширишга мазкур диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

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

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёда металл полиоксокатионлари билан интеркаляциялаш орқали қатламли материалларнинг тузилма хусусиятларини яхшилашга қаратилган тадқиқотлар, жумладан, адсорбентлар ва каталитик фаол моддалар яратиш бўйича Kloorprogge J.T., Ramirez J.H., Carriazo J., Tomul F., Zhou J., Chen Q., Pinnavaia T.J., Конькова Т.В., Ханхасаева С.Ц., Бутман М.Ф., Брызгалова Л.В., Дашинамжилова Э.Ц., Бадмаева С.В. ва бошқаларнинг ишлари мавжуд.

Мамлакатимизда К.С. Ахмедов раҳбарлигида модификацияланган қатламли тизимлар асосида самарали адсорбентлар олиш бўйича илмий мактаб ташкил этилган бўлиб, унинг вакиллари: Хамраев С.С., Агзамхўжаев А.А., Нарметова Г.Р., Мўминов С.З., Ахмедов У.К., Абдурахимов С.А., Юсупов Ф.М., Акбаров Х.И., Эшметов И.Д., Салиханова Д.С. ва бошқалар унинг ривожланишига катта ҳисса қўшдилар.

Тадқиқот бентонитларни турли интеркаляцияловчи агентлар ёрдамида модификация қилиш, титан полиоксокатионларини синтез қилиш ва уларни монтмориллонит қатламлари орасига жойлаштиришни ўз ичига олади. Натижада, мазкур тизимларнинг адсорбцион ва каталитик хусусиятлари, жумладан органик ифлослантурувчиларни оксидлаш жараёнларидаги самарадорлиги ўрганилди. Юқори солиштира сирт юзага эга ғовакли адсорбентларни мақсадли синтез қилиш ва интеркаляцияланган бентонитларни саноат миқёсида ишлаб чиқаришга оид баъзи ечимсиз масалалар мавжуд бўлиб қолмоқда.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасининг илмий-тадқиқот режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот режаларига мувофиқ «Нефт, нефт-газ казиб чиқариш саноати чиқинди сувларини тозалаш учун адсорбентлар ва реагентлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш, шунингдек, кўчма тупроқ-қумли дисперсияларда мустаҳкам структура ҳосил қилувчи реагентлар таркибини яратиш» мавзусидаги давлат дастури доирасида амалга оширилган.

Тадқиқотнинг мақсади TiO_2 -интеркаляция қилинган тизимларни яратиш ва уларнинг коллоид-кимёвий ҳамда адсорбцион хусусиятларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

Лоғон бентонитининг (ЛГ) таркиби, тузилиши ва текстуравий хусусиятларини ўрганиш;

TiO₂-пилларланган бентонитни синтез қилиш, Ti⁴⁺ полиоксокаатионларини синтез қилиш ва уларни интеркаляция қилиш шарт-шароитларининг ЛГ тузилишига таъсирини ўрганиш;

асосий бентонит ва унинг интеркаляция қилинган шаклларида азотнинг адсорбция-десорбция жараёнларини ўрганиш, текстуравий хусусиятларидаги фарқларни аниқлаш;

Ti/бентонит нисбати билан фарқланувчи пилларларда катионли (МК) ва анионли (КК) адсорбция жараёнларини ўрганиш;

бўёқларнинг каталитик оксидланиш жараёнларини тадқиқ қилиш;

TiO₂-пилларланган бентонитларни олиш технологиясини ишлаб чиқиш ва уларнинг самарадорлигини баҳолаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида Лоғон кони монтмориллонит гили ва у асосидаги пилларланган бентонитлар (TiO₂ЛГ550-3, TiO₂ЛГ550-5, TiO₂ЛГ550-10, бу ерда Ti/бентонит массавий нисбати 3, 5 ва 10) олинган.

Тадқиқотнинг предмети Ti⁴⁺ полиоксокаатионларини бентонитнинг қатламлараро фазосига интеркаляция қилиш усуллари, шунингдек, уларнинг коллоид-кимёвий ва адсорбцион хусусиятлари ҳамда турли адсорбатлар билан ўзаро таъсир механизмлари ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишини бажаришда Лоғон гили асосидаги адсорбентлар ва каталитик фаол материалларнинг физик-кимёвий (рентгенофлуоресцент, термик ва электрон-микроскопик, спектрал таҳлиллар) ҳамда коллоид-кимёвий (адсорбция, кондуктометрия) хусусиятларини аниқлаш учун замонавий ва анъанавий усуллар кенг қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

тетрабутилтитанат ёки юқори дисперсияли TiO₂ дан фойдаланиш билан фарқ қиладиган Ti⁴⁺ полиоксокаатионлари ва Лоғон бентонити асосида интеркалирланган тизимларни олиш усуллари ишлаб чиқилган бўлиб, бу бентонитнинг қатламлараро бўшлиқларида пилларларнинг кичик, бир текис тақсимланган агрегатлар кўринишида жойлашишига ёрдам бериши аниқланган;

Ti/бентонит = 5 ммоль/г нисбати ва 80-90°C интеркалирланиш ҳароратида 15,3° да дифракция чўққиларининг юқори интенсивлиги кузатилиб, бу титан оксидининг гил қатламлараро бўшлиқларига максимал интеркалирланиши билан боғлиқлиги исботланган;

бентонитга интеркалирланган TiO₂ миқдорининг ортиши билан тизимнинг рН даражаси пасайиб, бу интеркалирланган тизимларнинг бошланғич материалга нисбатан юқори кислоталигини кўрсатиши ва TiO₂ЛГ550-3 намунаси учун ТНЗ рН 5,0-5,5, TiO₂ЛГ550-5 учун эса 4,7-5,0 оралиғида эканлиги аниқланган;

TiO₂ЛГ550-5 нинг МГ ва КҚ учун адсорбция қобиляти 224,1 ва 196,2 мг/г гача бўлиб, бу катион ва анион бўёқларни юқатишда интеркалирланган тизимларнинг самарадорлигини асосланган;

TiO₂-интеркалирланган бентонитлар ва водород пероксид иштирокида КҚнинг каталитик парчаланиши бироз тезроқ бўлиб, 40 дақиқада 94%

деструкцияга эришса, МГ учун бу кўрсаткич 45 дақиқада 91% ни ташкил этиши, бу TiO_2 интеркалирланиши анион фаол марказларнинг ортиши билан боғлиқлиги аниқланган;

TiO_2 -пиллар бентонитларини ишлаб чиқариш технологияси ишлаб чиқилган ва маҳсулот таннархи 38702,82 минг сўм/тоннани ташкил этиши, бу импорт қилинган аналоглар нархидан деярли уч баравар орзанлиги (тахминан 120 минг сўм/кг) аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Ti^{4+} полиоксокатионлари ва Лоғон бентонити асосида бўёқлар ва бошқа органик моддалардан оқова сувларни тозалаш жараёни учун адсорбентлар ва катализаторларни олиш усули ишлаб чиқилган;

юқори адсорбцион ва каталитик хусусиятларга эга TiO_2 -бентонитни ишлаб чиқаришнинг технологик схемаси яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Илмий тадқиқотлар замонавий физик-кимёвий (РФА, УФ-, ИҚ-спектроскопия, электрон микроскопия, термик таҳлил) ва коллоид-кимёвий (калориметрия, кондуктометрия, адсорбция) усуллардан фойдаланган ҳолда олиб борилди. Тажриба синовлари лаборатория шароитида ва тўқимачилик саноати ҳамда Қорақалпоғистон Республикаси Экология, атроф-муҳитни муҳофаза қилиш ва иқлим ўзгариши вазирлигининг ишлаб чиқариш шароитида ўтказилди.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти маҳаллий бентонит асосида юқори даражада ривожланган наноғовакли тузилмага эга интеркалирланган тизимларни мақсадли синтез қилиш методологиясини ишлаб чиқиш, адсорбент-адсорбат ўзаро таъсир механизми ва қонуниятларини аниқлаш, ғовакли тузилишнинг органик моддаларни оксидловчи деструкция реакцияларида катализаторларнинг фаоллиги ва барқарорлиги билан ўзаро боғлиқлигини ўрнатиш билан билан асосланган бўлиб, бу эса адсорбентлар ва каталитик фаол моддаларни мақсадли равишда яратиш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти сув муҳитида бўёқларга нисбатан юқори адсорбцион хусусиятларга эга бўлган маҳаллий хом ашё ресурслари асосида пиллар материалларни олиш технологиясини ишлаб чиқишда, шунингдек, кимё ва кимёвий технология соҳасида магистрлар ва бакалаврларни тайёрлаш учун ўқув жараёнида қўлланишда хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий этилиши. Тадқиқот жараёнида Лоғон бентонити қатламлараро фазосига полиоксокатионларни интеркаляция қилиш усулларини ўрганишдан олинган илмий натижалар асосида:

TiO_2 -интеркалирланган бентонитлар олиш технологияси «Story city» МЧЖнинг «2025-2030 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган (Қорақалпоғистон Республикаси Экология, атроф-муҳитни муҳофаза қилиш ва иқлим ўзгариши вазирлиги 2024 йил 24 ноябрдаги 02-01/18-2-3809 маълумотномаси). Натижада, TiO_2 -интеркалирланган бентонитларни қўллаш импорт маҳсулотига нисбатан 3 баробар юқори иқтисодий самарадорликка эришиш имконини берди;

TiO₂-интеркалирланган бентонитлар асосидаги каталитик фаол материалларни фойдаланиб оқова сувларни бўёқлардан тозалаш усули «Stogy city» МЧЖда «2025-2030 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган (Қорақалпоғистон Республикаси Экология, атроф-муҳитни муҳофаза қилиш ва иқлим ўзгариши вазирлиги 2024 йил 24 ноябрдаги 02-01/18-2-3809 маълумотномаси). Натижада, фотокаталитик оксидланиш пайтида қисқа вақт ичида оқова сувлардаги бўёқларни (0,5 г/л) 98% га олиб ташлаш имконини берди.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур диссертация ишининг асосий натижалари 2 та халқаро ва 9 та Республика илмий-амалий анжуманларида муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 16 та илмий ишлар нашр этилган, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси диссертацияларнинг асосий натижаларини нашр этиш учун тавсия қилган илмий нашрларда 5 та илмий мақола, жумладан 2 таси республика ва 3 таси халқаро журналларда нашр қилинган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, 4 та боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан ташкил топган. Диссертация ҳажми 109 бетдан иборат.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва аҳамияти асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари шакллантирилган, тадқиқот объектлари ва предмети тавсифланган, тадқиқот Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мувофиқ эканлиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиқ берилган. Шунингдек, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий қилиниши, нашр этилган ишлар ҳамда диссертациянинг тузилиши ҳақида маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Бентонит гиллари, уларнинг тузилиши ва модификация қилиш усуллари**» деб номланган биринчи бобида бентонит гилларининг тузилиши ва таркиби, уларни модификация қилиш усуллари, шу жумладан интеркаляция ва устунли тузилиш кўриб чиқилган. Модификация қилинган гилларнинг адсорбцион хусусиятлари ва уларнинг оқова сувларни тозалашда қўлланилиши баён этилган. Мавжуд усуллар шарҳи бу материалларни ифлослантирувчиларни олиб ташлаш учун истиқболли эканлигини кўрсатади.

Диссертациянинг «**Ti-интеркаляцияланган бентонитларни золь-гель усулида синтез қилиш ва уларнинг хусусиятларини ўрганиш усуллари**» деб номланган иккинчи бобида асосий бентонитлар ва уларнинг хусусиятларини тадқиқ қилиш усуллари батафсил ўрганилган. Асосий материал сифатида ишқорий бентонитларга бой бўлган Лоғон кон монтмориллонитли гили танланган. Таҳлил учун анатаз шаклидаги, тахминан 0,95 мкм ўлчамдаги тетрабутилтитанат асосидаги TiO₂ қўлланилган. Эритувчи

ва реактивлар сифатида бидистилланган сув, этанол, водород пероксиди, кислоталар (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), NaOH , Na_2CO_3 ҳамда метилен кўки ва конго кизили бўёқлари қўлланилган.

Материалларни синтез қилиш учун монтмориллонитга бой бўлган Лоғон кон бентонит гилининг бойитилган шакллари қўлланилди. Бойитилмаган Лоғон гилининг (ЛГ) кимёвий таркиби қуйидаги оксидларни ўз ичига олади (масс. %): SiO_2 - 56,32; Al_2O_3 - 17,87; Fe_2O_3 - 4,11; TiO_2 - 0,09; MgO - 1,67; MnO - 0,02; CaO - 0,25; Na_2O - 1,25; K_2O - 2,18; P_2O_5 - 2,06; SO_3 - 0,01; H_2O - 9,45; CO_2 - 1,37; бошқа қўшимчалар - 12,5.

Бентонит намуналарини тайёрлаш ГОСТ 28177-89 стандартига мувофиқ амалга оширилди. Тозаланган Лоғон гили дистилланган сув билан (1:10 нисбатда) аралаштирилиб, рН 10 даражага етказиш ва каттионларни Na^+ -формага ўтказиш учун кальцинацияланган сода қўшилди. Суспензияни дисперсиялашни тезлаштириш мақсадида ультратовушли ишлов берилгандан сўнг, 10 кунгача тиндирилди ва декантация усулида ажратилди. Қаттиқ фаза центрифугалаш орқали ажратилди ва 100°C да қуритилди. Қуритилган намуналар майдаланиб, кейинги тадқиқотлар учун 0,63 мм ўлчамли элакдан ўтказилди.

TiO_2 гели кислотали катализатор ёрдамида золь-гель усулида синтез қилинди. Бунинг учун TiO_2 (ёки тетрабутилтитанат) этанол билан аралаштирилиб, 30 дақиқа давомида тиниқ эритма ҳосил бўлгунча аралаштирилди. Кейинчалик, эритма 1 М HNO_3 га қўшилиб, TiO_2 золи ҳосил қилинди. NaOH ёрдамида рН даражаси 1,5 га мослаштирилди ва золь сув билан тўйинган бентонит гилига аралаштирилди. Аралашма нейтрал рН га етгунча ювилиб, 50°C да қуритилди ва 500°C да қуйдирилиб, гил қатламларида TiO_2 шакллантирилди. Якуний босқичда олинган материал майдаланиб, қоронғу жойда сақлашга жойлаштирилди.

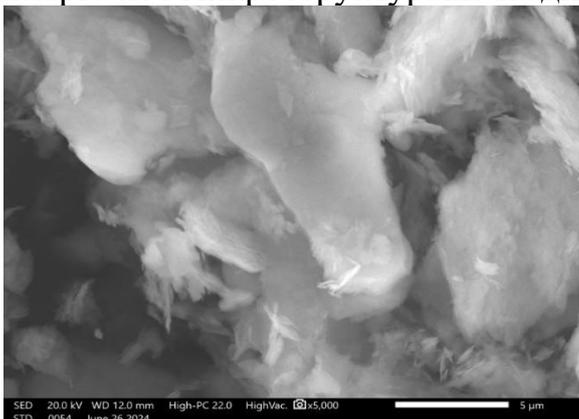
Диссертациянинг «**Бентонитнинг таркиби, тузилиши ва текстура хусусиятлари ҳамда унинг Ti -интеркалланган шакллари ўрганиш**» учинчи бобда тадқиқот натижалари келтирилган.

Рентгенофазавий таҳлил натижаларига кўра, Лоғон гили намуналарида турли минерал компонентлар мавжудлиги аниқланган. Диаграммада тўлқин узунликлари 15,45; 12,92; 4,48; 2,59; 2,489 ва 15,02 Å бўлган интенсив дифракцион чизиқлар аниқланган бўлиб, улар асосий минерал сифатида натрий монтмориллонити мавжудлигини кўрсатади. Шунингдек, тўлқин узунликлари 10,03; 4,45; 3,794; 3,229 ва 0,1639 Å бўлган иллит қўшимча минералига хос чизиқлар ҳам аниқланган.

Бундан ташқари, каолинитнинг мавжудлиги 7,161 ва 2,592 Å тўлқин узунликларидаги акс этишлар орқали тасдиқланган. Гидрослюдалар 4,566; 3,607; 2,592 ва 1,559 Å тўлқин узунликларига эга чизиқлар орқали идентификация қилинган. Шунингдек, 0,3236; 0,2330 ва 0,1731 Å тўлқин узунликларига эга чизиқлар кузатилган бўлиб, улар дала шпати мавжудлигини кўрсатади. Қўшимча равишда, 4,26; 3,34 ва 1,82 Å тўлқин узунликларига эга

хос чизиқлар кварцга тегишли бўлиб, унинг тадқиқот қилинган намунада мавжудлигини тасдиқлайди.

1-расмда 5000 карра катталаштирилган электрон-микроскопик тасвирлар келтирилган бўлиб, Лоғон гилининг микроструктуравий хусусиятларини кўрсатади. Монтмориллонитга хос бўлган юпка пластинсимон ва толасимон заррачалар кузатилган бўлиб, бу юқори даражадаги қатламланишни англатади. Заррачаларнинг ўлчами бир неча микрометрдан субмикрометргача ўзгаради. Шунингдек, заррачалар ўртасидаги ғоваклар ва бўшлиқлар мавжудлиги кузатилган бўлиб, бу материалнинг юқори ғоваклилигини ва бентонитларга хос микроструктурани тасдиқлайди.

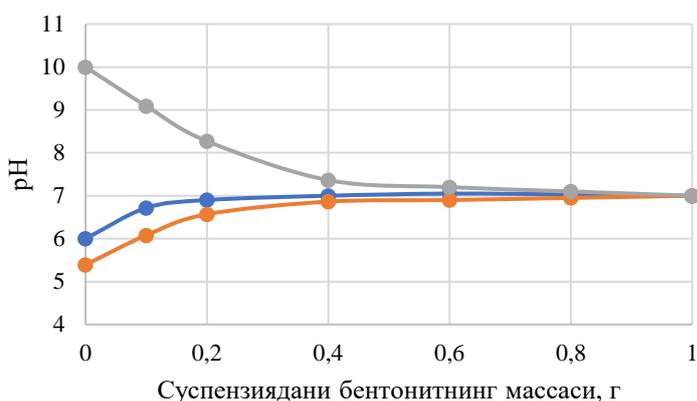


1-расм. ЛГ микротасвири.

TiO₂ интеркаляцияланган бентонитларнинг ноль заряд нуқтаси (НЗН) ни аниқлаш уларнинг катионлар ва анионлар билан ўзаро таъсирини баҳолаш, шунингдек, уларнинг оқова сувларни тозалаш ва каталитик жараёнлардаги потенциални аниқлаш учун зарур. Лоғон бентонитининг TiO₂ интеркаляциялашдан олдин ва кейинги НЗН қийматлари аниқлаш натижалари келтирилган бўлиб, бу интеркаляциялашнинг гил юзаси хусусиятларига таъсирини яхшироқ тушунишга ёрдам беради.

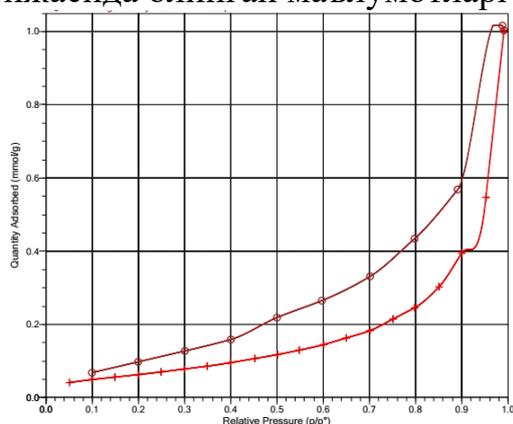
Гил учун ноль заряд нуқтаси (НЗН) аниқлаш жараёни доимий ион кучига (0,01 M NaCl) эга шароитда, рН ўзгаришини кузатиш орқали амалга оширилди. Бу усул намунанинг НЗН қийматини аниқлаш имконини берди (2-расм). График маълумотлари гил концентрацияси ошган сари рН барқарорлашиб, маълум қийматга яқинлашишини кўрсатди. Гилнинг тизимга таъсир қилмайдиган рН қийматини аниқлаш учун интерполяция усули қўлланилди ва натижада НЗН га мос аниқ рН қиймати белгиланди.

График Лоғон гилининг суспензиядаги массаси ортиши билан эритманинг рН қийматидаги ўзгаришларни кўрсатади. Турли бошланғич рН қийматлари учун учта қиёсий эгри келтирилган. Кичик рН (5) қийматида рН ортиши кузатилган бўлиб, бу гилнинг ишқорий хусусиятларини кўрсатади. Юқори рН (10) қийматида рН пасайиши, нейтрал рН (7) қийматида эса ўзгаришлар сезиларли даражада кичик бўлган. Барча эгрилар гилнинг 1 г массадаги қийматида тахминан 7 га яқинлашган бўлиб, бу Лоғон гилининг ноль заряд нуқтаси (НЗН) га мос келади. Бу гилнинг рН ни барқарорлаштириш қобилятига эга эканлигини тасдиқлайди, бу эса унинг турли муҳитлардаги адсорбцион хусусиятлари учун муҳим аҳамиятга эга.



2-расм. Лоғон гилининг массасига нисбатан рН қийматининг турли бошланғич суспензия рН қийматларидаги боғлиқлиги ($I=0,01$).

3-расмда азотнинг адсорбция-десорбция изотермаси тажрибалар натижасида олинган маълумотларга асосан келтирилган.



3-расм. Лоғон гилида азотнинг адсорбция ва десорбция изотермалари.

Табиий бентонит ҳисобланган Лоғон гилида азотнинг адсорбция-десорбция изотермаси макро- ва мезоғовакли материаллар учун хос бўлган типик эгиларни намоён қилади. Бошланғич босқичларда, паст босимда (P/P_0), табиий бентонитнинг микроғоваклари босқичма-босқич тўлиши содир бўлади. Босимнинг ортиши билан мезоғовакларнинг тўлиши натижасида адсорбция кўпайиши кузатилган бўлиб, бу H_2 типдаги гистерезис мавжудлиги билан тасдиқланади, яъни бу номутаносиб ғовакли структурага эга материаллар учун хосдир. Юқори босимда ($P/P_0 > 0,9$) адсорбциянинг кескин ортиши макроғовакларнинг тўлишига ишора қилади. Бу маълумотлар ғовакли структура параметрларини миқдорий баҳолаш имконини беради, улар 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал.

Лоғон гилининг текстуравий хусусиятлари.

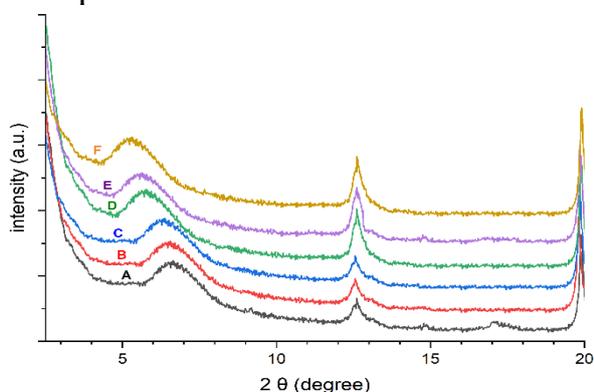
$S^1, \text{m}^2/\Gamma$	$S^2, \text{m}^2/\Gamma$	$S^3, \text{m}^2/\Gamma$	$t\text{-Plot}^*, \text{m}^2/\Gamma$	$V_a, \text{cm}^3/\Gamma$	$V_b, \text{cm}^3/\Gamma$	$R, \text{Å}$	$D, \text{Å}$	$D^*, \text{Å}$
26,02	129,21	75,33	46,51	0,01	0,08	56,29	18,67	10,14

¹ – БЭТ усули бўйича солиштирма юза, m^2/g ; ² – Ленгмюр усули бўйича солиштирма юза, m^2/g ; ³ – мезоғоваклар бўйича солиштирма юза, m^2/g ; * – ташиқи юза; – ўртача ғовак кенлиги; * – ўртача микроғовак ўлчами; R – ўртача ғовак ўлчами.

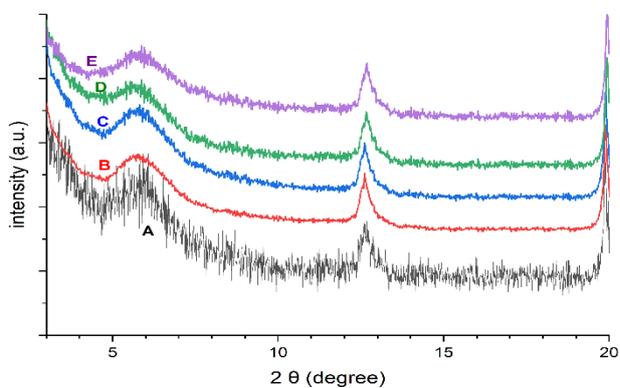
Табиий бентонитнинг (Лоғон гили) текстура хусусиятлари таҳлили (1-жадвалга кўра) шуни кўрсатадики, БЭТ усули бўйича солиштирма юзаси $26,02 \text{ m}^2/\text{g}$ бўлиб, бу микроғоваклар мавжудлигини тасдиқлайди. Ленгмюр усули

бўйича солиштира юза $129,21 \text{ м}^2/\text{г}$ ни ташкил этади, бу эса юқори босимда, мезоғовакларга хос бўлган юқори адсорбцион қобилиятни тасдиқлайди. Мезоғоваклар бўйича солиштира юза $75,33 \text{ м}^2/\text{г}$, ташқи юза эса $46,51 \text{ м}^2/\text{г}$ ни ташкил этади, бу қатламлараро бўшлиқларнинг катта ҳиссасига ишора қилади. Микроғоваклар ҳажми $0,01 \text{ см}^3/\text{г}$, мезоғоваклар ҳажми эса $0,08 \text{ см}^3/\text{г}$ бўлиб, мезоғовакларнинг устунлигини кўрсатади. Ўртача ғовак ўлчами ($56,29 \text{ \AA}$) мезоғовакли тузилишга мос келади.

TiO_2 интеркаляцияланган бентонит синтези учун қуйидаги шартлар қўлланилди: модификацияланган бентонитнинг массаси $2,5 \text{ г}$, сувсиз этанол ҳажми 25 мл , ҳарорат 60°C ва реакция вақти 1 соат . Интеркаляция жараёнида қўлланилган бутилтитанат миқдори ўзгарувчан бўлиб, 1 мл дан 11 мл гача ташкил этган. Юқорида келтирилган усуллар орқали олинган интеркаляцияланган тизимларнинг рентгенограммалари 4-расмда келтирилган..



4-расм. Намуналарнинг рентгенограммалари.



5-расм. Турли ҳароратларда TiO_2 интеркаляцияланган бентонитнинг рентгенограммалари (5 ммоль/г нисбатда), $^\circ\text{C}$: А) 25 , В) 50 , С) 60 , D) 70 , Е) 80 , F) 90 .

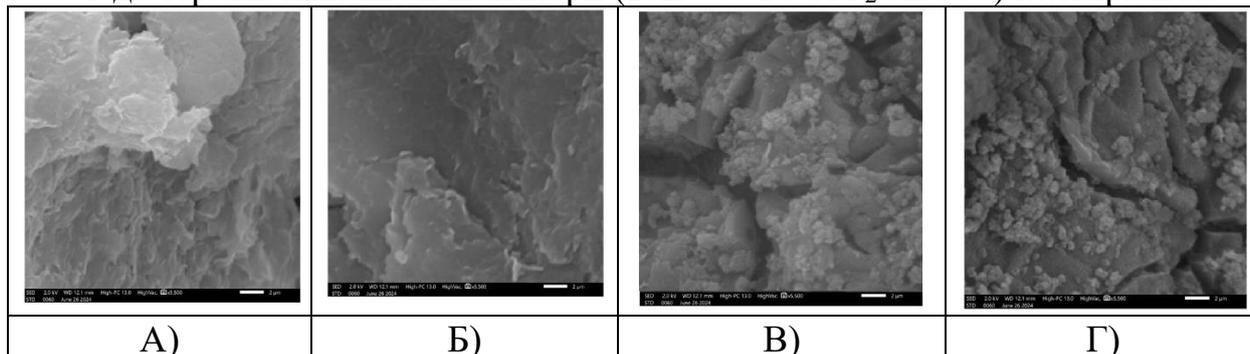
4-расмда TiO_2 нинг турли миқдорлари (1 ; 3 ; 5 ; 7 ва 10 ммоль/г) билан модификацияланган бентонитнинг рентгенодифракцион тасвирлари кўрсатилган. Ti /бентонит нисбати 1 ммоль/г бўлганида, чўққиларнинг ўртача интенсивлиги ва қатламлараро масофа тахминан $13,3 \text{ \AA}$ эканлиги кузатилади. TiO_2 нинг 3 ммоль/г да қўлланилиши чўққиларнинг интенсивлиги ортишини кўрсатади, бу TiO_2 нинг қисман интеркаляцияланганлигидан далолат беради. 5 ммоль/г да интенсивлик сезиларли даражада ортади ва максимал қийматга эришади, бу TiO_2 нинг оптимал интеркаляциясини кўрсатади.

7 ммоль/г да интенсивлик пасайиши кузатилади, бу тизимнинг эҳтимолий ортиқча тўйинишидан далолат беради. 10 ммоль/г да эса бентонит тузилиши бузила бошлайди, бу чўққилар интенсивлигининг пасайиши билан тасдиқланади. Максимал интеркаляция эффекти 5 ммоль/г да кузатилади. TiO_2 учун дифракцион чўққилар анатазга мос келади, заррача ўлчами Шеррер тенгламаси бўйича $10\text{-}16 \text{ нм}$ оралиғида аниқланган.

Рентгенограммалар таҳлили (5-расм) TiO_2 интеркаляциясига ҳароратнинг таъсирини кўрсатади. Ҳона ҳароратида интеркаляция суэт бўлиб, $15,7^\circ$ даги чўққи паст интенсивликка эга. 50°C да интенсивлик янада паст бўлиб,

интеркаляциянинг заифлигини кўрсатади. Аммо, 90°C да 23,6° даги рефлекс энг юқори интенсивликни намоён қилади, бу TiO₂ нинг максимал интеркаляциясидан далолат беради. Оптимал структура 80°C да кузатилади, бу ерда чўққилар барқарор ва TiO₂ нинг бентонит қатламларида бир текис тақсимланганлиги аниқланади. 90°C дан юқори ҳароратларда TiO₂ заррачаларининг агрегатланиши каби нохуш тузилмавий ўзгаришлар рўй бериши мумкин, бу структуранинг бир текислигини ёмонлаштиради.

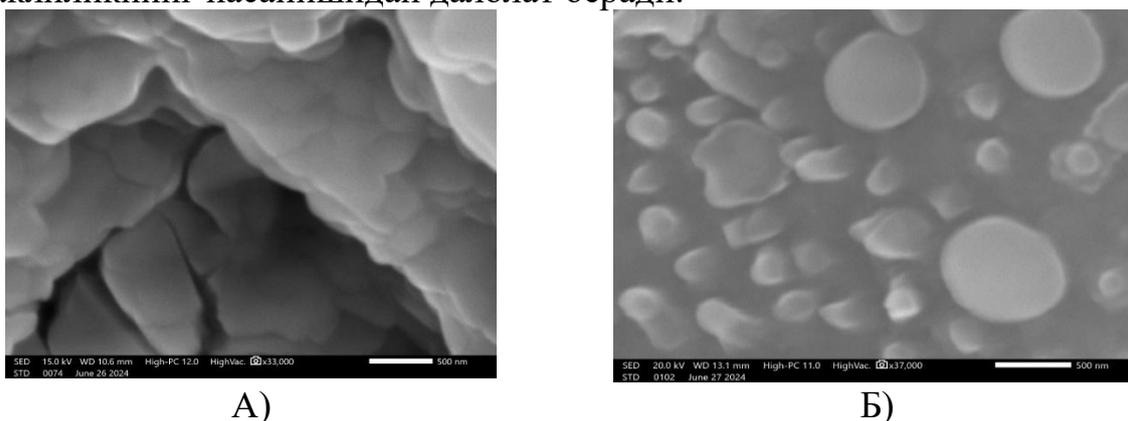
6-расмда бойитилган Лоғон гили (БЛГ) ва интеркаляцияланган бентонит (TiO₂-ЛГ) намуналарининг электрон-микроскопик тасвирлари ҳамда уларнинг 550°C да термик ишланган шакллари (БЛГ550 ва TiO₂-ЛГ550) келтирилган.



6-расм. Намуналарнинг электрон-микроскопик тасвирлари: А) БЛГ; Б) БЛГ550; В) TiO₂-ЛГ; Г) TiO₂-ЛГ550.

Тасвирда БЛГ учун бирхил тузилиш, аниқ заррачалар ва текис юзалар кўриниб туради. Бойитилган бентонит гил минераллари учун хос бўлган қатламли тузилмага эга. Заррачалар орасидаги бўшлиқлар бир текис тақсимланган бўлиб, бу ишлов берилмасдан олдинги асосий тузилишга мос келади.

Термик ишланганидан сўнг, бентонитнинг тузилиши зичлашади, ва БЛГ550 юзаларида нотекслик пайдо бўлади, бу эса қисман деструкция ва фоваклиликнинг пасайишидан далолат беради.



7-расм. Намуналарнинг электрон-микроскопик тасвирлари: А) БЛГ550; Б) TiO₂-ЛГ550.

TiO₂ интеркаляцияси юзасида кичикроқ заррачаларнинг пайдо бўлиши ва уларнинг юза бўйлаб бир текис тақсимланишига олиб келди, бу эса фоваклилик ва текстуравий хусусиятларни яхшилади. TiO₂ интеркаляцияланган бентонитнинг (TiO₂-ЛГ550) термик ишланиши TiO₂ заррачаларининг агломерациясига ва тузилишнинг зичлашишига сабаб бўлди,

бу фаол адсорбция нукталарига кириш имконини қисман чеклайди, аммо ғоваклилик сақланиб қолган.

Электрон-микроскопик тасвирлар (7-расм) шундан далолат берадики, 550°C да термик ишланганидан сўнг, БЛГ550 намунасининг тузилиши зичлашган ва консолидатланган бўлиб, катта заррачаларга (юзлаб нанометрлар) эга бўлган. Заррачалар орасидаги бўшлиқлар деярли йўқ, бу материалнинг ғоваклилиги пасайганидан далолат беради, бу эса учувчи моддаларнинг чиқиб кетиши ва юқори ҳарорат таъсирида тузилишнинг зичлашиши натижасида юзага келган. Бу ҳолат материалнинг адсорбция қобилиятига салбий таъсир кўрсатиши мумкин.

TiO₂-ЛГ550 намунасида заррачалар интеркаляцияланган TiO₂ туфайли сезиларли даражада кичик ва ғовакли кўринишга эга бўлиб, бу термик ишлашдан сўнг ҳам ғовакли тузилмани сақлаб қолишга ёрдам беради. Заррачаларнинг ўлчами бир неча ўн нанометрдан юзлаб нанометргача ўзгаради ва титан оксидининг бир текис тақсимланиши фаол марказларга киришни яхшилаиди, бу эса материалнинг адсорбцион хусусиятларини оширади.

2-жадвал.

Пиллар материалларининг текстуравий хусусиятлари

Намуна	S^I , м ² /г	S^2 , м ² /г	S^3 , м ² /г	$t-Plot^*$, м ² /г	V_a , см ³ /г	V_b , см ³ /г	R , Å	D , Å	D^* , Å
ЛГ	31,48	156,34	91,15	56,28	0,01	0,10	47,63	15,80	8,58
TiO ₂ ЛГ550-3	116,97	621,94	118,24	79,99	0,15	0,13	40,74	13,05	3,83
TiO ₂ ЛГ550-5	123,98	687,79	84,94	79,66	0,29	0,09	38,91	12,22	3,54
TiO ₂ ЛГ550-10	114,96	637,77	78,76	73,87	0,27	0,08	43,50	13,94	4,09

Пилларланган материалларнинг текстуравий хусусиятлари таҳлили TiO₂ интеркаляцияси натижасида бентонитнинг солиштира юзаси БЭТ усули бўйича сезиларли даражада ошганлигини кўрсатади. Лоғон гилининг солиштира юзаси кичик (31,48 м²/г) бўлса, интеркаляцияланган TiO₂ЛГ550-3, TiO₂ЛГ550-5 ва TiO₂ЛГ550-10 намуналарида бу кўрсаткич 116,97-123,98 м²/г гача ошиб боради. Ленгмюр усули бўйича солиштира юза TiO₂ЛГ550-5 учун максимал қийматга эришган (687,79 м²/г), бу материалнинг текстуравий хусусиятлари яхшиланганлигини тасдиқлайди.

Микроғоваклар ҳажми TiO₂ интеркаляцияси натижасида, айниқса, TiO₂ЛГ550-5 (0,29 см³/г) намунасида ошган, мезоғоваклар ҳажми эса пасайган. Ғоваклар ўлчами ҳам камайиб, тозаланган бентонитдаги 47,63 Å дан TiO₂ЛГ550-5 намунасида 38,91 Å гача тушган, бу қатламлараро бўшлиқларни TiO₂ билан тўлишига ишора қилади.

TiO₂ интеркаляцияси ғовакли тузилмани кенгайтиради ва солиштира юзани оширади, янги фаол марказлар ҳосил қилади, бу эса материалнинг адсорбция хусусиятларини яхшилаиди.

«TiO₂-пиллар бентонитларнинг адсорбцион ва каталитик фаоллиги ҳамда технологиясини ишлаб чиқиш» деб номланган тўртинчи бобда TiO₂-пиллар бентонитларнинг адсорбцион ва каталитик фаоллигини ўрганиш натижалари келтирилган.

3-жадвалда бўёқ моддаларнинг адсорбцияси бўйича маълумотлар келтирилган бўлиб, улар асосида Лоғон гилининг адсорбцион хусусиятлари

Ленгмюр тенгламаси бўйича икки бўёқ модда — МК ва КҚ учун таҳлил қилинган.

3-жадвал.

Ленгмюр тенгламаси асосида ҳисобланган Лоғон гилининг ғовакли тузилма кўрсаткичлари

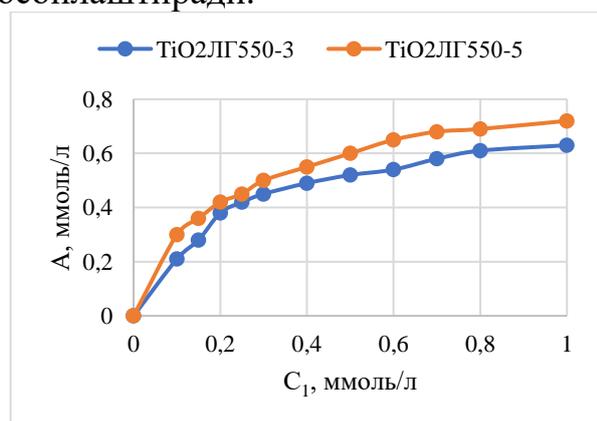
Адсорбат	A_0 , мг/г	$S_{\text{сол}}$, м ² /г	G , Дж/моль	ΣV , см ³ /г	R , Å	R^2
МК	0,062	39,31	-10213,12	0,069	30,641	93,3
КҚ	0,009	11,51	-19312,14	0,010	46,820	94,5

МК учун адсорбцион сиғим 0,062 мг/г ни ташкил этади, бу КҚ учун бўлган қийматдан (0,009 мг/г) сезиларли даражада юқори бўлиб, Лоғон гилининг катион бўёқ моддаларни яхшироқ адсорбция қилишини тасдиқлайди. МК учун солиштирма юза ҳам каттароқ — 39,31 м²/г, КҚ учун эса 11,51 м²/г бўлиб, бу МК молекулалари билан ўзаро таъсир юзаси каттароқлигини кўрсатади.

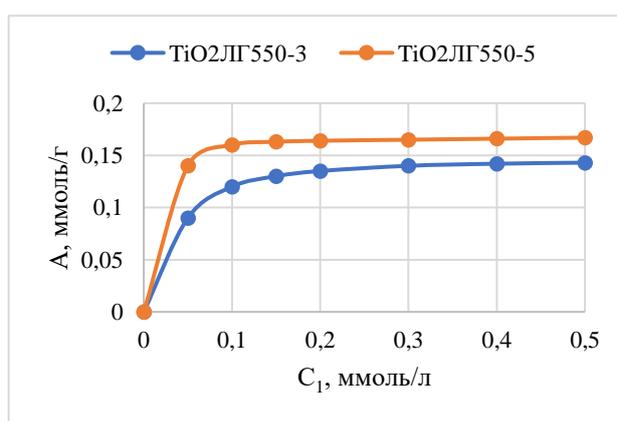
Бироқ, адсорбция энергияси МК учун (-10213,12 Дж/моль) КҚ учун бўлган қийматдан (-19312,14 Дж/моль) паст бўлиб, бу юқори ўзаро таъсир энергиясига қарамасдан КҚ учун адсорбцион сиғимнинг пастлигини тушунтиради.

МК учун ғоваклар ҳажми 0,069 см³/г ва радиуси 30,641 Å ни ташкил этади, КҚ учун эса ғоваклар ҳажми камроқ — 0,010 см³/г, аммо радиуси каттароқ — 46,820 Å. Икки бўёқ модда учун ҳам корреляция коэффиценти юқори (МК учун 93,3 ва КҚ учун 94,5), бу Ленгмюр моделига мувофиқлигини кўрсатади.

Адсорбцион сиғимлар орасидаги фарқ молекулалар ўлчами билан боғлиқ: МКнинг молекулалари кичикроқ бўлиб, бу уларнинг ғовакли тузилмага киришини ва адсорбентнинг фаол марказларига етиб боришини осонлаштиради.



8-расм. Намуналарда МК адсорбцияси изотермаси: 1) TiO₂ЛГ550-3; 2) TiO₂ЛГ550-5 (20°С; рН=7).



9-расм. Намуналарда КҚ адсорбцияси изотермаси: 1) TiO₂ЛГ550-3; 2) TiO₂ЛГ550-5 (20°С; рН=7).

Экспериментал маълумотлар шуни кўрсатадики, интеркаляцияланган намуналарнинг (TiO₂ЛГ550-3 ва TiO₂ЛГ550-5) МК учун максимал сорбцион сиғим 2 соат ичида эришилади, бу катион бўёқ модданинг юқори адсорбция тезлигини кўрсатади. КҚ учун эса адсорбция жараёни молекула ўлчамларининг катталиги ва уларнинг анион табиати туфайли кўпроқ вақт —

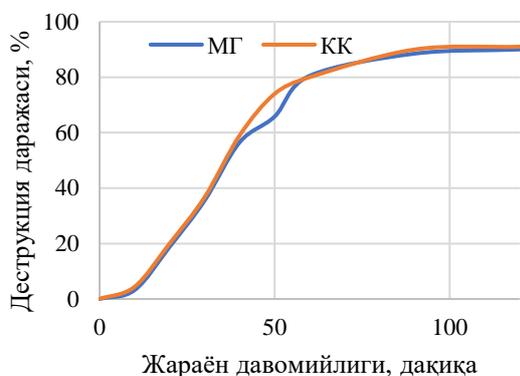
тахминан 5 соат талаб этади. Бу молекулаларнинг адсорбент ғовакларига киришини ва алмашинув катионлари билан ўзаро таъсирини секинлаштиради.

Экспериментал натижалар интеркаляцияланган бентонитларнинг анион бўёқ модда учун сорбцион қобилияти табиий бентонит асосида олинган аввалги маълумотлардан анча юқори эканлигини кўрсатди (9-расм). Бу ҳолат, материал юзасининг заряди билан боғлиқ бўлиб, анионларнинг юқори фаоллигини таъминлайди.

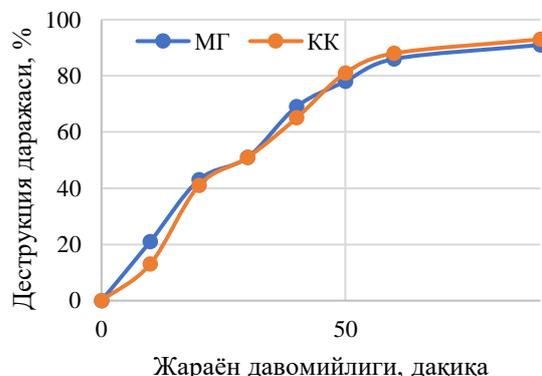
МК ва КҚ бўйича пиллар Лоғон гили намуналарида адсорбция изотермаларини таҳлил қилиш шуни кўрсатдики, МК концентрацияси ошган сари адсорбция тез ўсади ва тўйинишга етади, бу Ленгмюр изотермаларига хосдир. TiO_2 ЛГ550-5 намунаси катионларни яхшироқ тақсимланиши ва ғовакларга кенгроқ кириш имконияти туфайли юқори сорбцион сифимни намоён қилади. Фаол марказларнинг тўйиниши ҳар икки намуна учун тахминан 0,15 ммоль/г концентрацияда кузатилади.

КҚ бўйича адсорбция изотермалари эса секинроқ ўсишни кўрсатади, бу КҚ молекулаларининг катта ўлчамлари ва микроғовакларга киришнинг қийинлашганлиги билан боғлиқ. TiO_2 ЛГ550-5 намунаси КҚ учун ҳам юқори сорбцион сифимни кўрсатади, бу унинг ривожланган ғовакли тузилиши ва алмашинув марказларининг кенгроқ кириш имкониятини тасдиқлайди.

Кислород ёрдамида бўёқ моддаларни оксидлаш жараёнида, 4 мг/л бошланғич концентрацияда 120 дақиқа мобайнида конверсия фақат 2-3% ни ташкил этади. Ультрабинафша нурланиш (280-320 нм) МК учун 2,5-3 соатдан кейингина ўзгаришларга олиб келади, КҚ эса юқори барқарорлигини намоён қилади. Водород пероксиди қўшилиши МК учун конверсияни атиги 2-3% га оширади, КҚ учун эса деярли ҳеч қандай ўзгариш кузатилмайди.



10-расм. ПВ ва TiO_2 ЛГ550-5 (4 г/л) билан ўзаро таъсирда бўёқ моддаларнинг (моль нисбат 1:1) деструкция даражаси (%).



11-расм. ПВ ва TiO_2 ЛГ550-5 (4 г/л) билан ўзаро таъсирда бўёқ моддаларнинг (моль нисбат 2:1) деструкция даражаси (%).

Водород пероксиди (ПВ) ва интеркаллированный TiO_2 ЛГ550-3 ҳамда TiO_2 ЛГ550-5 намуналари МК бўлган эритмага қўшилганида, 610 нм узунликдаги чўққиларнинг силжиши ва интенсивлигининг пасайиши кузатилади. Бу хромофор азогуруҳнинг бузилишидан далолат беради ва узок муддатли контакт давомида тўлиқ рангсизланишга олиб келади.

ПВ мавжуд бўлганида, пилларланган материаллар аниқ каталитик фаолликни намоён этади, бўёқ моддалар концентрациясини сезиларли

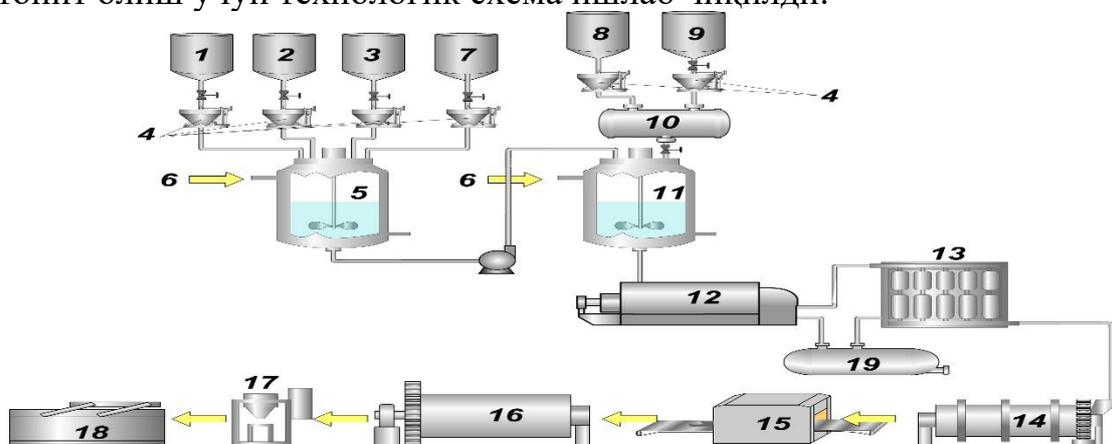
даражада пасайтиради. Худди шундай ўзгаришлар КК бўлган эритмаларда ҳам кузатилади, бу 10-расмда келтирилган маълумотлар билан тасдиқланади.

График таҳлили шу кўрсатадики, рангсизланиш жараёнининг дастлабки 40 дақиқасида бўёқ моддалар деструкцияси босқичма-босқич ортиб боради, вақт ўтиши билан деструкция тезлиги ҳам ошади. 40 дақиқадан сўнг деструкциянинг сезиларли тезлашиши кузатилади, бу TiO_2 ЛГ550-5 ва водород пероксидининг оксидлаш жараёнида фаол иштирок этиши билан боғлиқ. Жараён охирига келиб, максимал деструкция даражаси (90% дан ортиқ) кузатилади.

КК МК га нисбатан бироз юқори рангсизланиш даражасини кўрсатади, бу TiO_2 ЛГ550-5 билан кўпроқ самарали ўзаро таъсирини кўрсатади. Бирок, жараён тугашига яқин ҳар икки бўёқ модда бир хил даражадаги деструкцияга эришади, бу TiO_2 интеркаляцияланган бентонит ва водород пероксидининг юқори каталитик фаоллигини тасдиқлайди.

Графикларнинг ПВ ва бўёқ моддалар нисбатлари 1:1 ва 2:1 учун таққосланиши шуни кўрсатадики, 1:1 нисбатда деструкция секинроқ кечади, 90% парчаланиш 100-120 дақиқада эришилади. 2:1 нисбатда эса жараён тезлашади: 70-80% парчаланиш 60 дақиқа ичида, 90% эса 90 дақиқага келиб кузатилади. Бу ПВ миқдорининг ортиши оксидлаш жараёнини тезлаштиришини ва TiO_2 ЛГ550-5 катализаторининг самарадорлигини оширишини тасдиқлайди, бу тизимни қисқа муддатларда тозалаш учун самарали қилади.

Ўтказилган тадқиқотлар асосида Лоғон гилидан TiO_2 -интеркалланган бентонит олиш учун технологик схема ишлаб чиқилди.



12-расм. TiO_2 -пиллар бентонит олиш учун технологик схема: нитрат кислота эритмаси учун сиғим (1), тетрабутилтитанат учун сиғим (2), этанол учун сиғим (3), дозаторлар (4), TiO_2 золи синтези учун аралаштиргичли ва иситиш қобикли реактор (5), реактор учун иситиш тизими (6), ишқор эритмаси учун сиғим (7), бентонит учун сиғим (8), сув учун сиғим (9), бентонит суспензияси учун сиғим (10), бентонит интеркаляцияси учун аралаштиргичли ва иситиш қобикли реактор (11), центрифуга (12), ювиш-филтрлаш қурилмаси (13), барабанли қурутгич (14), термик ишлаш учун печь (15), шарли тегирмон (16), дозалаш машиналари (17), қоплаш ускунаси (18), ювинди сувларни йиғиш учун сиғим (19).

TiO_2 -пиллар бентонит олиш технологияси 12-расмда келтирилган схема асосида амалга оширилади: нитрат кислота эритмаси (1), тетрабутилтитанат (2) ва этанол (3) сиғимларидан дозаторлар (4) орқали TiO_2 золи синтези учун аралаштиргичли ва иситиш қобикли реакторга (5) юборилади. Бу жараён иситиш тизими (6) ёрдамида амалга оширилади. Синтездан сўнг, рН ни мувофиқлаштириш учун ишқор эритмаси (7) қўшилади. Бентонит суспензияси

бентонит (8) ва сув (9) сиғимларидан олиниб, аралаштиргичли ва иситиш қобикли реакторга (11) киритилади.

Интеркаляция жараёнидан сўнг, аралашма центрифугада (12) сув фазадан ажратилади ва ювиш-филтрлаш қурилмасида (13) ювилади. Кейин материал 50°C да барабанли қуритгичда (14) қуритилади ва 500°C да термик ишлаш учун печда (15) ишланади, бу тузилмани барқарорлаштиришни таъминлайди. Шундан сўнг, шарли тегирмонда (16) майдаланади, дозалаш машиналари (17) ёрдамида фасовкаланади ва қоплаш ускунасида (18) қопланади. Жараёнда ҳосил бўлган ювинди сувлар йиғиш учун сиғимда (19) сақланади ва қайта ишланади ёки утилизация қилинади.

TiO₂-пиллар бентонитларни ишлаб чиқариш учун моддий баланс ҳисоблаб чиқилди ва мавжуд аналог билан таққословчи таҳлил ўтказилди (4-жадвал).

4-жадвал.

TiO₂-пиллар бентонит ишлаб чиқариш учун моддий баланс (1 тонна учун)

Компонент	Миқдори, кг (л)	Нархи, минг сўм/кг (л)	Қиймати, минг сўм
Бойитилган бентонит	910	7,7	7007
Тетрабутил-титанат	90	175,5	15795
Этанол	45	25,5	1147,5
Натрий гидроксиди	50	17	850
Сув	2000	0,005	10
Тўғридан-тўғри харажатлар (компонентлар қиймати 0,3)			7442,85
Бевосита харажатлар (тўғридан-тўғри харажатлар компонентлар қиймати 0,2)			6450,47
Жами			38702,82

1 тонна TiO₂-пиллар бентонит ишлаб чиқариш учун моддий баланс асосида умумий таннарх 38 702,82 минг сўмни ташкил этади. Асосий харажатлар тетрабутилтитанат ва бойитилган бентонитга тўғри келади, уларнинг нархи этанол ва натрий гидроксиди каби ёрдамчи материаллардан сезиларли даражада юқори. TiO₂-пиллар бентонитнинг 1 килограмми учун таннарх 38,7 минг сўмни ташкил этади, бу саноатда мавжуд аналогга (1 кг учун 120 минг сўм) нисбатан анча пастдир.

Харажатларнинг бу даражада пасайиши маҳаллий хомашёни қўллаш ва ишлаб чиқариш жараёнини оптималлаштириш билан боғлиқ бўлиб, маҳсулотни иқтисодий жиҳатдан самарали ва рақобатбардош қилади. Бу, айниқса, сув тозалаш тизимларида қўллаш учун ўта манфаатлидир.

ХУЛОСА

1. Лоғон гилини (ЛГ) таҳлил қилиш натижасида натрийли монтмориллонит, иллит, каолинит, гидрослюд ва кварц мавжудлиги тасдиқланди, бу характерли дифракцион чўққилар орқали кўриниб турибди. Термик таҳлил 100–400°C ҳароратларда асосий ўзгаришларни кўрсатди, улар дегидратланиш ва дегидроксилланиш жараёнлари билан боғлиқ. Электрон-микроскопик таҳлил ЛГнинг юқори ғоваклиликка эга қатламли тузилишини кўрсатди, бу эса уни адсорбция учун истикболли материал сифатида тавсия қилади.

2. Рентгенофазавий таҳлил натижаларига кўра, Ti /бентонит нисбати 5 ммоль/г ва интеркаляция ҳарорати $80-90^{\circ}C$ бўлганида, гилнинг қатламлараро бўшлиқларига титан оксиди максимал даражада интеркаляция қилинган аниқланди. Бу $15,3^{\circ}$ даражадаги дифракцион чўққиларнинг юқори интенсивлиги билан тасдиқланади. Электрон-микроскопик таҳлил TiO_2 заррачалари интеркаляциядан сўнг бентонитнинг қатламлараро бўшлиқларида кичик, бир текис тақсимланган агрегатлар кўринишида жойлашганлигини кўрсатди. Бу гилнинг ғовакли тузилишини тўлдириб, унинг тузилмага оид тартибланишини яхшилади, бу эса барқарор ва такомиллашган тузилмани яратишда муҳим аҳамиятга эга.

3. TiO_2 -интеркаляцияланган бентонитнинг ноль заряд нуқтаси (НЗН) ўзгаришини таҳлил қилиш натижалари интеркаляция жараёнининг бентонитнинг сирт хусусиятларига сезиларли таъсир кўрсатишини кўрсатди. Интеркаляцияланган TiO_2 миқдори ортиши билан тизимнинг рН қиймати пасаяди, бу интеркаляцияланган тизимларнинг бошланғич материалга нисбатан юқори кислоталигини тасдиқлайди. Натижада, TiO_2 ЛГ550-3 намунаси учун НЗН рН 5,0–5,5 оралиғида, TiO_2 ЛГ550-5 учун эса рН 4,7–5,0 оралиғида жойлашган. Бу ўзгаришлар рН НЗНдан паст бўлганида анионлар, юқори бўлганида эса катионлар учун адсорбция хусусиятларининг яхшиланишини кўрсатади.

4. TiO_2 ЛГ550-5 намунаси учун солиштирма юза БЭТ усули бўйича $123,98 \text{ м}^2/\text{г}$ гача ошгани аниқланди, бу бошланғич бентонит кўрсаткичидан ($31,48 \text{ м}^2/\text{г}$) деярли тўрт баравар юқори. Бу ғовакларнинг кенгайиши ва қатламлараро масофаларнинг катталаниши билан боғлиқ. Ғовакларнинг ўртача ўлчами бошланғич бентонитдаги $47,63 \text{ \AA}$ дан $38,91 \text{ \AA}$ гача камайгани, TiO_2 нинг қатламлараро бўшлиқларга муваффақиятли киритилгани ва янги фаол адсорбция марказлари ҳосил бўлганини тасдиқлайди.

5. Интеркаляция жараёнида солиштирма юзанинг ортиши қатламлараро масофаларнинг кенгайиши ва қўшимча фаол марказларнинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ эканлиги аниқланди. Бироқ, TiO_2 миқдори 5 ммоль/г дан юқори бўлганида заррачаларнинг агрегатланиши кузатилади, бу ғовакларнинг тўсилишига ва ғоваклиликнинг пасайишига олиб келади.

6. TiO_2 -пиллар бентонитларнинг бошланғич бентонитга нисбатан бўёқ моддаларга нисбатан анча яхшиланган адсорбцион ва каталитик фаолликка эга эканлиги кўрсатилди. МК адсорбцияси асосан алмашинувчи катионлар миқдорининг юқорилиги билан боғлиқ бўлса, КҚ адсорбцияси эса қўшимча равишда фаол марказларнинг мавжудлигига боғлиқ эканлиги аниқланди.

7. TiO_2 -пиллар бентонитларни саноат миқёсида олиш учун технологик схема ишлаб чиқилди, бу лаборатория жараёнини минимал харажатлар ва юқори самарадорлик билан саноат даражасига кўчириш имконини беради. Қийсий таҳлил натижалари маҳаллий TiO_2 -пиллар бентонитларнинг импорт аналогларига нисбатан юқори сорбцион фаолликка эга эканлигини кўрсатди, бу уларни сувни тозалаш ва каталитик жараёнларда қўллаш учун устун қилади. Маҳаллий маҳсулотнинг таннархи импорт аналогларига нисбатан деярли икки баравар паст бўлиб, унинг рақобатбардошлигини оширади.

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

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИБАДУЛЛАЕВА САИДА МАХМУДЖАНОВНА

**СОЗДАНИЕ TiO₂-ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ И
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК**

02.00.11 – Коллоидная и мембранная химия

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

Ташкент – 2025

Тема диссертации доктора (PhD) философии по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистана под номером B2024.4.PhD/T5190

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии.

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

Научный руководитель:

Абдикамалова Азиза Бахтияровна
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Якубов Йўлдош Юсупбоевич
доктор химических наук, профессор

Усманов Расул Муратбаевич
доктор философии по техническим наукам (PhD), доцент

Ведущая организация:

Наманганский инженерно-технологический институт

Защита состоится «14» марта 2025 г. в «14⁰⁰» часов на заседании Научного совета PhD.02.30.12.2019.K/T35.01 при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90; e-mail: ionxanzuz@mail.ru

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за № 1, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а). Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90.

Автореферат диссертации разослан «28» февраля 2025 года.
(Реестр за № 1 от «28» февраля 2025 года).



Закиров Б.С.

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

Салиханова Д.С.

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

И.Д.Эшметов

Председатель научного семинара при научном совете
по присуждению ученой степени, д.т.н. проф.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора (PhD) наук)

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всем мире загрязнение природных и сточных вод органическими веществами, такими как красители, фенолы и другие устойчивые загрязнители, остается серьезной экологической проблемой. Традиционные методы очистки часто оказываются недостаточно эффективными для удаления этих соединений, что приводит к их накоплению в окружающей среде и негативному воздействию на водные ресурсы. В связи с этим, все больше внимания уделяется разработке новых адсорбционных материалов, таких как TiO_2 -интеркалированные системы, которые обладают улучшенными коллоидно-химическими характеристиками, обеспечивающими высокую эффективность в процессах адсорбции и каталитического окисления загрязнителей.

На сегодняшний день во всем мире активно проводятся исследования по созданию перспективных высокопористых материалов на основе полиоксокатионов металлов и бентонита. В связи с этим особое внимание уделяется обоснованию ряда научных решений, в том числе: разработке физико-химических основ целенаправленного интеркалирования монтмориллонита, выявлению взаимосвязей между методами синтеза, составом и текстурными характеристиками получаемых адсорбентов и катализаторов, изучению условий для очистки природных и промышленных сточных вод, разработке и тестированию новой технологии получения пористых материалов.

В Республике достигнуты научные и практические результаты по получению новых материалов, в том числе адсорбционных материалов на основе бентонита. В третьем направлении стратегии развития Нового Узбекистана, направленной на дальнейшее развитие Республики Узбекистан определены задачи в направлении «Обеспечение устойчивости национальной экономики и увеличение промышленности в общей внутренней продукции, увеличение объема производства промышленности продукции в 1,4 раза...»¹. Важными аспектами являются научные исследования, направленные на разработку современных высокоэффективных адсорбционных реагентов, исследованию на установление взаимосвязи между характеристиками реагентов, условиями их производства и составом.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит осуществлению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах», Постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-3236 от 23 августа 2017 года «О программе ускоренного развития химической промышленности на 2017-2021 годы», № ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической

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

промышленности Республики Узбекистан», а также в других нормативно-правовых документах, относящихся к данной сфере.

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

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

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

Исследование охватывает модификацию бентонитов с применением различных интеркалирующих агентов, синтез полиоксокатионов титана и их внедрение в межслоевые пространства монтмориллонита. В результате были изучены адсорбционные и каталитические свойства данных систем, в том числе в процессах окисления органических загрязнителей. Остаются нерешенные вопросы, касающиеся целенаправленного синтеза пористых адсорбентов с высокой удельной поверхностью и промышленного производства интеркалированных бентонитов.

Связь исследования с научно-исследовательскими планами научно-исследовательского учреждения, в котором была выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках государственной программы по теме «Разработка технологии получения адсорбентов и реагентов для очистки сточных вод нефтяной, нефтегазодобывающей промышленности, а также создание прочного структурно-образующего состава реагентов в подвижных почвенно-песчаных дисперсиях» в соответствии с научно-исследовательскими планами Института общей и неорганической химии.

Целью исследования является создание TiO_2 -интеркалированных систем и установление их коллоидно-химических и адсорбционных характеристик.

Задачи исследования:

исследование состава, структуры и текстурных характеристик природной Логонской глины (ЛГ);

синтез TiO_2 -пиллар бентонита, исследование влияния условий процессов синтеза полиоксокатионов Ti^{4+} и их интеркалирования на структуру ЛГ;

изучение адсорбции-десорбции азота на исходном бентоните и его интеркалированных формах, установление различий в текстурных характеристиках;

исследование процессов адсорбции катионного (МГ) и анионного (КК) на пилларах, различающихся соотношением Ti/бентонит;

исследование процессов каталитического окисления красителей;

разработка технологии получения TiO₂-пиллар бентонитов и оценка их эффективности.

Объектами исследования являются монтмориллонитовая глина Логонского месторождения и пиллар бентониты на её основе (TiO₂ЛГ550-3, TiO₂ЛГ550-5, TiO₂ЛГ550-10, где массовое соотношение Ti/бентонит=3; 5 и 10).

Предметом исследования являются методы интеркалирования полиоксокатионов Ti⁴⁺ в межслоевое пространство бентонита, а также их коллоидно-химические, адсорбционные характеристики и механизмы взаимодействия с различными адсорбатами.

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы широко использовались современные и традиционные методы определения физико-химических (рентгенофлуоресцентный, термический и электронно-микроскопические, спектральные анализы) и коллоидно-химических (адсорбционные, кондуктометрические) характеристик адсорбентов и каталитически активных материалов на основе Логонской глины.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

разработаны способы получения интеркалированных систем на основе Логонского бентонита и полиоксокатионов Ti⁴⁺, отличающиеся по использованию тетрабутилтитаната или высокодисперсного TiO₂, что способствует расположению пилларов в межслоевых пространствах бентонита в виде мелких, равномерно распределенных агрегатов;

доказано, что при соотношении Ti/бентонит = 5 ммоль/г и температуре интеркалирования 80-90°C наблюдается максимальная интенсивность дифракционных пиков на уровне 15,3°, что связано с повышенной интеркаляцией оксида титана в межслоевые пространства глины;

выявлено, что с увеличением количества интеркалированного в бентонит TiO₂, рН системы снижается, что свидетельствует о повышенной кислотности интеркалированных систем по сравнению с исходным материалом и для образца TiO₂ЛГ550-3 ТНЗ находится в пределах рН 5,0-5,5, а для TiO₂ЛГ550-5 в пределах 4,7-5,0;

установлено, что адсорбционная способность TiO₂ЛГ550-5 по МГ и КК достигает до 224,1 и 196,2 мг/г для того же образца, что указывает на эффективность интеркалированных систем в удалении катионных и анионных красителей;

выявлено, что в присутствии TiO₂-интеркалированных бентонитов и пероксида водорода (H₂O₂) каталитическое разложение КК идёт несколько быстрее, достигая 94% деструкции за 40 минут, тогда как для МГ этот

показатель составил 91% за 45 минут, что связано с повышением анионоактивных центров при интеркалировании TiO_2 ;

разработана технология получения TiO_2 -пиллар бентонитов и установлена себестоимость продукции 38702,82 тыс. сум/т, что почти в три раза дороже импортных аналогов (около 120 тыс. сум / кг).

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан метод получения адсорбентов и катализаторов на основе полиоксокатионов Ti^{4+} и Логонского бентонита для процесса очистки сточных вод от красителей и других органических веществ;

разработана технологическая схема производства TiO_2 -бентонита с высокими адсорбционными и каталитическими характеристиками.

Достоверность результатов исследования. Научные исследования проводились с использованием современных физико-химических (РФА, УФ-, ИК-спектроскопия, электронная микроскопия, термический анализ) и коллоидно-химических (калориметрия, кондуктометрия, адсорбция), опытные испытания проводились в лабораторных и производственных условиях текстильной промышленности и на базе Министерство экологии охраны окружающей среды и изменения климата республики каракалпакстан

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования обосновывается разработкой методологии направленного синтеза интеркалированных систем с развитой нанопористой структурой на основе местного бентонита, установлением механизма и закономерностей взаимодействия адсорбент-адсорбат, установлением взаимосвязи пористой структуры с активностью и стабильностью катализаторов в реакциях окислительной деструкции органических веществ, которые послужат базой для целенаправленного синтеза высокоэффективных адсорбентов и каталитически активных материалов.

Практическая значимость результатов исследований служит для разработки технологии получения пиллар материалов на основе местных сырьевых ресурсов, обладающих высокими адсорбционными характеристиками по отношению к красителям в водных средах, и в учебном процессе подготовки магистров и бакалавров в образовательных учреждениях в сфере химии и химической технологии.

Внедрение результатов исследования. На основании научных результатов, полученных в ходе исследования процессов интеркалирования полиоксокатионов в межслоевое пространство Логонского бентонита:

технология получения TiO_2 -интеркалированных бентонитов включена «в перечень перспективных разработок для реализации в 2025-2030 годах» на ООО «Story city» (Справка Министерства Экологии, охраны окружающей среды и изменения климата Республики Каракалпакстан № 02-01/18-2-3809 от 24 ноября 2024 г). В результате применение TiO_2 -интеркалированных бентонитов обеспечило экономическую эффективность в 3 раза выше по сравнению с использованием импортного продукта;

метод очистки сточных вод от красителей с использованием каталитически активных материалов на основе TiO₂-интеркалированных бентонитов включен «в перечень перспективных разработок для реализации в 2025-2030 годах» на ООО «Story city» (Справка Министерства Экологии, охраны окружающей среды и изменения климата Республики Каракалпакстан № 02-01/18-2-3809 от 24 ноября 2024 г). В результате, представляется возможность удаления красителей в сточных водах (0,5 г/л) на 98% за короткий промежуток времени в процессе фотокаталитического окисления.

Апробация результатов исследования. Основные результаты данного исследования обсуждались на 2 международных и 9 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликование результатов исследования. По теме и материалам диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 5 научных статей, 2 в республиканских и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 109 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, характеризуются объекты и предмет исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложена научная новизна и практические результаты исследования, раскрыта теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения о состоянии внедрений в практику результатов исследования, по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Бентонитовые глины, их структура и способы их модифицирования**» рассматриваются структура и состав бентонитовых глин, методы их модифицирования, включая интеркаляцию и столбчатую структуру. Описаны адсорбционные свойства модифицированных глин и их применение для очистки сточных вод. Обзор существующих методов демонстрирует перспективность использования таких материалов для удаления загрязнителей.

Во второй главе диссертации «**Золь-гель метод синтеза Ti-интеркалированных бентонитов и методы исследования их характеристик**» подробно исследованы исходные бентониты и методы исследования характеристик.

В качестве исходного материала выбрана монтмориллонитсодержащая глина Логонского месторождения, богатая щелочными бентонитами. Для анализа использовались TiO₂ (тетрабутилтитанат) с размером частиц около 0,95 мкм в форме анатаза. Растворители и реактивы включали бидистиллированную воду, этанол, пероксид водорода, кислоты (HCl, H₂SO₄,

HNO_3), NaOH , Na_2CO_3 , а также красители метиленовый голубой и конго красный.

Для синтеза материалов были использованы обогащенные формы бентонитовой глины Логонского месторождения, содержащие значительное количество монтмориллонита. Химический состав необогащенной Логонской глины (ЛГ) представлен следующими оксидами в масс. %: SiO_2 - 56,32; Al_2O_3 - 17,87; Fe_2O_3 - 4,11; TiO_2 - 0,09; MgO - 1,67; MnO - 0,02; CaO - 0,25; Na_2O - 1,25; K_2O - 2,18; P_2O_5 - 2,06; SO_3 - 0,01; H_2O - 9,45; CO_2 - 1,37; прочие примеси - 12,5.

Подготовка образцов бентонита проводилась по ГОСТ 28177-89. Очищенная глина Логонского месторождения смешивалась с дистиллированной водой (1:10), затем добавлялась кальцинированная сода для достижения pH 10 и перевода катионов в Na^+ -форму. После ультразвуковой обработки для ускорения диспергирования суспензия отстаивалась до 10 суток, затем разделялась методом декантации. Твердая фаза выделялась центрифугированием и высушивалась при 100°C . Высушенные образцы измельчались и просеивались через сито с ячейками 0,63 мм для дальнейшего использования.

Гель TiO_2 синтезировали методом кислотно-катализируемого золь-гель процесса. Для этого смешивали TiO_2 (или тетрабутилтитанат) с этанолом и перемешивали 30 минут до получения прозрачного раствора. Затем раствор добавляли в 1 М HNO_3 , получая золь TiO_2 . После корректировки pH до 1,5 с помощью NaOH золь смешивали с бентонитовой глиной, пропитанной водой. Смесь промывали до нейтрального pH, затем сушили при 50°C и прокаливали при 500°C для формирования TiO_2 в слоях глины. Финальным этапом было измельчение полученного материала и его хранение в темном месте.

В третьей главе «**Исследование состава, структуры и текстурных характеристик исходного бентонита и его Ti-интеркалированных форм**» освещены исследование структуры и характеристик бентонита.

Результаты рентгенофазового анализа показали наличие различных минеральных компонентов в образцах Логонской глины. На диаграмме были выявлены интенсивные дифракционные линии с длинами волн 15,45; 12,92; 4,48; 2,59; 2,489 и 15,02 Å, которые указывают на присутствие натриевого монтмориллонита как основного минерала. Также были обнаружены линии с длинами волн 10,03; 4,45; 3,794; 3,229 и 0,1639 Å, характерные для примесей иллита.

Кроме того, присутствие каолинита подтверждено отражениями с длинами волн 7,161 и 2,592 Å. Были идентифицированы гидрослюды по линиям с длинами волн 4,566; 3,607; 2,592 и 1,559 Å. Наблюдались также линии с длинами волн 0,3236; 0,2330 и 0,1731 Å, указывающие на наличие полевого шпата. Дополнительно были обнаружены характерные линии с длинами волн 4,26; 3,34 и 1,82 Å, которые соответствуют кварцу, подтверждая его присутствие в исследуемом образце.

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения с увеличением 5000х, показывающие микроструктурные особенности ЛГ.

Видны тонкие пластинчатые и волокнистые частицы, характерные для монтмориллонита, что указывает на высокую степень расслоения. Размер частиц варьируется от нескольких микрометров до субмикрометров. Также наблюдаются поры и пространства между частицами, свидетельствующие о высокой пористости материала, что подтверждает типичную для бентонитов микроструктуру.

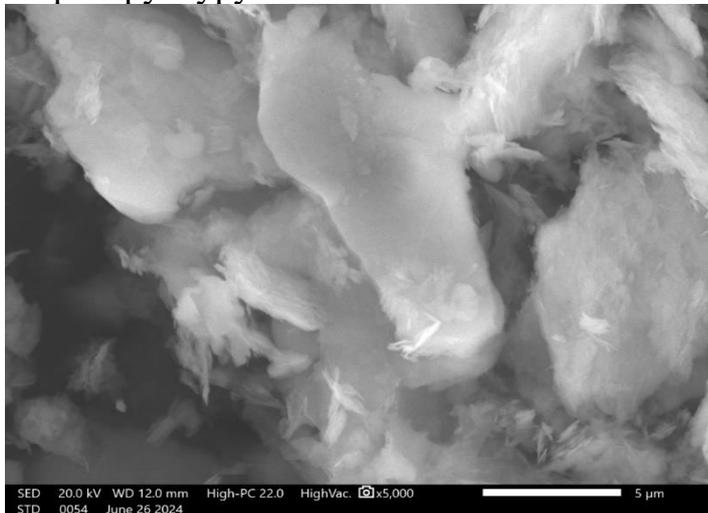


Рис. 1. Микрофотография ЛГ.

Определение ТНЗ интеркалированных бентонитов необходимо для оценки их взаимодействия с катионами и анионами, а также их потенциала в очистке сточных вод и каталитических процессах. Рассмотрены результаты определения ТНЗ для Логонского бентонита до и после интеркалирования TiO_2 , что поможет лучше понять влияние интеркалирования на его поверхностные свойства.

Определение точки нулевого заряда (ТНЗ) для глины проводилось при фиксированной ионной силе (0,01 М NaCl) с изменением рН, что позволило установить ТНЗ образца (рис. 2). График показывает, что с увеличением содержания глины рН стабилизируется, приближаясь к определённому значению. Для точного определения рН, при котором глина не влияет на систему, использован метод интерполяции, в результате чего была определена точная величина рН, соответствующая ТНЗ.

График показывает изменение рН раствора при увеличении массы Логонской глины в суспензии с разными начальными значениями рН. Три кривые соответствуют различным начальным рН: при низком рН (5) наблюдается его повышение, что указывает на щелочные свойства глины, при высоком рН (10) — снижение, а при нейтральном (7) изменения незначительны. Все кривые сходятся к значению около 7 при массе глины 1 г, что близко к точке нулевого заряда (ТНЗ) ЛГ. Это подтверждает способность глины стабилизировать рН, что важно для её адсорбционных свойств в различных средах.

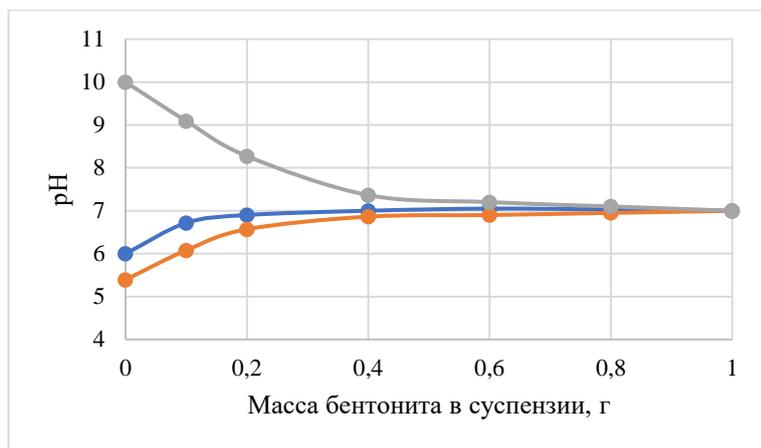


Рис. 2. Зависимость величины pH от массы ЛГ при различном pH исходной суспензии ($I=0,01$).

Полученная в ходе измерений изотерма адсорбции-десорбции азота приводится на рис. 3.

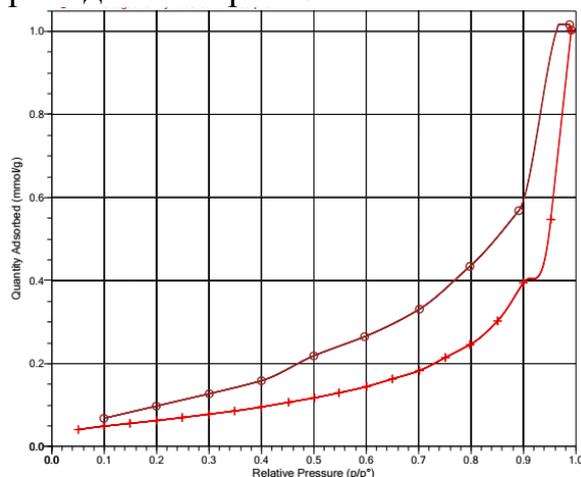


Рис. 3. Изотермы адсорбции и десорбции азота на ЛГ.

На представленной изотерме адсорбции-десорбции азота на природном В бентоните ЛГ наблюдается типичная кривая адсорбции для макро- и мезопористых материалов. На начальных стадиях, при низком давлении (P/P_0), происходит постепенное заполнение микропор природного бентонита. При дальнейшем увеличении давления наблюдается рост адсорбции, связанный с заполнением мезопор, что подтверждается наличием H2-типа гистерезиса — характерного для материалов с нерегулярными пористыми структурами. Резкий рост адсорбции при высоком давлении ($P/P_0 > 0,9$) указывает на заполнение макропор. Эти данные позволяют количественно оценить параметры пористой структуры, представленные в табл. 1.

Таблица 1.

Текстуальные характеристики ЛГ

S^1 , м ² /г	S^2 , м ² /г	S^3 , м ² /г	t -Plot*, м ² /г	V_a , см ³ /г	V_b , см ³ /г	R , Å	D , Å	D^* , Å
26,02	129,21	75,33	46,51	0,01	0,08	56,29	18,67	10,14

¹ – удельная поверхность по БЭТ; ² – удельная поверхность по Ленгмюру; ³ – удельная поверхность мезопор, м²/г; * - внешняя поверхность; - ширина средней поры; * - средний размер микропор; R – средний размер пор.

Анализ текстурных характеристик природного бентонита (ЛГ), представленных в табл. 1, показал, что удельная поверхность по методу БЭТ составляет 26,02 м²/г, что свидетельствует о наличии микропор. Удельная поверхность по методу Ленгмюра (129,21 м²/г) подтверждает высокую

адсорбционную способность при более высоких давлениях, характерных для мезопор. Удельная поверхность мезопор составляет 75,33 м²/г, а внешняя поверхность — 46,51 м²/г, что указывает на значительный вклад межслоевых пространств. Объем микропор равен 0,01 см³/г, а объем мезопор — 0,08 см³/г, что подтверждает преобладание мезопор. Средний размер пор (56,29 Å) также соответствует мезопористой структуре.

Для синтеза бентонита, интеркалированного TiO₂, использовались следующие условия: масса модифицированного бентонита составляла 2,5 г, объем безводного этанола — 25 мл, температура 60°C, время реакции — 1,0 ч. Количество бутилтитаната, применяемого в процессе интеркалирования, изменялось и составляло от 1 до 11 мл. Рентгенограммы полученных вышеприведенным способом интеркалированных систем приводятся на рис. 4.

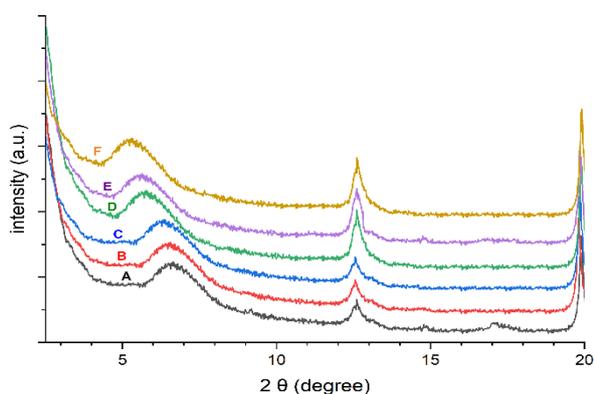


Рис. 4. Рентгенограммы образцов.

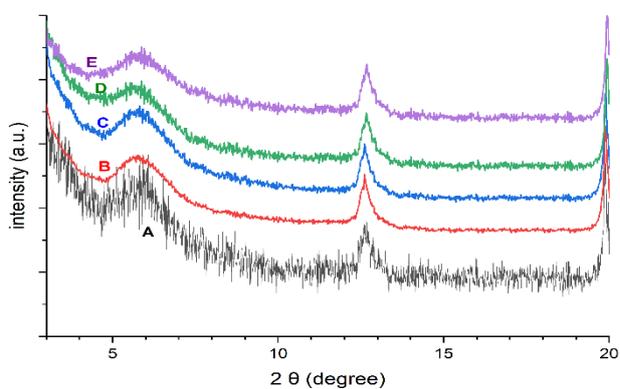


Рис. 5. Рентгенограммы TiO₂ интеркалированного бентонита при соотношении 5 ммоль/г при различной температуре, °C: А) 25, В) 50, С) 60, D) 70, Е) 80, F) 90.

На графике показаны рентгеновские дифракционные спектры бентонита, модифицированного различными количествами TiO₂ (1; 3; 5; 7 и 10 ммоль/г). При соотношении Ti/бентонит=1 ммоль/г наблюдается умеренная интенсивность пиков, межслоевое расстояние около 13,3 Å. Интенсивность пиков увеличивается при 3 ммоль/г, что свидетельствует о частичной интеркаляции TiO₂. При 5 ммоль/г интенсивность значительно возрастает, достигая максимума, что указывает на оптимальную интеркаляцию TiO₂. При 7 ммоль/г интенсивность снижается, указывая на возможное перенасыщение системы. При 10 ммоль/г структура бентонита начинает разрушаться, что подтверждается снижением интенсивности пиков. Максимальный интеркаляционный эффект достигается при 5 ммоль/г. Дифракционные пики TiO₂ соответствуют анатазу, размер частиц определен в пределах 10-16 нм по уравнению Шеррера.

Анализ рентгенограмм (рис. 5) показывает, как температура влияет на интеркаляцию TiO₂ в структуру бентонита. При комнатной температуре наблюдается слабая интеркаляция с низкой интенсивностью пика на уровне 15,7°. При 50°C интенсивность ещё ниже, указывая на слабую интеркаляцию. Однако при 90°C рефлекс на 23,6° демонстрирует наибольшую интенсивность,

что говорит о максимальной интеркаляции TiO_2 . Оптимальная структура достигается при 80°C , где пики стабильны, а распределение TiO_2 в слоях бентонита равномерное. При температурах выше 90°C могут происходить нежелательные структурные изменения, такие как агрегация частиц TiO_2 , что ухудшает равномерность структуры.

На рис. 6 приводятся электронно-микроскопические снимки образцов бентонита обогащенного ЛГ (ОЛГ) и интеркалированного бентонитов (TiO_2 -ЛГ) и их прокаленных при 550° формах (ОЛГ550 и TiO_2 -ЛГ550).

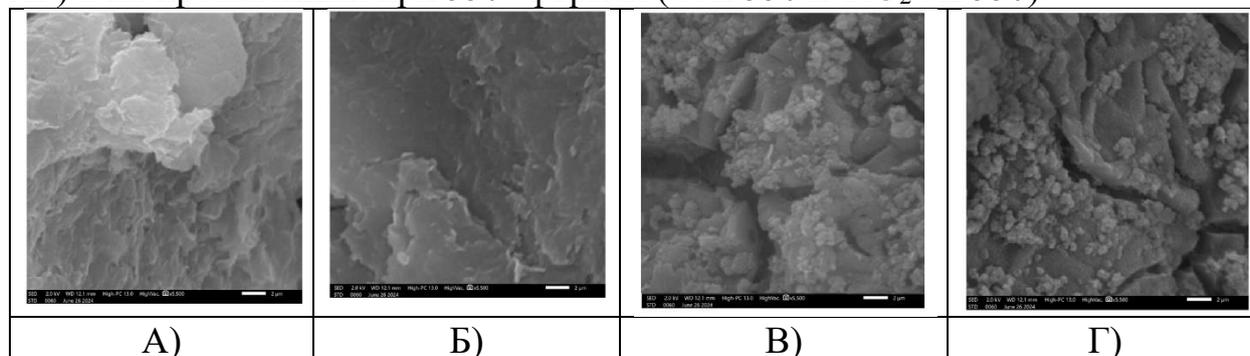


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки образцов: А) ОЛГ; Б) ОЛГ550; В) TiO_2 -ЛГ; Г) TiO_2 -ЛГ550.

На изображении видна однородная структура с четкими частицами и гладкими поверхностями ОЛГ. Обогащенный бентонит имеет слоистую структуру, типичную для глинистых минералов. Межчастичное пространство равномерное, что указывает на исходную структуру до обработки. После прокаливания структура бентонита становится плотнее, а поверхности ОЛГ550 приобретают шероховатость, что свидетельствует о частичной деструкции и снижении пористости.

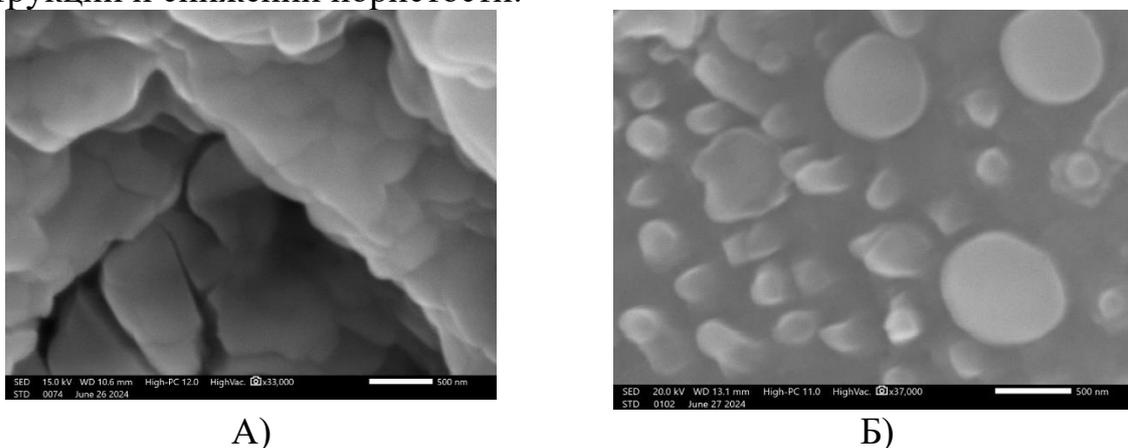


Рис. 7. Электронно-микроскопические снимки образцов: А) ОЛГ550; Б) TiO_2 -ЛГ550.

Интеркалирование TiO_2 привело к появлению более мелких частиц, равномерно распределенных по поверхности, что улучшает пористость и текстурные характеристики. Прокаливание интеркалированного бентонита (TiO_2 -ЛГ550) вызвало агломерацию частиц TiO_2 и уплотнение структуры, что снижает доступность активных участков для адсорбции, но пористость сохраняется.

Электронно-микроскопические снимки (рис. 7) показывают, что после прокаливании при 550°C структура образца ОЛГ550 стала плотной и

консолидированной с крупными частицами (сотни нанометров). Межчастичные пространства практически отсутствуют, что свидетельствует о снижении пористости материала, вызванном удалением летучих веществ и уплотнением под воздействием высокой температуры. Это может негативно сказаться на адсорбционных свойствах.

В образце TiO_2 -ЛГ550 частицы выглядят значительно мельче и пористее благодаря интеркаливанию TiO_2 , что помогает сохранить пористую структуру даже после прокаливании. Размер частиц варьируется от нескольких десятков до сотен нанометров, а равномерное распределение оксида титана улучшает доступ к активным центрам, что повышает адсорбционные свойства материала.

Таблица 2.

Текстурные характеристики пиллар материалов

Образец	S^1 , м ² /г	S^2 , м ² /г	S^3 , м ² /г	$t\text{-Plot}^*$, м ² /г	V_a , см ³ /г	V_b , см ³ /г	R , Å	D , Å	D^* , Å
ЛГ	31,48	156,34	91,15	56,28	0,01	0,10	47,63	15,80	8,58
TiO_2 ЛГ550-3	116,97	621,94	118,24	79,99	0,15	0,13	40,74	13,05	3,83
TiO_2 ЛГ550-5	123,98	687,79	84,94	79,66	0,29	0,09	38,91	12,22	3,54
TiO_2 ЛГ550-10	114,96	637,77	78,76	73,87	0,27	0,08	43,50	13,94	4,09

Анализ текстурных характеристик пилларированных материалов показывает, что удельная поверхность по методу БЭТ значительно увеличивается при интеркаливании TiO_2 в бентонит. ЛГ имеет небольшую удельную поверхность (31,48 м²/г), тогда как у интеркалированных образцов TiO_2 ЛГ550-3, TiO_2 ЛГ550-5 и TiO_2 ЛГ550-10 она увеличивается до 116,97-123,98 м²/г. По методу Ленгмюра удельная поверхность максимальна для TiO_2 ЛГ550-5 (687,79 м²/г), что подтверждает улучшение текстурных характеристик.

Объем микропор увеличивается при интеркаливании TiO_2 , особенно у TiO_2 ЛГ550-5 (0,29 см³/г), в то время как объем мезопор уменьшается. Размер пор также снижается — с 47,63 Å у чистого бентонита до 38,91 Å у TiO_2 ЛГ550-5, что свидетельствует о заполнении межслоевых пространств TiO_2 .

Интеркалирование TiO_2 расширяет пористую структуру и увеличивает удельную поверхность, создавая новые активные центры, что улучшает адсорбционные свойства материала.

В четвертой главе «Адсорбционная и каталитическая активность TiO_2 -пиллар бентонитов и разработка технологии» приводятся результаты исследования адсорбционной и каталитической активности Ti -пиллар бентонитов.

В табл. 3 приводятся данные адсорбции красителей, по которым был проведён анализ адсорбционных характеристик ЛГ по уравнению Ленгмюра для двух красителей: МГ и КК.

Таблица 3.

Показатели пористой структуры ЛГ по уравнению Ленгмюра

Адсорбат	A_0 , мг/г	$S_{уд}$, м ² /г	G , Дж/моль	ΣV , см ³ /г	R , Å	R^2
МГ	0,062	39,31	-10213,12	0,069	30,641	93,3

КК	0,009	11,51	-19312,14	0,010	46,820	94,5
----	-------	-------	-----------	-------	--------	------

Для МГ адсорбционная ёмкость составляет 0,062 мг/г, что значительно выше, чем для КК (0,009 мг/г), подтверждая, что ЛГ лучше адсорбирует катионные красители. Удельная поверхность для МГ также больше — 39,31 м²/г против 11,51 м²/г для КК, что свидетельствует о большей площади взаимодействия с молекулами МГ. Однако энергия адсорбции для МГ (-10213,12 Дж/моль) ниже, чем для КК (-19312,14 Дж/моль), что объясняет меньшую ёмкость для КК при высокой энергии взаимодействия.

Объём пор для МГ составляет 0,069 см³/г, а радиус — 30,641 Å, в то время как у КК объём пор меньше — 0,010 см³/г, а радиус больше — 46,820 Å. Коэффициент корреляции для обоих красителей высок (93,3 для МГ и 94,5 для КК), что указывает на хорошее согласие с моделью Ленгмюра.

Различие в адсорбционных ёмкостях связано с размерами молекул: МГ меньше по размеру, что облегчает их проникновение в пористую структуру и доступ к активным центрам адсорбента.

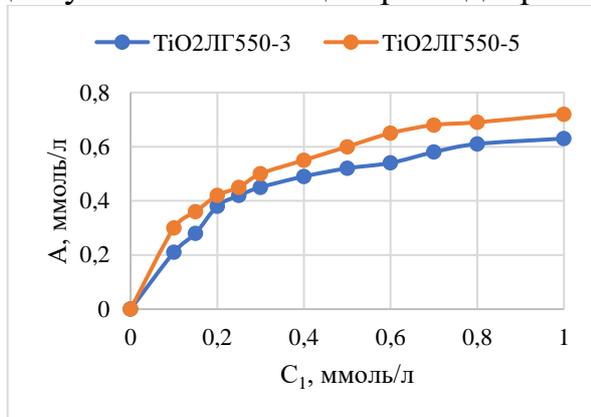


Рис. 8. Изотермы адсорбции МГ на: 1) TiO₂ЛГ550-3; 2) TiO₂ЛГ550-5 (20°С; рН=7).

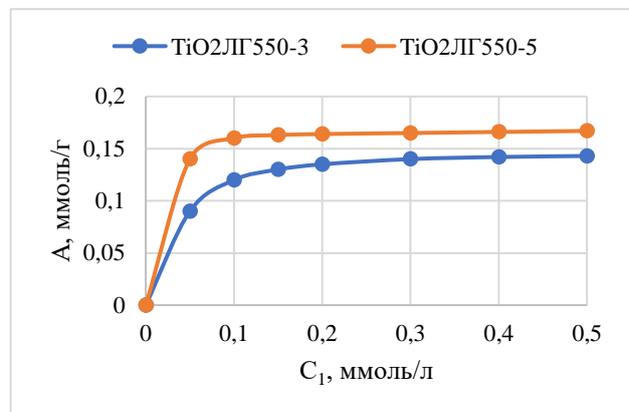


Рис. 9. Изотермы адсорбции КК: 1) TiO₂ЛГ550-3; 2) TiO₂ЛГ550-5 (20°С; рН=7).

Экспериментальные данные показали, что максимальная сорбционная ёмкость интеркалированных образцов TiO₂ЛГ550-3 и TiO₂ЛГ550-5 для МГ достигается за 2 часа, что свидетельствует о высокой скорости адсорбции катионного красителя. Для КК адсорбция занимает больше времени, до 5 часов, из-за больших размеров молекул и их анионной природы, что замедляет их проникновение в поры адсорбента и взаимодействие с обменными катионами.

Экспериментальные результаты показали, что сорбционная способность интеркалированных бентонитов по анионному красителю намного превышает ранее полученные данные на основе природного бентонита (рис. 9). Вероятно, анионная активность материалов прежде всего связано зарядом поверхности материала.

Анализ изотерм адсорбции МГ и КК на образцах пиллар ЛГ показал, что при увеличении концентрации МГ адсорбция быстро растёт до насыщения, что характерно для изотерм Ленгмюра. Образец TiO₂ЛГ550-5 демонстрирует более высокую сорбционную ёмкость благодаря лучшему распределению

катионов и большей доступности пор. Насыщение активных центров наблюдается при концентрации около 0,15 ммоль/г для обоих образцов.

Изотермы адсорбции КК показывают более медленный рост, что связано с большими размерами молекул КК и их затруднённым доступом к микропорам. Образец $\text{TiO}_2\text{ЛГ550-5}$ также показывает лучшую сорбционную ёмкость для КК, что подтверждает его более развитую пористую структуру и доступность обменных центров.

При окислении красителей растворённым кислородом конверсия составляет всего 2-3% при исходной концентрации 4 мг/л за 120 минут. Ультрафиолетовое облучение (280-320 нм) вызывает изменения только у МГ после 2,5-3 часов, тогда как КК проявляет большую устойчивость. Введение пероксида водорода лишь незначительно увеличивает конверсию МГ на 2-3%, для КК изменений практически нет.

При добавлении пероксида водорода (ПВ) и интеркалированных образцов $\text{TiO}_2\text{ЛГ550-3}$ и $\text{TiO}_2\text{ЛГ550-5}$ в раствор МГ наблюдается смещение пиков и снижение интенсивности на длине волны 610 нм, что указывает на разрушение хромофорной азогруппы и приводит к полному обесцвечиванию при длительном контакте. В присутствии ПВ пилларированные материалы проявляют выраженную каталитическую активность, значительно снижая концентрацию красителей. Подобные изменения происходят и в растворах с КК, что подтверждается данными на рис. 10.

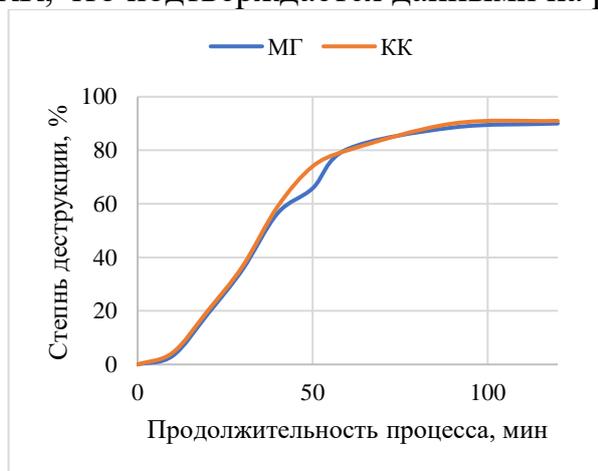


Рис. 10. Степень деструкции (%) красителей при взаимодействии с ПВ (мольное соотношение 1:1) с $\text{TiO}_2\text{ЛГ550-5}$ (4 г/л).

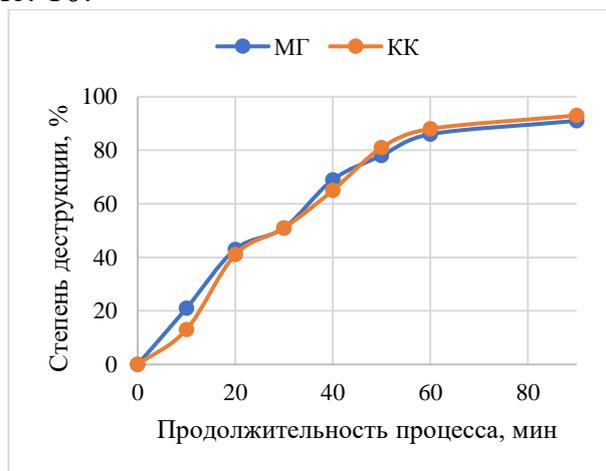


Рис. 11. Степень деструкции (%) красителей при взаимодействии с ПВ (мольное соотношение 2:1) с $\text{TiO}_2\text{ЛГ550-5}$ (4 г/л).

Анализ графика показывает, что в первые 40 минут процесса обесцвечивания происходит постепенное увеличение деструкции красителей, с ускорением удаления по мере увеличения времени. После 40 минут наблюдается значительное ускорение деструкции, что связано с активным участием $\text{TiO}_2\text{ЛГ550-5}$ и пероксида водорода в окислении. Максимальная степень деструкции (более 90%) достигается к концу процесса.

КК демонстрирует несколько более высокую степень обесцвечивания по сравнению с МГ, что указывает на более эффективное взаимодействие с $\text{TiO}_2\text{ЛГ550-5}$. Однако к завершению процесса оба красителя достигают

аналогичной степени деструкции, что подтверждает высокую каталитическую активность интеркалированного бентонита с TiO_2 и пероксидом водорода.

Сравнение графиков для соотношений ПВ и красителей 1:1 и 2:1 показывает, что при 1:1 деструкция происходит медленнее, с достижением 90% разрушения к 100-120 минутам. При соотношении 2:1 процесс идёт быстрее: 70-80% разрушения достигается за 60 минут, а 90% — уже к 90 минутам. Это доказывает, что увеличение количества ПВ ускоряет процесс окисления и повышает эффективность катализатора $\text{TiO}_2\text{ЛГ550-5}$, делая систему более эффективной для очистки за короткие сроки.

На основе проведенных исследований была создана технологическая схема получения TiO_2 -интеркалированного бентонита на основе Логонской глины.

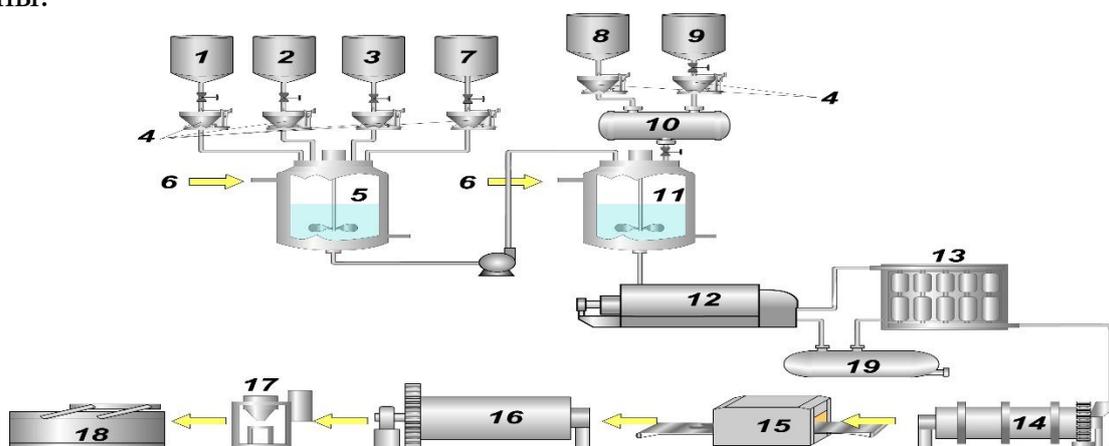


Рис. 12. Технологическая схема получения TiO_2 -пиллар бентонита: 1) емкость для раствора азотной кислоты; 2) емкость для тетрабутилтитаната; 3) емкость для этанола; 4) дозаторы; 5) реактор с мешалкой и обогревательной рубашкой для синтеза золя TiO_2 ; 6) нагревательная система для реактора; 7) емкость для раствора щелочи; 8) емкость для бентонита; 9) емкость для воды; 10) емкость для суспензии бентонита; 11) реактор для интеркалирования бентонита с мешалкой и обогревательной рубашкой; 12) центрифуга; 13) промывочно-фильтрационная установка; 14) барабанная сушилка; 15) печь для прокаливания; 16) шаровая мельница; 17) дозировочная машина; 18) упаковщик; 19) емкость для сбора промывных вод.

Технология получения TiO_2 -пиллар бентонита начинается с подачи азотной кислоты, тетрабутилтитаната и этанола из емкостей (1-3) в реактор (5) через дозаторы (4) для синтеза золя TiO_2 , с последующим нагревом (6). После синтеза добавляется щелочной раствор для регулирования pH. В реактор (11) с мешалкой и обогревом поступает суспензия бентонита, увлажненного из емкостей (8, 9).

После интеркалирования смесь фильтруют, промывают (12, 13), сушат (14) и прокаливают при 500°C (15) для стабилизации структуры. Затем материал измельчается в шаровой мельнице (16), фасуется (17) и упаковывается (18). Отходы процесса собираются для переработки или утилизации (19).

Был рассчитан материальный баланс производства TiO_2 -пиллар бентонитов и проведен сравнительный анализ с существующим аналогом (табл. 4).

Таблица 4.

Материальный баланс (рассчитанных на 1 т) и расчет себестоимости пеногасителя ПГЗ

Компонент	Количество, кг (л)	Цена, тыс. сум/кг (л)	Стоимость, тыс. сум
Обогащенный бентонит	910	7,7	7007
Тетрабутил-титанат	90	175,5	15795
Этанол	45	25,5	1147,5
Гидроксид натрия	50	17	850
Вода	2000	0,005	10
Прямые затраты (стоимость компонентов*0,3)			7442,85
Косвенные затраты ((прямые затраты+стоимость компонентов)*0,2)			6450,47
Всего			38702,82

На основании материального баланса для производства 1 тонны TiO_2 -пиллар бентонита, общая себестоимость составляет 38 702,82 тыс. сум. Основные расходы приходятся на тетрабутилтитанат и обогащенный бентонит, которые значительно дороже вспомогательных материалов, таких как этанол и гидроксид натрия. Стоимость одного килограмма TiO_2 -пиллар бентонита составляет 38,7 тыс. сум, что значительно ниже промышленного аналога (120 тыс. сум за кг). Такое снижение затрат связано с использованием местного сырья и оптимизацией производственного процесса, что делает продукт более экономически выгодным и конкурентоспособным для применения, особенно в системах очистки воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ Логонской глины (ЛГ) подтвердил наличие натриевого монтмориллонита, иллита, каолинита, гидрослюд и кварца, что видно по характерным дифракционным линиям. Термический анализ показал основные изменения при температурах 100–400°C, связанные с дегидратацией и дегидроксилированием. Электронно-микроскопическое исследование выявило слоистую структуру с высокой пористостью, что делает ЛГ перспективным материалом для адсорбции.

2. Рентгенофазовый анализ показал, что при соотношении Ti /бентонит = 5 ммоль/г и температуре интеркалирования 80-90°C наблюдается максимальная интеркаляция оксида титана в межслоевые пространства глины, что подтверждается высокой интенсивностью дифракционных пиков на уровне $15,3^\circ$. Электронно-микроскопический анализ показал, что частицы TiO_2 после интеркалирования располагаются в межслоевых пространствах бентонита в виде мелких, равномерно распределенных агрегатов, заполняя пористую структуру глины, улучшая ее структурную упорядоченность, что важно созданию стабильной и улучшенной структуры.

3. По изменению ТНЗ TiO_2 -интеркалированного бентонита было установлено, что процесс интеркалирования значительно влияет на поверхностные свойства бентонита. Выявлено, что с увеличением количества интеркалированного в бентонит TiO_2 , рН системы снижается, что свидетельствует о повышенной кислотности интеркалированных систем по сравнению с исходным материалом. Для образца $\text{TiO}_2\text{ЛГ550-3}$ ТНЗ находится в пределах рН 5,0-5,5, а для $\text{TiO}_2\text{ЛГ550-5}$ в пределах 4,7-5,0. Это изменение указывает на улучшение адсорбционных свойств для анионов при рН ниже ТНЗ и для катионов при рН выше ТНЗ.

4. Установлено, что удельная поверхность образца $\text{TiO}_2\text{ЛГ550-5}$ по методу БЭТ увеличивается до 123,98 $\text{м}^2/\text{г}$, что почти в четыре раза превышает показатель исходного бентонита (31,48 $\text{м}^2/\text{г}$). Это связано с расширением пор и увеличением межслоевых расстояний. Средний размер пор уменьшается до 38,91 Å по сравнению с исходным бентонитом (47,63 Å), что подтверждает успешное внедрение TiO_2 в межслоевые пространства и образование новых активных центров для адсорбции.

5. Установлено, что увеличение удельной поверхности при интеркаляции связано с расширением межслоевых расстояний и созданием дополнительных активных центров. Однако при содержании TiO_2 выше 5 ммоль/г наблюдается агрегация частиц, что приводит к блокировке пор и снижению пористости.

6. Показано, что TiO_2 -пиллар бентониты обладают значительно улучшенной адсорбционной и каталитической активностью по отношению к красителям по сравнению с исходным бентонитом. При этом адсорбция МГ связана с высоким количеством обменных катионов, а адсорбция КК дополнительно зависит от доступности активных центров.

7. Разработана технологическая схема промышленного получения TiO_2 -пиллар бентонитов, позволяющая масштабировать лабораторный процесс на промышленный уровень с минимальными затратами и высокой эффективностью. Сравнительный анализ показал, что отечественные TiO_2 -пиллар бентониты обладают более высокой сорбционной активностью по сравнению с импортными аналогами, что делает их предпочтительными для использования в водоочистке и каталитических процессах. Себестоимость отечественного продукта почти в два раза ниже импортных аналогов, что повышает его конкурентоспособность.

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

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

IBADULLAEVA SAIDA MAKHMUDJANOVNA

**CREATION OF TiO_2 -INTERCALATED SYSTEMS AND
INVESTIGATION OF THEIR COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES**

02.00.11 – Colloid and membrane chemistry

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

Tashkent – 2025

The subject of the PhD thesis has been registered with the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science, and Innovation of the Republic of Uzbekistan under the number B2024.4.PhD/T5190.

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

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

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

Official opponents: **Yakubov Yuldosh Yusupbayevich**
doctor of chemical sciences, Professor

Rasul Muratbievich Usmanov
PhD in technical sciences, Associate Professor

Leading organization: **Namangan Institute of Engineering and Technology**

The defense will take place « 14» March 2025 at 14⁰⁰ o'clock at the meeting of on-time scientific Council No.DSc.02/30.12.2019.K/T.35.01 at General and Inorganic Chemistry Institute (Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek district, Mirzo Ulug'bek street, 77-a. Tel.: (+99 871) 262-56-60, fax: (+99 871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of the General and Inorganic Chemistry, (is registered under № 1). Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek street, 77-a. Tel./fax: (+99871) 262-56-60, (+99871) 262-79-90).

Abstract of dissertation sent out on «28» February 2025 y.
(mailing report №1 from «28» February 2025 y.)



B.S. Zakirov

Chairman of the scientific Council awarding
scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

D.S. Salikhanova

Scientific secretary of the scientific Council
awarding scientific degrees,
doctor of technical sciences, professor

I.D. Eshmetov

Chairman of the Scientific Seminar at the Scientific
Council on the award of a scientific degree, doctor of
technical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the research work: is to create TiO₂-intercalated systems and establish their colloidal-chemical and adsorption characteristics.

The object of the research work: are montmorillonite clay from the Logon deposit and pillared bentonites based on it (TiO₂LG550-3, TiO₂LG550-5, TiO₂LG550-10, where the mass ratio of Ti/bentonite is 3, 5, and 10, respectively).

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

methods for obtaining intercalated systems based on Logon bentonite and polyoxocations Ti⁴⁺ have been developed, differing by the use of tetrabutyl titanate or highly dispersed TiO₂, which promotes the arrangement of pillars in the interlayer spaces of bentonite in the form of small, uniformly distributed aggregates, thereby filling the porous structure of clay and improving its structural order;

it has been established based on X-ray phase analysis that at a Ti/bentonite ratio of 5 mmol/g and an intercalation temperature of 80–90°C, maximum intercalation of titanium oxide into the interlayer spaces of clay is observed, confirmed by the high intensity of diffraction peaks at 15.3°;

it has been revealed that as the amount of TiO₂ intercalated into bentonite increases, the system's pH decreases, indicating increased acidity of the intercalated systems compared to the original material. For the TiO₂LG550-3 sample, the point of zero charge (PZC) is within a pH range of 5.0–5.5, while for TiO₂LG550-5 it is in the range of 4.7–5.0;

it has been determined that the adsorption capacity of TiO₂LG550-5 for MG and CC reaches 224.1 and 196.2 mg/g, respectively, indicating the effectiveness of intercalated systems in removing cationic and anionic dyes;

it has been revealed that in the presence of TiO₂-intercalated bentonites and hydrogen peroxide (H₂O₂), the catalytic decomposition of CC proceeds slightly faster, reaching 94% destruction within 40 minutes, whereas for MG it is 91% within 45 minutes, which is attributed to an increase in anion-active sites during TiO₂ intercalation;

the developed technology for producing TiO₂-pillared bentonites ensures economic efficiency: the cost of the product is 38,702.82 thousand sums per ton, which is almost three times lower than the cost of imported analogs (around 120 thousand sums per kilogram), making the developed material more competitive and accessible for industrial applications.

Implementation of research results. Based on the scientific results obtained in the study of the intercalation processes of polyoxocations into the interlayer space of Logon bentonite:

the technology for producing TiO₂-intercalated bentonites has been included in the "List of Promising Developments for Implementation in 2025–2030" at LLC "Story City" (Certificate of the Ministry of Ecology, Environmental Protection, and Climate Change of the Republic of Karakalpakstan No. 02-01/18-2-3809 dated November 24, 2024). As a result, the application of TiO₂-intercalated bentonites has

ensured an economic efficiency 3 times higher compared to the use of imported products;

the method for wastewater treatment from dyes using catalytically active materials based on TiO₂-intercalated bentonites has been included in the "List of Promising Developments for Implementation in 2025–2030" at LLC "Story City" (Certificate of the Ministry of Ecology, Environmental Protection, and Climate Change of the Republic of Karakalpakstan No. 02-01/18-2-3809 dated November 24, 2024). As a result, this method enables the removal of dyes from wastewater (0.5 g/L) by 98% within a short period through the process of photocatalytic oxidation.

The structure and scope of the thesis. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a bibliography and an appendix. The volume of the thesis is 109 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Ибадуллаева С.М., Жураева Ф.Н., Маматалиев Н.Н., Абдикамалова А.Б., Эшметов И.Д. Исследование структурных особенностей и поверхностных свойств некоторых бентонитовых глин Узбекистана // Вестник Каракалпакского отделения Академии наук Республики Узбекистан. – 2021. – № 1 (262). – С. 15-20. – Нукус: Илим. (05.00.00., №19).

2. Mamataliyev Nozim, Muratov Mirtohir, Abdikamalova Aziza, Eshmetov Rasul, Ibadullaeva Saida. Adsorption Activity of Logon Bentonite And its Pillar Forms in Relation to Dyes from Aqueous Solutions// International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. – 2022. – Т. 9, № 8. – С. 19688-19695. (05.00.00., № 8).

3. S.M.Ibadullaeva, N.N.Mamataliev, A.B.Abdikamalova. Photocatalytic Oxidation of Dyes in the Presence of Pillar Materials Under the Influence of Solar and UV Radiation// International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. – 2022. – Т. 9, № 5. С. 19352-19356. (05.00.00., № 8).

4. Ibadullaeva Saida Makhmudzhanovna, Abdikamalova Aziza Bakhtiyarovna, Study of Textural and Structural Characteristics of Bentonite to Increase the Efficiency of Adsorption and Purification// International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology, Vol. 11, Issue 6, June 2024, pp. 21968-21971. (05.00.00., № 8).

5. S.M. Ibadullaeva, A.B. Abdikamalova, N.N. Mamataliev, A.M. Kalbaev. Point of zero charge of intercalated bentonites // Qo‘qon DPI. Ilmiy xabarlar 2025-yil 2-son. A-seriya, 230-236. (ОАК Rayosatining 2021-yil 31- martdagi qarori bilan ОАК ilmiy nashrlar ro‘yxatiga kiritilgan).

6. Ибадуллаева С.М., Абдикамалова А., Жураева Ф., Эшметов И., Шарипова А. Research of the activity of Fe-pillared montmorillonites in aqueous dye solution // E3S Web of Conferences, 390, 05025 (2023). URL: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202339005025>. (Scopus)

II бўлим

7. Ибадуллаева С.М., Жураева Ф.Н., Абдикамалова А.Б., Эшметов И.Д. Крантау.Кр-Fe/Al адсорбентининг суяқ фазадаги адсорбциясини таҳлил қилиш // O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi Umumiy va Noorganik Kimyo Instituti «Kimyo va kimyoviy texnologiya yo'nalishidagi dolzarb muammolar» respublika ilmiy va ilmiy-amaliy anjumani materiallari. Тошкент, 2021. С. 297-298.

8. Ибадуллаева С.М., Jurayeva F.N. Titan poligidroksokationlarini gil minerallari bilan modifikatsiyalash va adsorption xususiyatlarini o'rganish // Международная научно-техническая конференция. Фарғона, 2021. С. 192.

9. Ибадуллаева С.М., Жураева Ф.Н., Калбаев А.М., Маматалиев Н.Н., Абдикамалова А.Б. Сорбционные характеристики природных алюмосиликатов по отношению к неорганическим веществам // Сборник научных статей по итогам работы международного научного форума «Наука и инновации - современные концепции». Москва, 2021. С. 83-91.

10. Ибадуллаева С.М., Жураева Ф.Н., Абдикамалова А.Б. Темир ва алюминий аралаш полигидроксокатионларини бентонит минералига интеркалирлаш // «Кимёнинг долзарб муаммолари» мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани материаллари. Тошкент, 2021 йил 4-5 февраль. 67 б.

11. Ибадуллаева С.М., Жураева Ф.Н., Абдикамалова А.Б., Эшметов И.Д. Ni²⁺-Fe/Al адсорбентига манфий ва мусбат табиатга эга бўёқ моддаларнинг адсорбцион хусусиятларни таҳлил қилиш // «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов» международная конференция, посвященная 90-летию лаборатории химии и химической технологии силикатов АН РУз. Ташкент, 2022. С. 445-447.

12. Ибадуллаева С.М., Абдикамалова А. Modification of titanium polyhydroxocation with clay minerals and study of adsorption properties // O'zbekiston milliy universitetining 105 yilligiga bag'ishlangan «Analitik kimyoning dolzarb muammolari» mavzusidagi xalqaro professor o'qituvchilar va yosh olimlar ishtirokidagi respublika ilmий-amaliy anjumani materiallari to'plami. Тошкент, 2023. 10 октябрь. 125-126 б.

13. Ибадуллаева С.М., Тохтабаев Е.Р., Абдикамалова А.Б. Фотокаталитическое окисление красителей в присутствии интеркалированных систем // Fan va ishlab chiqarish Integratsiyalashuvi sharoitida kimyo texnologiya, kimyo va oziq-ovqat sohasidagi muammolarning innovatsion yechimlari xalqaro ilmий-amaliy anjumani materiallari to'plami. Namagan, 2023. 6-7 noyabr 11-13 b.

14. Ибадуллаева С.М., Тохтабаев Е.Р., Абдикамалова А.Б. Влияние пиллар-бентонитов на растворы красителей // Материалы международной научно-технической конференции, посвященной 90-летию создания Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан и 80-летию Академии наук Республики Узбекистан. Ташкент, 2023. 16-17ноябрь. 341-346 б.

15. Ибадуллаева С.М., Абдикамалова А.Б. Лоғон бентонити асосидаги адсорбцион материалларнинг суюқ фазадан адсорбциялаш хусусиятини таҳлил қилиш // Композицион, коррозияга қарши ва қурилиш материалларини маҳаллий хом ашёлар ҳамда саноат чиқиндилари асосида олишнинг инновацион технологиялари республика илмий-амалий анжумани материаллари. Жиззах, 2024. 26-апрел 201-204 б.

16. Ибадуллаева С.М. Ti(IV) полигидроксокатионлари ва бентонит асосида синтез қилинган адсорбентда бензол буғи адсорбцияси // «Kimyo va kimyo ta'limi muammolari» mavzusidagi respublika ilmий-amaliy anjumani materiallari. Kўkon, 2022 йил 20 сентябрь. 30-33 б.

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

Босмахона лицензияси:



9338

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табоғи: 3,5. Адади 100 дона. Буюртма № 8/25.

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