

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ВА ТОШКЕНТ
КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ДОЛИЕВ ҒОЛИБЖОН АЛИШЕРОВИЧ

**МОЛЕКУЛЯР НАМУНАЛАРНИНГ РУТИЛ ВА ИЛЛИТДА
АДСОРБЦИЯЛАНИШ ЭНЕРГЕТИКАСИ**

02.00.11. – Коллоид ва мембрана кимёси

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

Тошкент–2017

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Долиев Голибжон Алишерович Молекуляр намуналарнинг рутил ва иллитда адсорбцияланиш энергетикаси.....	3
Долиев Голибжон Алишерович Энергетика адсорбции молекулярных проб на рутиле и иллите	21
Doliyev Golibjon Alisherovich Energetic of molecular probes adsorption on rutile and illite.....	39
Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	43

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ВА ТОШКЕНТ
КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ДОЛИЕВ ҒОЛИБЖОН АЛИШЕРОВИЧ

**МОЛЕКУЛЯР НАМУНАЛАРНИНГ РУТИЛ ВА ИЛЛИТДА
АДСОРБЦИЯЛАНИШ ЭНЕРГЕТИКАСИ**

02.00.11. – Коллоид ва мембрана кимёси

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

Тошкент–2017

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.1.PhD/K25 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

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

Илмий раҳбар:

Раҳматқариев Ғайрат Убайдуллаевич

кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Аҳмедов Улуғ Каримович

кимё фанлари доктори, профессор

Эргашев Ойбек Каримович

кимё фанлари номзоди, доцент

Ётақчи ташкилот:

Наманган Давлат Университети

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти ва Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги илмий даража берувчи DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2017 йил «___» _____ соат ___ да ўтадиган мажлисида бўлади (Манзил: 100170, Тошкент ш., Мирзо Улуғбек кўчаси 77-а Тел.: (+99871) 262-56-60, факс: (+99871) 262-76-90, e-mail: ionxanguz@nuu.uz).

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

Диссертация автореферати 2017 йил «___» _____ кунни тарқатилди.
(2017 йил _____ даги №___ рақамли реестр баённомаси)

Б.С. Закиров

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

Д.С. Салиханова

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

С.Т. Тўхтаев

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, ЎзР ФА академиги

КИРИШ (Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунё кимё саноатда табиий газ, нефт маҳсулотлари ва ўсимлик мойларни олишда ҳамда оқава сувларни қўшимчалардан тозалашда адсорбентлардан кенг қўламда фойдаланиб келинмоқда. Хусусан, маҳаллий хомашёлардан самарали адсорбентлар олиш учун уларнинг наноструктурасини аниқлаш ва адсорбентлар юзасида борадиган адсорбцион жараёнларини таҳлил қилишни тақозо этади. Бу ўринда юқори вакуумли адсорбцион калориметрик курилма орқали олинган натижалар муҳим аҳамиятга эга.

Республикамиз мустақилликка эришгандан буён маҳаллий хомашёлар асосида кимё саноати ва озиқ-овқат маҳсулотларини тозалашда ишлатиладиган адсорбентлар олишнинг технологияларини ишлаб чиқаришда кенг қамровли чора тадбирлар амалга оширилиб, муайян натижаларга эришилди. Хусусан саноатда ишлаб чиқаришни сифат жиҳатдан янги босқичга кўтариш, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида тайёр маҳсулотни ишлаб чиқариш йўлга қўйилмоқда. Қайд этиш керакки, республикамиз бой хом ашё манбалари етарли бўлишига қарамай ўсимлик ёғларини ва оқава сувларини тозалашда маҳаллий хом-ашёлардан самарали сорбентлар олиш бугунги кун талабига тегишли равишда жавоб бермайди. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясининг тўртинчи йўналишида «илмий-тадқиқот ва инновация фаолиятини рағбатлантириш илмий ва инновация ютуқларини амалиётга жорий этишнинг самарали механизмларини яратиш»га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан ўсимлик ёғларини ва оқава сувларини тозалашда маҳаллий хомашёлардан арзон, самарали сорбентлар ишлаб чиқиш технологияси ва синтез қилиш муҳим аҳамият касб этади.

Бугунги кунда жаҳонда сифатли адсорбентларни ишлаб чиқиш, жумладан табиий газ, нефть маҳсулотлари ва ўсимлик мойларни тозалашда ишлатиладиган адсорбентлар олиш ва уларни фаоллаштириш ва модификация қилишнинг янги усулларини ишлаб чиқишга алоҳида эътибор қаратилиб, бу борада амалга ошириладиган илмий изланишларда юқори сифатли адсорбцион хусусиятли янги самарали адсорбентлар олиш технологиясини яратиш бугунги кунда долзарб вазифалардан бири ҳисобланади. Адсорбцион хусусиятлари юқори бўлган адсорбентлар олиш технологиясини ишлаб чиқишда қатор, жумладан, қуйидаги йўналишларда тегишли илмий ечимларни асослаш зарур: адсорбентлар наноструктурасини аниқлаш ва улар орасида борадиган адсорбцион жараёнларини таҳлил қилиш; кутбли сув, квадрупол углерод IV оксиди ва ароматик бензол молекулаларидан фойдаланиш орқали адсорбентларнинг кимёвий кристал тузилишини ўрганиш; адсорбцияланишда ҳосил бўлган ион-молекуляр комплексларнинг конформациясини ва адсорбцияланиш термокинетикасини аниқлаш қабилар долзарб масалалардан ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2015 йил 4 мартдаги ПФ-4707-сон «2015–2019 йилларда ишлаб чиқаришни таркибий ўзгартириш,

модернизация ва диверсификация қилишни таъминлаш бўйича чоратadbирлар дастури тўғрисида»ги ва 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармонлари ва 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021 йилларда кимё соатини ривожлантириш дастури» тўғрисидаги Қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

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

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёда олиб борилаётган тадқиқотлар адсорбентларни актив маркази ва ички юзасига адсорбцияланишини аниқлашга ҳамда яратишга бағишланган. Бироқ ушбу тадқиқотларда ташқи юзасида адсорбцияланиш ва хемасорбцияланиш кам учрайди. Хорижий олимлардан М.М. Дубинин ва А.В. Киселов (1960-1980 й) биринчилардан бўлиб калориметрик усулда СаА цеолитларнинг изотермаларини аниқлаган. S. Zhang ИК спектри ва калориметрик усулда оғир метали катионли каолинларда сув метил спирти ҳамда этил спирти адсорбциясини ўрганган (2015). L. Wang каолинларда адсорбцияланиш механизмини аниқлаган (2012). О. Расскопова никелли иллитни базаль юзаларида молекулаларнинг адсорбцияланишни аниқлаган (2008). Z. Liu ва F. Chen (2011) титан оксидига бензол ҳамда унинг гамологлари адсорбциясини ўрганган. Н.Н. Kristoffersen (2013) рутилга сув молекулаларининг адсорбциясини дифференциал иссиқлигини аниқлаб, юза қатламларига ютилиш изотермасини ўрганган.

Мамлакатимизда проф. А.А. Агзамходжаев Ангрен кўмирида ҳар хил молекулаларнинг адсорбцияланишини, проф С.С. Хамраев ва С.З. Мўминов вакуумли магбен қурилмада цеолитлар адсорбцияси изотемаларини олган. Проф Г.У. Раҳматқариев А, X ва Y русумидаги цеолитларни, гил минералларни, аэросил, мусковит, силикагель, рутил ва башқа адсорбентларни юқори вакуумли адсорбцион калориметрик қурилма билан уларнинг орасида борадиган ютилишни дифференциал иссиқлиги, изотермаси, термокинетикаси ва энтропиясини ўрганиб фанининг ривожига ўзларининг улкан ҳиссаларини кўшган.

Иллит ва рутил нисбатан янги сорбентлар ҳисобланади ва шу сабабли, адабиётларда уларнинг адсорбцион хоссалари ҳақидаги маълумотлар жуда кам. Шунингдек, мавжуд адабиётларда ўрганилаётган тизимларнинг тўлиқ термодинамик функциялари кам ўрганилган.

Диссертация тадқиқотининг бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Умумий ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ФА-Ф7-Т167 «А ва X русумидаги цеолитларда

ютилиш жараёни молекуляр структурали ва термодинамик тадқиқ, табиий газни тозалаш мақсадида сорбентларни ишлаб чиқаришни ташкил этиш учун инновацион ривожланишнинг асоси» (2011-2015) ва ЕФ 7-ФА-0-11832 рақамли «ВаҲ малекуляр ғалвирида ион-молекуляр комплексларнинг энергетикаси, структураси ва локалланиши» (2014-2015) мавзусидаги фундаментал лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади юқори вакуумли адсорбцион калориметрик қурилма ёрдамида иллит ва рутилларнинг турли ҳил молекулалар билан адсорбцияланиш механизмлари, термокинетикаси ва изотермасини асослашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари;

адсорбцион калориметрик услуб ёрдамида иллитда бензол, сув ва углерод IV оксиди (CO_2), шунингдек, рутилда сув адсорбцияланишининг тўлиқ термодинамик жараёнларини аниқлаш;

молекуляр ўлчов сифатида кутбли сув, квадрапол углерод IV оксиди ва ароматик бензол молекулаларидан фойдаланиш орқали иллитнинг кимёвий кристал тузилишини асослаш;

ушбу молекулаларнинг адсорбцияланиш механизмларини ҳосил бўлган ион-молекуляр комплексларнинг конформациясини ва адсорбцияланиш термокинетикасига аниқлаш;

адсорбция изотермасига аниқлик киритиш ва уни тегишли тенгламалар билан асослаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида адсорбентлар Na-иллит ($\text{Na}_2\text{Al}_4[\text{Si}_7\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_4$) ва рутил (TiO_2) ҳамда адсорбатлар сув, углерод IV оксиди ва бензол танлаб олинган.

Тадқиқотнинг предмети кимёвий модификация, идентификация, физик - кимёвий хоссалар, сорбция, десорбция, дифференциал иссиқлик, изотерма, энтропия ва термокинетика.

Тадқиқотнинг усуллари. Кимёвий, физик кимёвий, ИК спектроскопик анализ, рентгенографик, калориметрик анализ ва дифференциал термокинетик таҳлил усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

сув, углерод IV оксиди ва бензолнинг иллитда, шунингдек сувнинг рутилда адсорбцияланишининг тўлиқ термодинамик тавсифлари (ΔH , ΔF ва ΔS) ва изотермаси бўйича юқори даражада аниқликдаги маълумотлар олинган, ҳамда юзанинг тўлиб боришида тизимларнинг адсорбцияланиш иссиқлиги ўзгаришининг поғонали бўлиши аниқланган;

иллит юзасининг тўлиш соҳаси бўйлаб сув, углерод IV оксиди ва бензолнинг, шунингдек, сувнинг рутилда адсорбцияланиши энергетикасини диаграммалари ишлаб чиқилган;

сувнинг кутбли молекулалари таъсири остида Na^+ катионлари олти ўлчамли базаль юзасида ва олти ўлчамли латераль юзаларда бўш уячаларни тўлдириш асосида, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}^+$ комплекслар шаклида, шунингдек, $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Na}^+$ n комплекс ҳосил қилиб, иллитнинг базаль юзаси бўйлаб адсорбцияланиши

аниқланган;

рутилда сув молекулаларининг адсорбцияланиши кимёвий боғланишлар, яъни водород ва донор-акцептор боғланишда бўлиши аниқланиб, [110] гранда сув молекулаларининг ютилиши 50% хемосорбцияланиш ҳамда, 50% молекуляр адсорбцияланиши асосланган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қуйидагилардан иборат:

қутбли сув молекулалари адсорбцияланиш жараёнида филлосиликатларнинг базаль ва латераль юзаларга томон кўчади. Юзада сувнинг ҳолати суюқликсимон бўлиб филлосиликатлар билан 2:1 нисбатда бўлиши аниқланган;

квадрапол, қутбли ва ароматик молекулалар катионларнинг кўчишига имконият бермайди; иллит базаль юзаси ярмисининг фақат 1/3 қисмигина Na^+ катионлари билан тўлиши аниқланди;

сувнинг қутбли молекулалари ва CO_2 квадрапол молекулаларининг иллитда барча тўлувчи соҳаларга адсорбцияланишининг тўлиқ механизми аниқланган;

сув супербўшлиқларга рутил адсорбциясида, асосан, (110) гранларда кимёвий боғланишлар билан боғланганлиги исботланиб, изотермалари олинган;

сувнинг қутбли молекулаларининг рутилда бўшлиқли соҳалар билан тўлган барча юза қисмларига адсорбцияланишнинг тўлиқ механизми яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Фойдаланилган кимёвий (аналитик кимё) ва физик-кимёвий (калориметрик, рентгенфазази, ИК-спектр, визуаль-политермик) таҳлил натижалари, тажриба- лаборатория қурилмаларида синовдан ўтганлиги билан тасдиқланади. Олинган маълумотларни қайта ишлаш Стъудент критерияси ёрдамида ўртача қийматнинг ишончлилиги интервали оралиқ қийматларини ҳисоблаган ҳолда статистик таҳлил қилинди.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти амалга оширилган адсорбцион-калориметрик тадқиқот иши физик адсорбциянинг назарий ривожланиши учун, шунингдек, сорбцион техникада аппаратлар ва жараёнлар бўйича амалий ҳисоблаш учун зарурий бўлган ҳамда ўрганилган тизимларнинг асосий термодинамик функцияларини олиш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти ташқи юзасида адсорбцияланадиган адсорбентлар актив марказида жойлашган катионлар билан ютиладиган молекулалар комплекс ҳосил қилиб бирикишни ва маҳаллий хомашёлардан янги самарали сорбентларнинг олиниши учун хизмат қилади, шунингдек, ОТМ магистрантларига физик ва коллоид химия фанидан ўтиладиган махсус курсларида қўлланилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Иллит ва рутил адсорбентларининг юқори вакуумли адсорбцион калориметрик қурилма ёрдамида олинган илмий натижалар амалиётга жорий қилиш асосида:

Шўрсув гил минералини тозалаб ва қайта ишлаб олинган янги самарали иллит сорбенти Ўзбекистон Республикаси Экология ва атроф-мухитни муҳофаза қилиш давлат қўмитаси тизимидаги муассасада оқава сувларини оғир металлдан тозалаш бўйича амалиётга жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Экология ва атроф-мухитни муҳофаза қилиш давлат қўмитасининг 2017 йил 28 августдаги 1-10/8-752-сон маълумотномаси). Натижада оқава сув таркибидаги Fe^{+3} катионини 45%, Zn^{+2} катионини 56%, Cu^{+2} катионини 40% ва Gr^{+6} катионини 77% га камайтириш имконини берган;

BaNaY адсорбентини актив марказидаги Na^{+} катионлар билан адсорбатлар ўртасида комплекс ҳосил бўлиб, адсорбция методи асосида олинган натижалар ЕФ7-ФА-0-11832 рақамли «BaY малекуляр ғалвирида ион-молекуляр комплексларнинг энергетикаси, структураси ва локалланиши» мавзусидаги фундаментал лойиҳада адсорбентларни молекуляр ғалвирларида H_2O ва CO_2 нинг ўзаро таъсир адсорбциясини аниқлашда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фан ва технологиялар агентлигининг 2017 йил 1 августдаги ФТА-02-11/423-сон маълумотномаси). Натижада сув ва углерод (IV) оксид молекулаларининг ташқи юзаларига адсорбцияланиши ва самарадорлигини баҳолаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари, жумладан, 3 та халқаро ва 5 та Республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 17 та илмий иш нашр этилган, шундан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 8 та мақола, жумладан, 7 таси республика ва 1 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, учта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат. Диссертациянинг ҳажми 101 бетни ташкил этди.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги асослаб берилган, мақсад ва вазифалар, шунингдек, тадқиқотнинг объект ва предмети ифодаланган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларни ривожлантириш йўналишига мувофиқлиги келтирилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этиш рўйхати келтирилган, чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар берилган.

Диссертациянинг **“Юза қатламларга адсорбцияланиш ва унинг физик-кимёвий хоссаларининг ўзига хослиги (адабиётлар шарҳи)”** деб номланган биринчи бобида газларнинг ютилиш жараёни ҳамда суёқ молекулаларнинг қаттиқ жисмларга адсорбцияланиши адсорбентларнинг

говакдор структураси билан ифодаланган. Кимё технология соҳасида юқори самарали адсорбентларни олиш технологияси ҳамда олинган адсорбентлар асосида кимёвий модификация йўли билан олинган адсорбентлар ва уларни синтез қилиш йўлида машаққатли тадқиқотлар солиштириб шарҳланган.

Калориметрик усулда турли хил сорбентларнинг адсорбцион термодинамик хусусияларини аниқлаш ва актив марказларида кечадиган ютилиш соҳалари тўғрисидаги олиб борилган хорижий ва республикамиз олимларининг изланишлари таҳлили ҳам шу бобдан ўрин эгаллаган.

Диссертациянинг **“Na-иллитда турли хил молекулалар адсорбцияланиши ҳамда калориметрик қурилманинг ўзига хослиги”** деб номланган иккинчи боби Na-иллитда сув, бензол ва углерод IV оксиди адсорбцияланишининг термодинамик таҳлили, шунингдек, юқори вакуумли адсорбцион калориметрик қурилманинг таҳлил хусусиятлари, афзаллиги ва тажриба ўтказиш методларига бағишланган бўлиб, унда олинган натижалари таҳлили батафсил ёритилган.

Диссертациянинг **“Рутилларда сув молекулаларининг адсорбцияланиш термодинамик таҳлили”** деб номланган учинчи бобида рутилда сув адсорбцияси тўлиқ термодинамик хусусиятлари (дифференциал иссиқлик, изотерма, кинетика, энтропия) баён этилган.

Сувнинг адсорбцияланиши. Биз калориметрик услуб ёрдамида Na-иллитнинг гидратация механизмини батафсил очиб беришни ўз олдимизга мақсад қилиб қўйдик. “Мезбон-меҳмон” типдаги ўзаро таъсирлашишларни ўрганишда фойдаланилувчи структуравий сезгир юқори аниқлик даражасига эга бўлган услублар орасида адсорбцион калориметрия услуби алоҳида ажратиб кўрсатилади. Бу услуб юзаларнинг кимёси, физикаси ва кристал-кимёси ҳақида, шунингдек, қаттиқ жисмнинг юзасида жойлашган фаол марказларнинг молекулалари ўртасидаги ўзаро таъсирлашиш механизмлари ҳақида нисбатан қимматли маълумотларни бера олади. Ўрганилган Na-иллитнинг таркиби қуйидагича: $\text{Na}_2\text{Al}_4[\text{Si}_7\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_4$.

Адсорбциянинг дифференциал иссиқлик қиймати (Q_d) Тиан-Кальве типдаги автоматик дифференциал калориметр ёрдамида, адсорбция изотермаси эса ҳажмий услубда ўлчанди. Адсорбентнинг миқдорини белгилаш ҳажмий-суюқлик услубида амалга оширди. Изотермаларни ўлчаш аниқлиги 0,1%га тенг ҳисобланди, адсорбция иссиқлиги қийматини ўлчаш аниқлиги даражаси эса 1%га тенг эканлиги аниқланди. Сувнинг Na-иллит таркибида адсорбцияланиш изотермаси 303 К шароитида ўлчанди (1-расм).

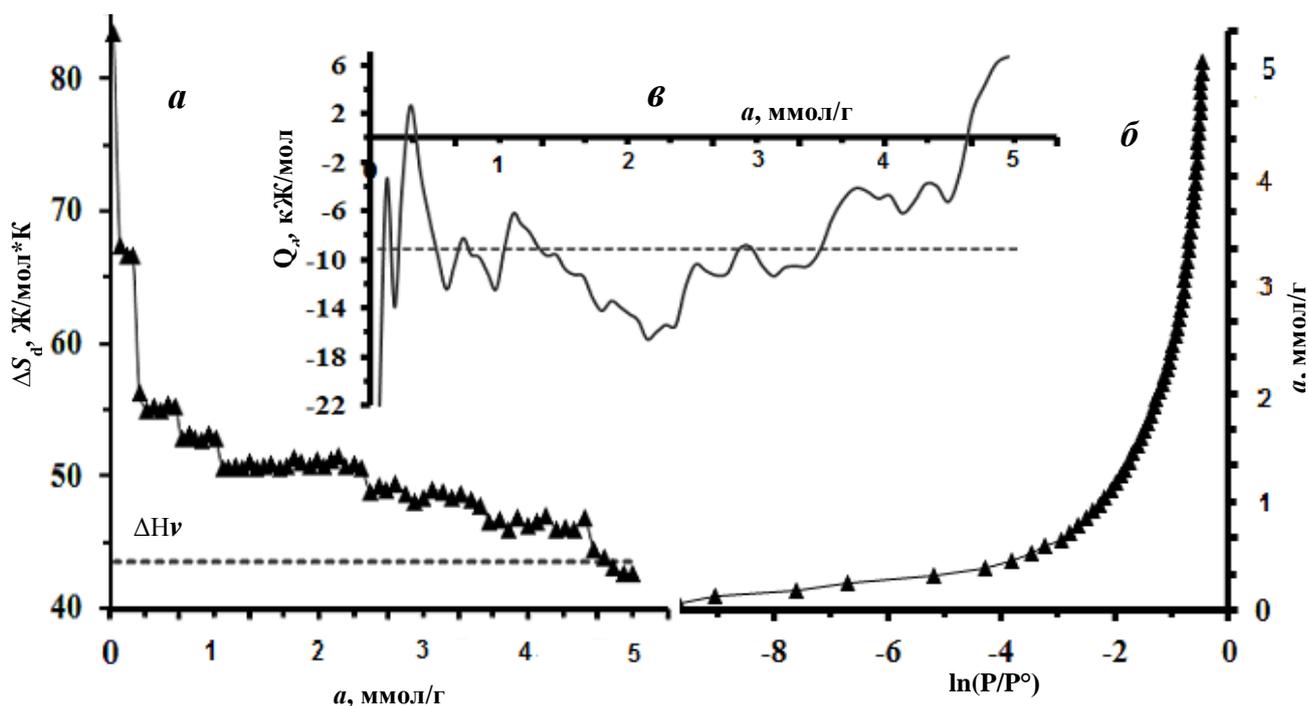
БЭТ тенгламаси координаталарида изотерма нисбий босим $0,13 < P/P^0 < 0,45$ интервалида чизиқли тавсифга эга. Мономолекуляр қаватнинг сифими (a_m) 3,763 ммол/г га тенг бўлади. Энергетик ўзгармас қиймат (константа) 1,16 га тенг, шунингдек, агар зич ҳолатдаги мономолекуляр қаватда сув молекуласи эгалловчи майдон (ω_m) 14,8 м²/г га тенг деб ҳисобланса, у ҳолда сув бўйича солиштирма юза қиймати 317–335 м²/г ни ташкил қилади.

303 К шароитда ўлчанган, сувнинг Na-иллит таркибида адсорбцияланиш дифференциал иссиқлик қиймати (Q_d) 1-расмда келтирилган. Адсорбция

иссиқлиги 90 кЖ/мол қийматдан бошланиб, поғонасимон тавсифда 303 К шароитда 43,5 кЖ/мол га тенг бўлган сувнинг конденсацияланиш иссиқлиги қийматиғача пасайиб боради.

Бунда жами 5,010 ммол/г сув адсорбцияланади, яъни Na-иллитга нисбатан солиштирилганда бу қиймат 2 марта катта ҳисобланди. Бу қиймат бўкиш хоссасига эга бўлмаган минераллар учун етарлича даражада юқори сорбцион сиғимни ташкил этади. Шунингдек, 1,113 ммол/г қийматгача адсорбцияланишда биз ~0,537 ммол/г давомийлик узоқлигидаги 4 та яққол ифодаланган поғоначаларни кузатишимиз мумкин. Кейин 4,529 ммол/г поғонача шароитида тугалланувчи чўзилган ҳолатдаги Q_d эгри чизик платоси қайд қилинади. БЭТ тенгламаси параметрларига мувофиқ ушбу поғонача Na-иллит юзасининг сув билан мономолекуляр тарзда тўлиши ҳолатига мос келади.

Иккинчи чўзилган ҳолатдаги 5,010 ммол/г қийматгача қайд қилинувчи плато иккинчи қаватнинг шаклланишига мос келади. Иллит юзасида мономолекуляр қаватнинг шаклланиши Q_d эгри чизикда аниқ ифодаланувчи поғоначалар асосида амалга ошади. Бунда дастлабки учта поғонача тахминан бир хил масофа қийматида жойлашади (0,536 ммол/г) ва бу ҳолат сувнинг Na^+ катионлари билан уч ўлчамли $(H_2O)_3/Na^+$ комплекс ҳосил қилишига мос келади. (1-расм)



1 расм. Na-иллитда сув адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (а), изотермаси (б) ва энтопияси (в)

Шунингдек, CO_2 адсорбцияси асосида, Na-иллитнинг базаль юзасида натрий катионларининг сон миқдори 0,092 ммол/г га тенглиги аниқланди.

Сувнинг адсорбцияланиши катионларнинг базаль ва латераль чекка қисмларга кўчиши ҳисобига катионлар концентрациясининг 0,536 ммол/г гача ортишига олиб келади. Бензолнинг адсорбцияланишида базаль ва латераль

чекка қисмларда Na^+ катионларининг миқдори 0,1072 ммол/г ни ташкил қилиши аниқланди. Бундан латераль чекка қисмда Na^+ катионларининг миқдори 0,1072–0,92=0,0152 ммол/г ни ташкил қилади. Ўз навбатида сувнинг адсорбцияланиши кўш ҳолатда жойлашган қаватлардан кўчиши ҳисобига юзада катионларнинг деярли олти мартагача ортиб кетишига олиб келади. Мономолекуляр қаватнинг таркиби атрофи етита сув молекулалари билан ўраб олинган ҳолатда жойлашган Na^+ катионларидан ташкил топади. Худди шунча миқдордаги сув молекулалари иккинчи қаватни ташкил қилади.

Сувнинг иллитда адсорбцияланишининг дифференциал иссиқлиги қиймати ва изотермасидан фойдаланган ҳолатда биз Гиббс–Гельменгольц тенгламаси бўйича адсорбцияланишнинг мол қийматида ифодаланган дифференциал энтропия қийматини (ΔS_d) ҳисоблаб чиқдик. Келтирилган 1-расмда 303 К шароитда суюқ ҳолатдаги сувнинг энтропия қиймати асосида ҳисобланган адсорбцияланишнинг дифференциал энтропия қиймати кўрсатилган. Энтропиянинг иссиқлик эгри чизиғининг пағонасимон тавсифга эгаллигига мувофиқ тўлқинсимон кўринишга эга бўлган. Деярли бутун эгри чизик суюқ ҳолатдаги сув энтропияси қийматидан пастда жойлашади. Адсорбцияланишнинг мол қийматида ифодаланган интеграл энтропия қиймати суюқ ҳолатдаги сувнинг энтропия қийматига нисбатан $\sim 9,1$ кЖ/моль*К паст эканлиги аниқланди. Ушбу натижалар умумий ҳолатда сувнинг иллит тизимда сувнинг ҳаракатчанлик қиймати суюқ ҳолатдаги сувнинг ҳаракатчанлик қийматидан паст бўлишини кўрсатади.

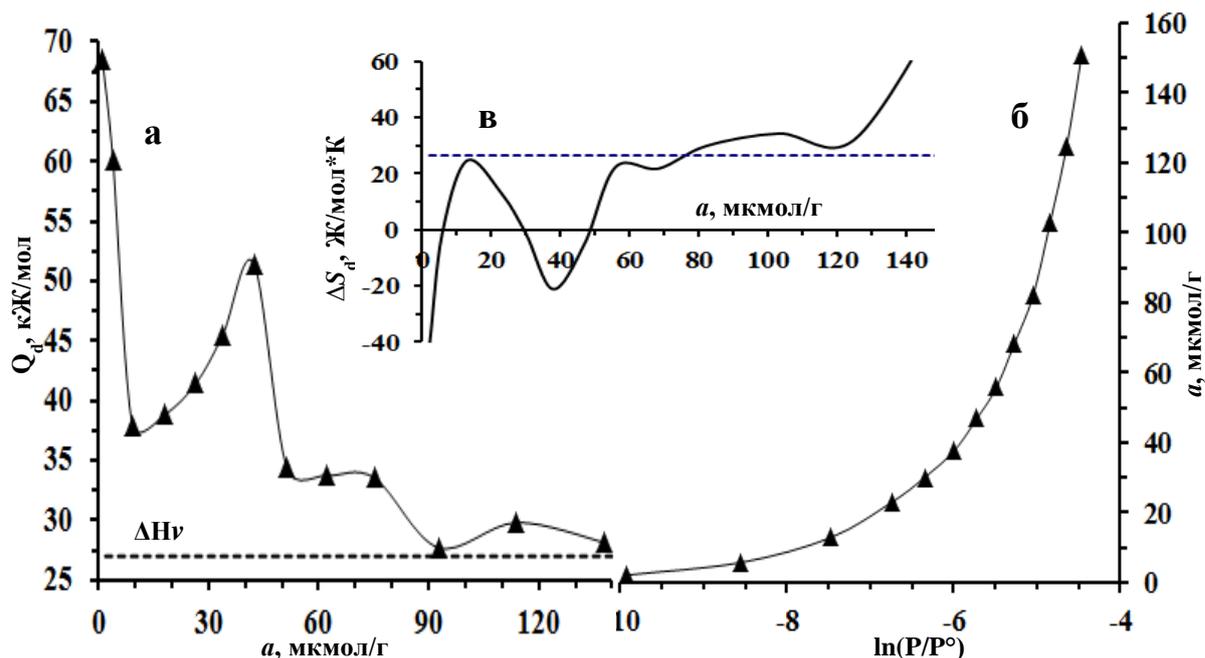
Углерод IV оксидининг адсорбцияланиши. CO_2 структура тузилиши чизикли тавсифга эга бўлган квардапол молекула таркибида кислород атомининг қутбли бўлиши ва сув молекуласи билан солиштирилганда нисбатан кичик зарядга эгаллигини ҳисобга олган ҳолатда, CO_2 ҳам катионларга танлаб таъсир кўрсатиш асосида адсорбцияланишини кўриш мумкин. Агар CO_2 адсорбцияси маълумотларидан келиб чиққан ҳолатда ҳисоблаб топилган Na^+ катионларининг сон миқдори дастлабки ҳолатдагига тенг бўлса, у ҳолда жараён қайтар тавсифга эга ҳисобланади.

Ушбу тадқиқот ишида CO_2 нинг Na-иллитда адсорбцияланишини калориметрик усулда ўрганиш натижалари ҳисоблаб чиқилган. Олинган юқори даражадаги аниқликда термодинамик функциялар CO_2 адсорбцияланиши молекуляр механизмини аниқлаш учун асос сифатида хизмат қилади.

Ўрганилган Na-иллитнинг таркиби қуйидаги кўринишга эга ҳисобланади: $\text{Na}_2\text{Al}_4[\text{Si}_7\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_4$. Адсорбцион ўлчашларни амалга оширишдан олдин намуна 150°C ҳарорат шароитида ҳайдалди.

Энг аввало қайд қилиб ўтиш керакки, 30°C ҳарорат шароитида CO_2 тўйинган буғларининг босим қиймати юқорилиги ($P^\circ=54086$ мм с.у.) таъсирида биз CO_2 нинг Na-иллитда адсорбцияланиши бўйича тўлик изотермасини олишга муваффақ бўла олмадик. Углерод IV оксидининг Na-иллитда адсорбцияланишининг изотермаси (2-расм) ярим логарифмли координаталарда ифодаланган. Бошланғич соҳада изотерма эгри ҳолатга эга бўлиб, тўлиб бориш давомида ~ 80 мкмол/г шароитда бир маромда юқорига

ўсиши қайд қилинди. Изотермаларнинг БЭТ тенгламаси асосида қайта ишланиши натижалари намунанинг солиштирма юзаси қиймати $99,3 \text{ м}^2/\text{г}$ га тенглигини кўрсатади (2-расм).



2 расм. Na - Иллитда углерод IV оксид адсорбцияси дифференциал (а), изотермаси (б) ва энтопияси (в)

CO_2 нинг Na-иллитда адсорбцияланиши дифференциал иссиқлик қиймати умумий ҳолатда поғонасимон кўринишга эга. Бироқ 34 кЖ/моль даражада 51,5 кЖ/моль гача етувчи, юқори қийматдаги максимум билан узилиш қайд қилинади. Бу ҳолат 10 кммол/г дан бошланиб, 54 мкмол/г ҳолатда тугалланади. Бундан ташқари, 2-расмда CO_2 нинг Na-иллитда адсорбцияланиши дифференциал иссиқлик қийматининг (Q_d) 30°C шароитида амалга оширилувчи адсорбцияга боғлиқлиги ифодаланган. Бунда узук (штрих) чизиқлар билан 30°C шароитда конденсация иссиқлиги кўрсатилган бўлиб, иссиқликнинг бошланғич соҳаси $a=10$ мкмол/г ҳолатда 70 кЖ/моль қийматидан 37 кЖ/моль қийматигача кескин пасайиши қайд қилинади. Плато соҳаси 93 мкмол/г қийматда тугалланади, бунда иссиқликнинг тўлиб бориши $\sim 27,7$ кЖ/мол қийматгача пасаяди ва ушбу даражада деярли 140 мкмол/г гача қолиши қайд қилинди. Na-иллитнинг углерод IV оксиди билан кичик қийматда тўлиб боришида бир жинсли бўлмаган соҳа (0–10 мкмол/г) мавжудлиги ёки юза таркибида аралаш катионлар мавжудлиги билан боғлиқ бўлиши мумкин, яъни CO_2 ушбу аралашма билан адсорбцияланиши ҳисобига иссиқлик қиймати ортиши кузатилиши мумкин. Адсорбция энергияси қийматининг ушбу кўринишда юқори бўлишини (70 кЖ/мол) ҳисобга олган ҳолатда аралашмалар кўп валентли катионлар бўлиши мумкинлигини тахмин қилиш мумкин, чунки гексогонал шаклдаги уячаларда жойлашган Na^+ катионлари иссиқлик қиймати ~ 36 кЖ/моль қийматида адсорбцияланади. Навбатдаги қисмда адсорбцияланиш доимий иссиқлик қиймати ~ 34 кЖ/мол ни ташкил

қилган ҳолатда Na^+ катионлари бўйича амалга ошади. Q_d эгри чизикда максимум соҳанинг вужудга келишининг сабаби адсорбцияланувчи CO_2 молекулаларининг бир-бири билан ассоциация ҳосил қилишга мойиллиги бўлиши мумкинлиги тахмин қилинди. Бунда иллит таркибида CO_2 молекулаларининг адсорбцияланиш энергиясига адсорбат-адсорбат типигаги ўзаро таъсирлашиш энергияси ҳам кўшилади. Ўз навбатида иссиқлик қийматининг ортиши амалга ошади. 10 мкмол/г ҳолатдан бошлаб ва 54 мкмол/г гача CO_2 нинг адсорбцияланиши адсорбцияланувчи молекулаларнинг ўзаро таъсирлашишлари асосида амалга ошади. Q_d эгри чизикда максимум соҳасининг юқори бўлиши юқори энергетик аралашмалар марказига адсорбцияланувчи ва шунингдек, улар билан кўшни ҳолатда жойлашган Na^+ катионларига адсорбцияланувчи CO_2 молекулалари ўртасида ассоциация ҳосил бўлиши билан изоҳланади. CO_2 нинг конденсацияланиш иссиқлиги қиймати 27 кЖ/мол га тенг. Ушбу қийматдан юқори бўлган адсорбцияланиш иссиқлик қиймати адсорбентнинг юзасида фаол марказларда, биз қараб чиқаётган ҳолатда эса Na^+ катионларида амалга ошувчи адсорбцияга мос келади.

30°C шароитида адсорбцияланишга CO_2 нинг Na -иллитга адсорбцияланишининг дифференциал энтропия қиймати (ΔS_d) ўртасидаги боғлиқлик мол қийматида ифодаланган. Бу ерда узук (шртих) чизик мол қийматида ифодаланган ўртача интеграл энтропияни ифодалайди. Суюқ ҳолатдаги углерод IV оксидининг энтропия қиймати Na -иллитнинг базаль юзасида гексогонал уячаларда жойлашган Na^+ катионлар билан адсорбцияланишга асосланган бўлиб, унга мос келувчи платонинг 93 мкмол/г даражагача масофага чўзилувчи 34 кЖ/мол шароитда ноль деб қабул қилинган.

Ушбу ҳолатдан келиб чиқиб, сувнинг адсорбцияланиши қайтар жараёнлиги ҳақида хулоса чиқариш мумкин, яъни бунда Na -иллитнинг бошланғич ҳолатдаги юзаси ва сув адсорбцияланишидан кейинги ҳолатдаги юзасида бир хил миқдордаги -93 мкмол/г катионлар мавжудлиги қайд қилинади. Ўз навбатида сув молекулаларининг адсорбцияланиши давомида Na -иллитнинг юзасида катионларнинг кўчиши қайтар жараён бўлиб, шунингдек, Na -иллит ҳажми таркибида юзага томон кўчувчи катионлар десорбцияланиш давомида орқага қайтиши қайд қилинади.

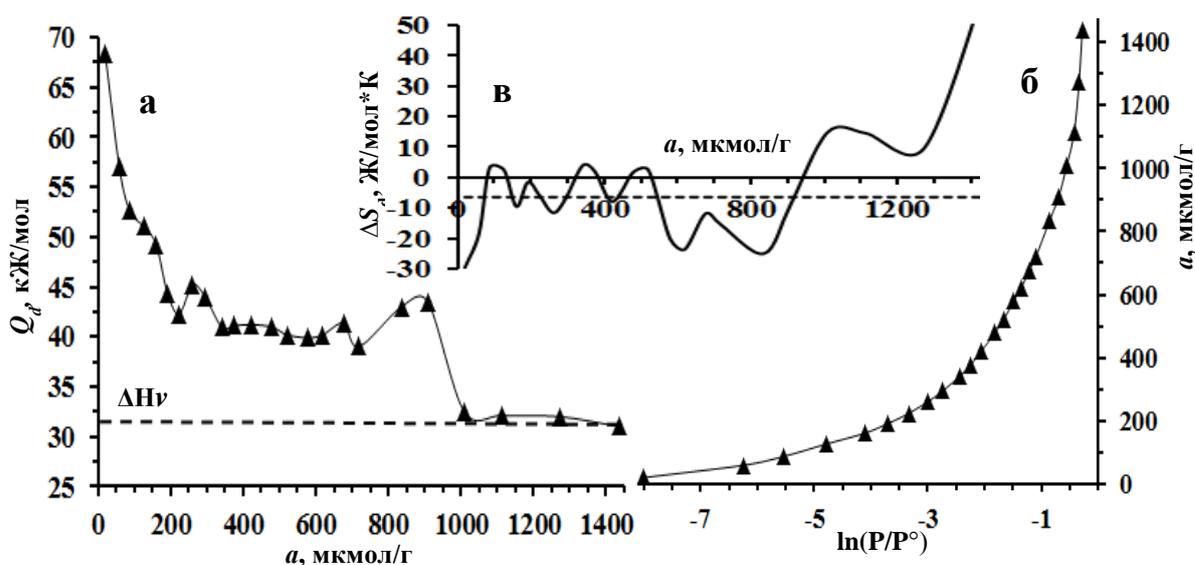
Шунингдек, CO_2 нинг Na -иллитда адсорбцияланишининг мол қийматида ифодаланган дифференциал энтропия қиймати келтирилган. Суюқ ҳолатдаги углерод IV оксидининг энтропия қиймати ноль деб қабул қилинган. Умумий ҳолатда энтропия эгри чизиги нолдан юқорида жойлашади. Мол қийматидаги ўртача энтропия -27 Ж/мол*К га тенг ҳисобланади. Ушбу ҳолатдан келиб чиқиб хулоса қилиш мумкинки, Na -иллитнинг юзасида адсорбатнинг ҳаракатчанлиги суюқ ҳолатдаги углерод IV оксидининг ҳаракатчанлик қийматига нисбатан солиштирилганда юқори эканлиги аниқланди.

Бензолнинг адсорбцияланиши. Ушбу барча тадқиқотлар ион алмашинувчи катион сифатида Na^+ қайд қилинувчи силюда билан амалга оширилди. Бунда иллит юзасида Na^+ ионларининг адсорбцион хоссасига таъсирини ўрганиш қизиқиш уйғотади. Калийдан фарқ қилиб Na га

бағишланган тадқиқот ишлари кучли даражада чекланган. Тадқиқот ишида углерод IV оксидининг Na-иллитда адсорбцияланишининг механизми қараб чиқилган бўлиб, базаль юзада Na^+ ионларининг концентрацияси 92 мкмол/г ни ташкил қилиши аниқланди. Шунингдек, иллитнинг ясси ҳолатдаги бензол молекуласини адсорбцияланишини кузатишимиз мумкин. Биз калориметрик услуб ёрдамида бензолнинг Na-иллитда адсорбцияланишининг батафсил механизмини ва термодинамик жараёнларини аниқладик. Юқори даража аниқликдаги структуравий сезгир услублар орасида адсорбцион калориметрия услуби қаттиқ жисмлар юзаси кимёси, физикаси ва кристал кимёси ҳақида нисбатан қимматли маълумотларни олиш имконини беради.

Адсорбция дифференциал иссиқлиги қиймати (Q_d) дифференциал автоматик Тиан-Кальве калориметрида ўлчанди. Ўрганилган Na-иллитнинг таркиби қуйидагича: $\text{Na}_2\text{Al}_4[\text{Si}_7\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_4$. Адсорбция 303 К ҳарорат шароитида амалга оширилди.

Қуйида келтирилган 3-расмда бензолнинг Na-иллит таркибида адсорбцияланиш изотермаси ярим логарифм координатада ифодаланган. Бунда нисбий босим қиймати $0,046 < P/P^0 < 0,36$ ораликда бўлиши шароитида изотерма БЭТ тенгламаси координаталарида чизиқли тавсифга эга ҳисобланди (3-расм).



3 расм Na-иллитда бензол адсорбцияси дифференциал (а), изотермаси (б) ва энтопияси (в)

Мономолекуляр қаватнинг сифими (a_m) 615 мкмол/г га тенг бўлиб, энергетик константа қиймати 1,05 ни ташкил қилади. Агар бензол молекулалари эгалловчи зич ҳолатдаги мономолекуляр қават юза майдони (ω_m) қиймати $48 \text{ м}^2/\text{г}$ деб қабул қилинса, у ҳолда бензол бўйича солиштирма юза қиймати $180 \text{ м}^2/\text{г}$ ни ташкил қилади.

Бензолнинг Na-иллит таркибида адсорбцияланиш дифференциал иссиқлиги қиймати мономолекуляр тўлиш соҳасида тўлқинсимон пасайиб борувчи кўринишга эга бўлади (3-расм). Бензолнинг Na-иллит таркибида адсорбцияланиш дифференциал иссиқлиги қиймати бошланғич соҳада ортиб

бориши (~ 70 кЖ/мол) ва $107,2$ мкмол/г ҳолатда $40,4$ кЖ/мол қийматгача пасайиши қайд қилинди. Бу фрагмент бензолнинг базаль ва латераль юзаларда жойлашган Na^+ катионлари билан π -комплекс ҳосил қилиши орқали белгиланади. Навбатдаги босқичда иллит юзасида бўш ҳолатдаги дитригонал уячаларнинг кўшни ҳолатда жойлашган қаватлардан кўчиб ўтувчи Na^+ катионлари билан тўлиш жараёни амалга ошади. Адсорбцияланиш қиймати 536 мкмол/г бўлган шароитда барча бўш ҳолатдаги уячалар бензолнинг Na^+ катионлари билан ҳосил қилувчи π -комплекслари билан тўлади. Адсорбция жараёни жуда мураккаб тавсифга эга бўлиб, катионларнинг кўчиши билан биргаликда амалга ошади. Шу сабабли биз Q_d эгри чизикда адсорбция иссиқлигининг тўлқинсимон кўринишда пасайиб боришини кўришимиз мумкин. Шунингдек, 2-қаватнинг шаклланиши адсорбцияланиш иссиқлиги қийматининг тўлқинсимон кўринишда ўзгариши асосида амалга ошади. Бу ҳолат Na^+ катионларининг иккинчи қават шаклланишидаги иштирокини кўрсатиб беради. Кейин эса адсорбция жараёни иссиқлик қиймати конденсация иссиқлиги қийматига яқин бўлган ҳолатда амалга ошади ва 3-қават катионларининг сезиларсиз даражадаги иштироки шароитида амалга ошишини кўрсатади.

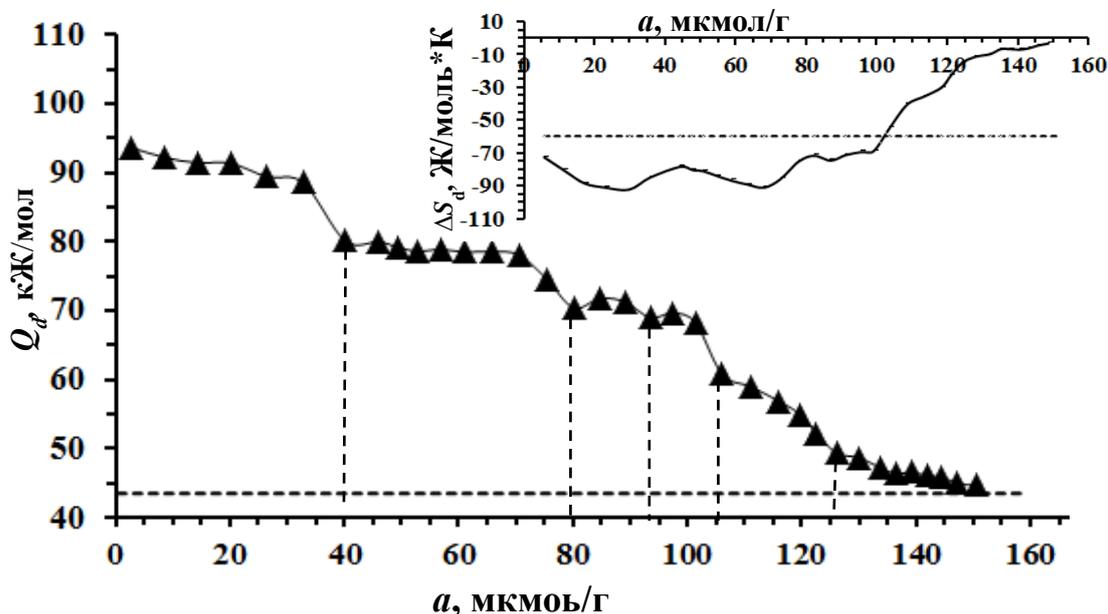
Мономолекуляр қаватнинг шаклланишида адсорбцион таъсирлашишларни қайд қилиш вақти секинлашади (~ 4 соат давом этади), шунингдек, иккинчи қаватнинг шаклланиши тахминан ~ 2 соат давом этади.

Титан диоксидида сувнинг адсорбцияланиши. Адсорбент юзасининг тўлиқ ҳолатдаги физик, кимёвий ва кристал кимёвий тавсифлари энтропия, эркин энергия ва иссиқлик сиғими каби бошқа дифференциал адсорбцион энергетик тавсифлар билан биргаликда адсорбциянинг дифференциал иссиқлиги қийматини белгилаб беради.

Ушбу тадқиқотнинг мақсади рутил юзасининг кимёсини ва лаборатория шароитида ўрнатилган, юқори даражада аниқликка эга бўлган адсорбцион–калориметрик қурилма ёрдамида сувнинг адсорбцияланиши механизмини ўрганишдан иборат. Ушбу тизимни ўрганишга уринишларни биз олдин ҳам амалга оширган эдик. Бироқ биз нисбатан аниқ натижаларни олиш учун ўлчашларнинг аниқлик даражасини ошириш мақсадида тадқиқот иши давомида адсорбент миқдорини белгилашни катта миқдорда амалга ошириш шароитида тажрибаларни олиб бориш асосида ушбу масалани қайта қараб чиқишга қарор қилдик. Шунингдек катта қийматдаги тўлиш жараёни давомида адсорбция иссиқлиги эгри чизигининг айрим нозик тавсифга эга бўлган таркибий қисмларига ойдинлик киритилмаган ҳолатда қолиб кетган эди. Ушбу йиллар давомида амалга оширилган тадқиқотларда дифференциал иссиқлик қийматини ўлчаш аниқлик даражаси сезиларли ортганлиги қайд қилинади.

Рутил TiCl_4 гидролизлаш йўли билан олинди ва кислота буғи ёрдамида 523 К шароитида ишлов берилди. Рентгеноструктура таҳлилларида адсорбентлар таркибида ҳеч қандай бегона аралашмалар мавжуд эмаслиги аниқланди. Рутил учун дифференциал иссиқлик эгри чизиклари таҳлил қилинди.

Сувнинг рутилда адсорбцияланишини дифференциал адсорбцион–калориметрик услуб ёрдамида ўрганишда мол қийматида ифодаланган қийматлар асосида қуйидаги тадқиқот ишида тавсифланган қурилмада амалга оширилди (4-расм).



4-расм. Рутилда сув адсорбцияси дифференциал иссиқлиги ва энтопияси

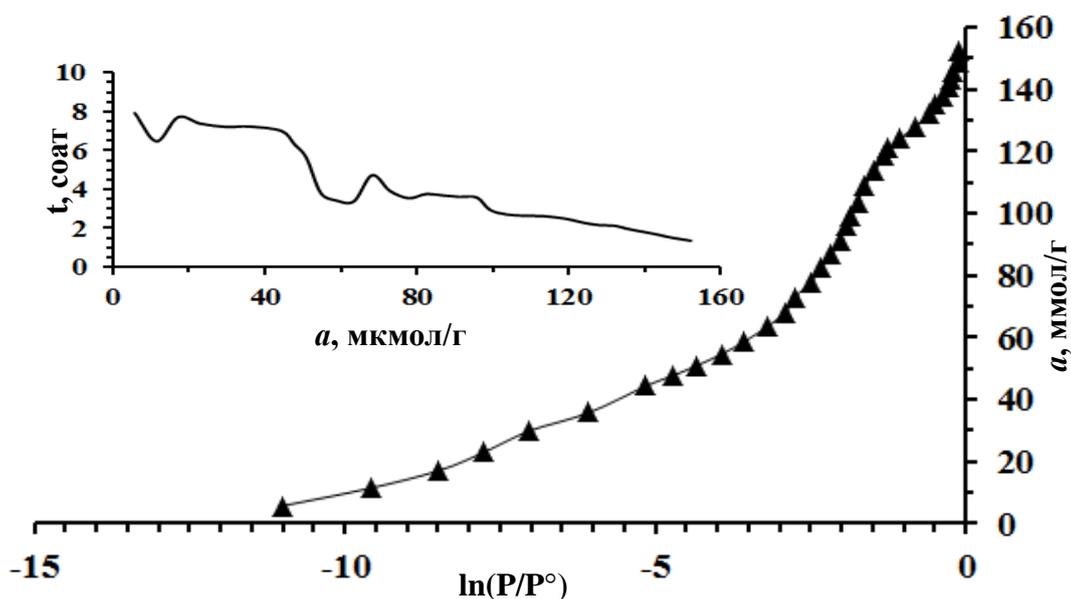
Пельтье эффекти ёрдамида иссиқлик оқимларини компенсациялаш услубидан фойдаланиш адсорбция иссиқлиги қийматини ўлчаш аниқлик даражасини бир мартагача ошириш имконини беради. Адсорбцион ўлчашлар юқори даражада аниқликда адсорбцион ўлчашларни ва адсорбентнинг массасини белгилашни амалга ошириш имконини берувчи, универсал тавсифга эга бўлган, юқори вакуумли ҳажмий қурилмада амалга оширилди.

Сув буғини беришдан олдин намуна қиздирилди ва юқори вакуумли шароитда 720 К ҳароратда 10 соат давомида ҳайдалди. Ўлчашни амалга оширидан олдин сув яхшилаб тозаланди.

4-расмда сувнинг рутилда адсорбцияланиши дифференциал иссиқлик қиймати (Q_d) кўрсатилган. Бунда эгри чизик мураккаб пағонали кўринишга эга ҳисобланади. Пағоналарга мос равишда биз 7 та секцияни ажратиб чиқдик: жумладан, 1-секция – 0 дан 40 мкмол/г гача (40 мкмол/г); 2 – 40–80 (40 мкмол/г); 3 – 80–93 (13 мкмол/г); 4 – 106 (13 мкмол/г); 5 – 106–126 (20 мкмол/г); 6 – 126–136 (10 мкмол/г); ва ниҳоят, 7 – 136–146 (10 мкмол/г).

Жонс ва Хокки томонидан келтирилган маълумотлар бўйича 5-координацион Ti^{4+} ионлари А қирра бўйлаб жойлашган қаторда адсорбцияланувчи молекулалар учун нисбатан қулай ҳолатда жойлашади ва иккита ион (O^{2-}) билан зич ҳолатда экранланган 4-координацион ҳолатга (В қатор) нисбатан солиштирилганда, энергетик фаоллиги қиймати юқори бўлиши билан фарқланади ва шу сабабли адсорбцияланиш жараёнида адсорбат молекулалари билан таъсирлашишда юқори даражада фаолликни намоён қилмайди.

Юзанинг қатъий тартибда назорат қилинувчи тўлиши даражалари махсус ўрнатилган, юқори вакуумли ИҚ-спектроскопик қурилмада олинган маълумотлар 1- ва 2-секцияларда рўёбга ошувчи адсорбцияланиш механизмини аниқлаш имконини беради (5-расм).



5-расм. Рутилда сув адсорбцияси изотермаси(а) ва кинетикаси(б)

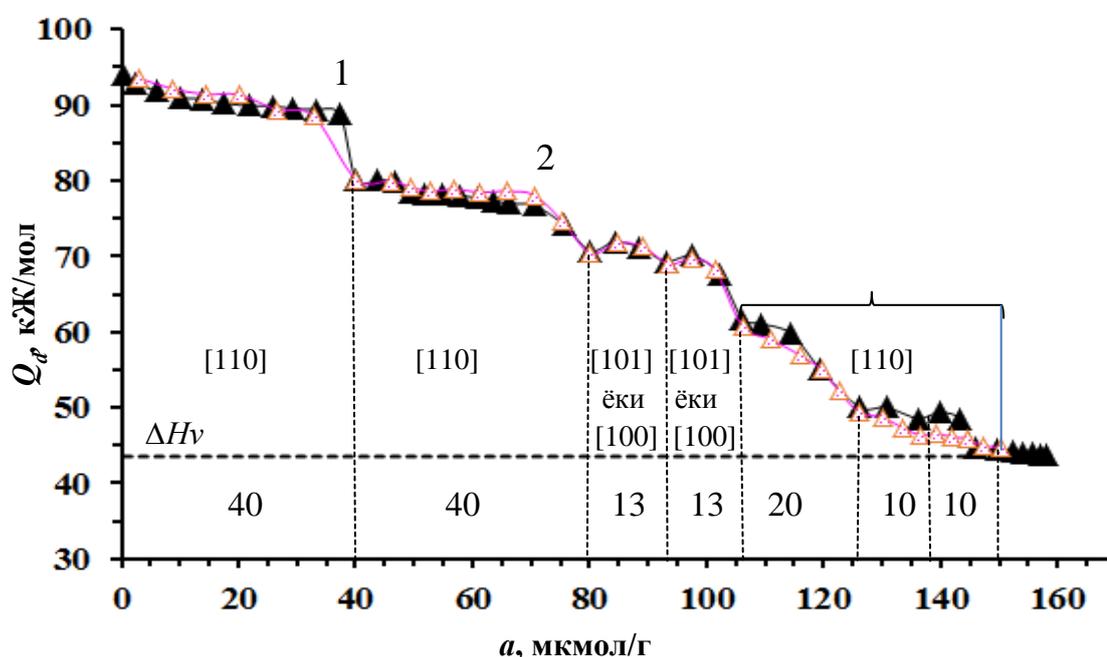
Бунда 1-секцияда гидроксил гуруҳларнинг ютилиш соҳаси жадаллиги ўсиши кузатилади, 2-секцияда эса адсорбцияланган молекуляр сувнинг ютилиш соҳаси ва бир вақтнинг ўзида сувнинг адсорбцияланиши давомида гидроксил гуруҳларнинг ютилиш соҳасининг жадаллигининг кескин сусайиши қайд қилинди. Ўз навбатида 1-секция сувнинг 2 та гидроксил гуруҳлар ҳосил қилиши асосида координацион жиҳатдан тўйинмаган Ti^{4+} ионларига диссоциация типигадаги адсорбциясини ифодалаб беради, 2-секция эса сувнинг Ti^{4+} ионларига мустақкам ҳолатдаги, бироқ ҳали молекуляр тавсифга эга бўлмаган адсорбцияланишини белгилаб беради. Бунда адсорбцияланган сув гидроксил гуруҳлар билан қўшимча водород боғларини ҳосил қилади.

Қуйидаги муаллиф ишларида келтирилган қирралардан (чекка соҳалар) ташқари, нисбатан пастроқ индекс қийматига эга бўлган қирралар ҳам мавжудлиги қайд қилинади. Бу қирралар яхши даражада ўрганилган ва тавсифланган бўлиб, сувнинг адсорбцияланишида яққол кузатилади (3- ва 4-секцияларнинг ҳар бирида 13 мкмол/г). Ушбу қирраларда гидроксил гуруҳлар мавжуд эмас ва сув молекулалари молекуляр тавсифда адсорбцияланади. Ушбу босқичда иккала қирралардан қайси бирида адсорбция бораётганлиги ёки ҳар иккаласида бир вақтнинг ўзида адсорбция амалга ошаётганлигини аниқ тавсифлаш қийин масала ҳисобланади, шу сабабли ушбу 2 та пағонани қирраларда сувнинг титан ионларига кетма-кетликда ёки бир вақтнинг ўзида адсорбцияланиши сифатида қайд қилинади.

5-, 6- ва 7-секциялар (мос равишда, 20, 10 ва 10 мкмол/г) ҳақида фикр билдирганда, улар умумий йиғинди ҳолатида 40 мкмол/г қийматни ташкил

килади. Чекка қиррада ҳали сув молекулаларини қабул қилиши мумкин бўлган марказлар мавжуд бўлиб, бу соҳалар асосан O^{2-} ионлари, OH^- гуруҳлари ва сув билан координацион тавсифда боғланган протонлардан ташкил топган, бунда сув водород боғларини ҳосил қилиши мумкин. Ушбу секциялар худудларида ИҚ-спектрларида водород боғлари ҳисобига сувнинг адсорбцияланиши қайтар тарзда амалга ошиши қайд қилинади.

Титан оксиди энтрапиясида сув молекулаларининг суяқ ҳолатидаги ҳаракатчанлиги 0 га тенг ҳисобланган. Мол қийматида ифодаланган адсорбцияланиш дифференциал энтропияси (ΔS_d) қийматини ҳисоблаб чиқдик. Адсорбцияланиш иссиқлиги қийматининг тўлқинсимон эгри чизиғига мос равишда энтропия эгри чизиғи ҳам ярим экстремал кўринишга эга ҳисобланди. Мол қийматида ифодаланган ўртача энтропия қиймати ΔS_d - 60, кЖ/моль*К га тенг.



6-расм. Рутилда сув адсорбцияси дифференциал иссиқлиги. (1) юзаси $11 \text{ м}^2/\text{г}$. (2) юзаси $33 \text{ м}^2/\text{г}$

Бу қиймат сув молекулалари муз ҳолатидаги ҳаракатчанлигига тенг. Тажриба изотермаси ва термокинетика таҳлили ҳам титан оксидига сув молекулаларининг адсорбцияланиши босқичли адсорбцияланишини ифодалайди. Тажрибанинг бошланишида дифференциал иссиқлиги 90 кЖ/мол да 40 мкмол/г сув ютилиши (110) гранларда 50% сув хемосорбцияланишини билдиради. 2-босқич 80 кЖ/мол ташкил этиши эса 50% сув молекулалари молекуляр адсорбцияланишини кўрсатади (5-расм).

Ушбу тизимни ўрганишнинг солиштирма сирти $11 \text{ м}^2/\text{г}$ бўлган рутилни таҳлил қилгандик. Солиштирма сирти $33 \text{ м}^2/\text{г}$ бўлган рутилда тажрибани ўрганиш рутил молекуласининг тўлиқ термодинамик хусусиятларини аниқлаб беради.

Рентгеноструктура таҳлилларида адсорбентлар таркибида ҳеч қандай

бегона аралашмалар мавжуд эмаслиги аниқланди. Солиштирма сирт юзаси 33 м²/г бўлган титан оксиди сув молекулалари аввалги солиштирма сирт юзаси 11 м²/г бўлган рутилга ютилган сув молекулаларидан 3 марта кўп эканлиги аниқланди(6-расм). Юзадаги (110) гранлар уч марта кўп эканлигини ҳисобга олсак, 160 а, мкмол/г дан 480 мкмол/г га кўп адсорбцияланган.

ХУЛОСАЛАР

«Молекуляр намуналарнинг рутил ва иллитда адсорбцияланиш иссиқлиги» мавзусидаги фалсафа доктори (PhD) диссертацияси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида куйидаги хулосалар тақдим этилди:

1. Сувнинг иллитда адсорбцияланишининг дифференциал иссиқлиги қиймати ва изотермасидан фойдаланган ҳолатда адсорбцияланишнинг мол қийматида ифодаланган дифференциал энтропия қийматини (ΔS_d) ҳисоблаб, Na⁺ катиони билан учта сув молекулалари базаль юзада H₂O)_s/ Na⁺ ва яна шунча сув латераль юзада комплекс ҳосил қилиб адсорбцияланади.

2. Сув таъсирида Na⁺ катионлари иллитнинг базаль ва латераль чекка қирралари томон кўчади ва сувнинг десорбцияланишидан кейин адсорбатнинг бошланғич юзаси тўлиқ ҳолатда қайта тикланади.

3. Квадрапол молекулалар (CO₂) Na-иллит билан адсорбцияланиш жараёнида базаль юзаларнинг актив марказларидаги Na⁺ катиони билан молекуляр адсорбцияланади. БЭТ тенгламаси асосида изотермаларни қайта ҳисоблаш натижаларида намунанинг солиштирма юзаси қиймати 99,3 м²/г га тенглиги кўрсатилди.

4. Ароматик молекулалар (C₆H₆) базаль юзаларнинг актив марказларида жойлашган Na⁺ катионлари билан π-комплекс ҳосил қилиб тўлади. Мономолекуляр қаватнинг сигими (a_m) 615 мкмол/г га тенг бўлиб, энергетик константа қиймати 1,05 ни ташкил қилади.

5. Рутилда сув молекулалари босқичли адсорбцияланиб, бошланғич босқичда кимёвий боғланиш ҳосил қилиб хемосорбцияланади. Ҳар бир босқичда 40 мкмол/г сув молекулалари адсорбцияланади.

6. Рутил юзасининг (110) гранларидаги Ti⁴⁺ катиони билан сув молекуласидаги O²⁻ аниони ўртасида донор-аксептр боғланиши юзага келади ва қолган сув молекулалари молекуляр адсорбцияланади.

7. Ушбу тадқиқот ишлари истиқболда амалга ошириладиган маҳаллий хомашёлардан самарали адсорбентлар олишда илмий асос бўлиб хизмат қилади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ ИНСТИТУТЕ ОБЩЕЙ И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ДОЛИЕВ ГОЛИБЖОН АЛИШЕРОВИЧ

**ЭНЕРГЕТИКА АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОБ НА РУТИЛЕ
И ИЛЛИТЕ**

02.00.11 - Коллоидная и мембранная химия

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

Ташкент – 2017

Тема диссертации доктора философии (PhD) по зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2017.1.PhD/К25

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии.

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

Научный руководитель:

Рахматкариев Гайрат Убайдуллаевич

доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Ахмедов Улуг Каримович

доктор химических наук, профессор

Эргашев Ойбек Каримович

кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация:

Наманганский Государственный Университет

Защита диссертации состоится «__» _____ 2017 года в «__» часов на заседании Научного совета DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 при Институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан по адресу: 1000170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60, Факс: (99871) 262-76-57. E-mail: ionxanruz@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан по адресу: 1000170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2017 г.
(реестр протокола рассылки №__ от «__» _____ 2017 г.)

Б.С.Закиров

Председатель научного совета
по присуждению ученых степеней, д.к.н

Д.С.Салиханова

Ученый секретарь научного совета по
присуждению ученых степеней, д.т.н.

С.Т.Тухтаев

Председатель научного семинара при научном
совете по присуждению ученых степеней, академик АН РУз

ВВЕДЕНИЕ (аннотация на диссертацию доктора философии (PhD))

Актуальность и необходимость диссертационной темы. В мировой химической промышленности при получении и очистке природного газа, нефтяных продуктов и растительных масел широко используются адсорбенты. В частности, для получения эффективных адсорбентов требуется определение их наноструктур и анализ адсорбционных процессов, протекающих на их поверхности. В данном случае получение результатов при помощи высоковакуумного адсорбционного калориметрического прибора играет очень важную роль.

После приобретения независимости нашей Республики осуществлены широкие меры по технологиям получения адсорбентов используемые для очистки продуктов химической и пищевой промышленности на основе местного сырья. В частности, развивается сфера направленная на подъем промышленности на качественно новый уровень и разработка готовой продукции на основе глубокой переработки местного сырья. Следует отметить, что несмотря на богатый природный ресурс нашей страны, получение эффективных сорбентов для очистки растительных масел и сточных вод не соответствуют сегодняшним требованиям. Исходя из четвертого направления Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан для стимуляции «научных исследований и инновационной деятельности определены важные задачи эффективного механизма внедрения в практику научных и инновационных достижений». В этом плане, в частности имеет огромное значение синтез и технология производства эффективных и недорогих сорбентов для очистки растительных масел и сточных вод на основе местного сырья.

На сегодняшний день в мировой практике производство адсорбентов, в частности, для очистки природного газа, нефтяных продуктов и растительных масел уделяется особое внимание новым способам их активирования и модифицированию, в этом направлении ведутся научные работы по разработке технологии получения новых эффективных и высокоадсорбционными свойствами адсорбентов считается актуальной задачей. При разработке технологий получения адсорбентов высокоадсорбционными свойствами необходимо обосновывать ряд существующих научных решений, в том числе по следующим направлениям: определение наноструктур адсорбентов и анализ адсорбционных процессов, протекающих между ними; производство химического строения кристаллов при помощи молекул полярной воды, квадрапольного оксида углерода IV и ароматического бензола; изучение конформаций образованных ион/молекулярных комплексов при адсорбировании и определение термокинетики адсорбирования.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит осуществлению задач, предусмотренных Указами Президента Республики Узбекистан от 4 марта 2015 года УП-4707 «О программе мер по обеспечению структурных преобразований, модернизации и диверсификации

производства на 2015-2019 годы», УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах» и Постановлением Президента Республики Узбекистан от 23 августа 2017 года ПП-3236 «О программе развития химической промышленности на 2017-2021», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

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

Степень изученности проблемы. Исследования, проводимые в мире, посвящены определению адсорбируемости адсорбентов в их активный центр и внутреннюю поверхность. Однако, в настоящих исследованиях адсорбция и хемсорбция во внешней поверхности встречаются редко. Впервые из зарубежных ученых изотермы цеолитов CaA калориметрическим методом были выявлены М.М. Дубининым и А.В. Киселевым (1960-1980 гг.). S. Zhang и Sh. Zhang методом ИК спектра и калориметрическим методом изучил адсорбцию водного раствора метилового спирта и этилового спирта в тяжелых металлических катионовых каолинах (2015). L. Wang выявил адсорбционный механизм в каолинах (2012). О. Раскоповой была выявлена адсорбция молекул в базальтовых слоях никелевого иллита (2008). Z. Liu и F. Chen (2011) изучили адсорбцию бензола и его гамологи в титановый оксид. Н.Н. Kristoffersen (2013) выявил дифференциальную теплоту адсорбции молекул воды в рутил и изотерму поглощаемости в поверхностные слои.

В нашей стране профессором А.А. Агзамходжаевым было изучено адсорбции различных молекул ангренового угля. Проф. С.С. Хамраевым и С.З. Муминовым были получены изотемы адсорбции цеолитов в вакуумном магбеновом устройстве. Проф. Г.У. Рахматкариевым были выявлены дифференциальная теплота, изотерма, термокинетика и энтропия поглощаемости, происходящая между цеолитами типа А, X и Y, глиновыми минералами, аэросилами, мусковитами, сликагелями, рутилами и всеми адсорбентами высоковакуумным калориметрическим методом адсорбции.

Иллит и рутил считаются сравнительно новыми сорбентами и по этой причине в литературных источниках очень мало данных об их адсорбционных свойствах. Вместе с тем, в имеющейся литературе не изложены полные термодинамические функции изучаемых систем.

Связь диссертационного исследования с тематическим планам научно-исследовательских работ. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментальных и прикладных проектов Института общей и неорганической химии АН РУз: № ФА-Ф7-Т167 «Молекулярно-структурные и термодинамические исследования сорбционных процессов в цеолитах типа А и X, как основа инновационного подхода к локализации производства сорбентов очистки природного газа» (2011-2015) и № ЕФ 7-ФА-0-11832 «Энергетика, структура и локализация

ионо-молекулярных комплексов в молекулярном сите ВаУ» (2014-2015).

Целью исследования является обоснование механизма адсорбирования, термокинетики и изотермы иллита и рутилов с различными молекулами при помощи высоковакуумного адсорбционного калориметрического прибора.

Задачи исследования:

получить полные термодинамические характеристики адсорбции бензола, воды и диоксида углерода на иллите, а также воды на рутиле, с помощью адсорбционно-калориметрического метода;

обосновать кристаллохимию, иллита и рутила, используя в качестве молекулярного щупа полярную молекулу H_2O и ароматические молекулы бензола;

установить механизм адсорбции этих молекул, конформацию образующихся ионно-молекулярных комплексов и термокинетику адсорбции;

обосновать изотермы адсорбции и описать их соответствующими уравнениями.

Объектом исследования является адсорбенты Na-иллит ($Na_2Al_4[Si_7-Al_2O_{20}](OH)_4$) и рутил (TiO_2), а также адсорбаты вода, диоксид углерода и бензол.

Предметом исследования является химическая модификация, идентификация, физико-химические свойства, сорбция, десорбция, дифференциальная теплота, изотерма, энтропия и термокинетика.

Методы исследования. Применены методы химического, физико-химического, ИК спектроскопического, рентгенографического, калориметрического анализа и методы дифференциального термокинетического анализа.

Научная новизна диссертационного исследования состоит в следующем:

установлено сведение с высокой степенью точности по полным термодинамическим описаниям и изотерме адсорбирования воды, оксида углерода (IV) бензола в иллите, воды в рутиле (ΔH , ΔF и ΔS), а также была определена ступенчатость определения изменения адсорбционной теплоты изученных в ходе наполнения поверхности систем;

разработана диаграмма на поверхности иллита заполнения водой, диоксидом углерода, бензолом, а также энергетика адсорбции воды на рутиле;

установлено перемещение иллита по поверхности базалья и латералья под действием полярных молекул воды, оксида углерода (IV) и бензола на основании наполнения свободных шести- и девятимерных (иллитовых) свободных сот катионов Na^+ в форме H_2O/Na^+ , а также с образованием шестимерного комплекса C_6H_6/Na^+ (иллит);

обосновано поглощение молекул воды в рутиле в гранях [110] 50% хемосорбцией и 50% молекулярной адсорбцией исходя из определения, что молекулы воды адсорбируются химическими связями, т.е. водородными и донор-акцепторными связями.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

установлено, что в процессе адсорбции полярных молекул воды и метанола катионы из объема филлосиликатов мигрируют на базальную и латеральную поверхности. Состояние воды на поверхности 2:1 филлосиликатов жидкоподобное;

адсорбция квадрупольной и ароматической молекул не приводит к миграции катионов; базальная поверхность иллита заполнена катионами Na^+ , только на одну треть;

установлен детальный механизм адсорбции полярной молекулы воды и квадрупольной молекулы CO_2 на иллите во всей области заполнения;

получены изотермы а также доказано, что вода адсорбируется в суперполостях, взаимодействуя в грангах химическими связями;

разработан детальный механизм адсорбции полярной молекулы воды на рутиле во всей области заполнения пространства.

Достоверность результатов исследования. Подтверждается результатами, полученными при помощи химического (аналитическая химия) и физико-химического (калориметрическая) анализа, проводимого в процессе исследования. Статистическая обработка полученных результатов и их достоверность была рассчитана критерием Стьюдента при помощи компьютерной программы Microsoft Excel 2010 и Origin 6.1.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в проведении адсорбционно-калориметрических исследований, которые позволят получить основные термодинамические функции исследованных систем, необходимые, как для развития теоретических представлений физической адсорбции, так и для практических расчетов процессов и аппаратов сорбционной техники.

Практическая значимость результатов исследований послужат для получения эффективных новых сорбентов из местного сырья, адсорбирующие наружными поверхностями с катионами адсорбентов, локализованными в активных центрах, которые образуют комплексы с различными молекулами, а также представляют интерес, как справочные материалы для использования в специальных курсах по физической и коллоидной химии, читаемой магистрантам в соответствующих ВУЗах.

Внедрение результатов исследования. На основе применения полученных научных работ по изучению адсорбентов иллита и рутила на высоковакуумном адсорбционном калориметрическом приборе:

полученный методом переработки глинового минерала Шурсув новый эффективный сорбент иллит внедрен в учреждении Государственного комитета Республики Узбекистан по экологии и охране окружающей среды для очистки сточных вод от тяжелых металлов (справка Государственного комитета Республики Узбекистан по экологии и охране окружающей среды 28 августа 2017 года 1-10/8-752). Внедрение данного сорбента позволило уменьшить концентрации катионов Fe^{+3} на 45%, Zn^{+2} – 56%, Cu^{+2} – 40% и Cr^{+6} – 77% в составе сточной воды;

полученные данные на основе метода адсорбции, при установлении комплексобразования адсорбатов с катионом Na^+ в активном центре

адсорбента BaNaY использованы при выполнении фундаментального гранта ЕФ 7-ФА-0-11832 «Энергетика, структура и локализация ионо-молекулярных комплексов в молекулярном сите BaY» для определения адсорбции взаимодействия между H₂O и CO₂ в молекулярном сите адсорбентов (справка Агентства науки и технологий Республики Узбекистан от 1 августа 2017 года ФТА-02-11/423). Полученные результаты позволили оценить эффективность и адсорбирование на поверхности молекул воды и оксида углерода (IV).

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены на 3 международных и 5 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 17 научных работ, из них 8 научных статей, в том числе 7 в республиканских и 1 в зарубежном журнале, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 101 страниц.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована научная необходимость и актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи, а также объекты и предметы исследования, указано соответствие исследования к направлению развития науки и техники в Республике Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта теоретическая и практическая значимость результатов, приведена список практического внедрения результатов исследования, дана информация по опубликованным работам автором по теме диссертации и структуре диссертации.

В первой главе диссертации, названной «**Адсорбция поверхностным слоем и своеобразие его физическо-химических свойств (Обзор литературы)**», описан сравнительный анализ исследований процессов поглощения газов и адсорбирование жидких молекул в твердые тела, которые характеризуются пористостью адсорбентов. А также, отражен синтез и технология получения химическими модификациями высокоэффективных адсорбентов в отрасли химической технологии.

Обзор работ зарубежных ученых и ученых нашей республики по определению адсорбционных термодинамических свойств разных сорбентов с помощью калориметрического метода и анализу поверхностей поглощения, происходящего в активных центрах, также приведено в этой главе.

Вторая глава диссертации, названная «**Адсорбция разного рода молекул на иллите и уникальность калориметрического устройства**», посвящена термодинамическому анализу адсорбции воды, бензола и диоксид углерода в

иллитах, а также анализирующим свойствам, преимуществам и экспериментальным методам высоковакуумного адсорбционного калориметрического устройства и подробно описаны его свойства, различающие от проведенных экспериментальных данных.

В третьей главе диссертации, названной «**Термодинамический анализ адсорбции молекул воды на рутиле**», приведены полные термодинамические свойства (дифференциальная теплота, изотерма, кинетика, энтропия) адсорбция воды на рутиле.

Адсорбция воды. Мы поставили цель - раскрыть детальный механизм гидратации Na-иллита с помощью калориметрического метода. Среди прецизионных структурно-чувствительных методов исследования взаимодействия гость-хозяин адсорбционной калориметрии отводится особая роль. Она дает наиболее богатую информацию о химии, физике и кристаллохимии поверхности, а также о механизмах межмолекулярных взаимодействий с активными центрами поверхности твердого тела. Состав исследованного Na-иллита: $\text{Na}_2\text{Al}_4[\text{Si}_7\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_4$.

Дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d) были измерены на дифференциальном автоматическом калориметре Тиана-Кальве. Изотермы адсорбции были измерены объемным методом. Дозировка адсорбтива осуществлялась объемно-жидкостным методом. Точность измеренных изотерм равнялась 0,1%, а теплот адсорбции 1%. Изотерма адсорбции воды на Na-иллите была измерена при 303 К (рис. 1). Изотерма в координатах уравнения БЭТ линейна в интервале относительных давлений $0,13 < P/P^0 < 0,45$. Емкость мономолекулярного слоя (a_m) составляла 3763 мкмоль/г, энергетическая константа равнялась 1,16, а удельная поверхность по воде – 317-335 м²/г, если площадь занимаемая молекулой воды в плотном мономолекулярном слое (ω_m) принять за 14,8 Å.

Дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d) воды на Na-иллите, измеренные при 303 К, представлены на рис.1(а). Теплоты адсорбции начинаются с 90 кДж/моль и ступенеобразно снижаются до теплоты конденсации воды при 303 К, равной 43,5 кДж/моль.

Всего адсорбируется 5,010 ммоль/г воды т.е. в 2 раза больше, чем на Na-иллите. Это достаточно высокая сорбционная емкость для ненабухающих минералов. До адсорбции 1,113 ммоль/г мы наблюдаем отчетливые 4 ступеньки протяженностью ~537 мкмоль/г. Затем, протяженное плато на кривой Q_d , заканчивающееся ступенькой при 4,529 ммоль/г. Согласно параметрам уравнения БЭТ данная ступенька соответствует мономолекулярному заполнению поверхности Na-иллита водой (рис.1).

Второе протяженное плато до 5,010 ммоль/г соответствует формированию второго слоя. Формирование мономолекулярного слоя на поверхности иллита сопровождается четкими ступенями на кривой Q_d . Третья и первая ступени примерно одинаковой протяженности (0,536 ммоль/г) соответствуют формированию трехмерного комплекса воды с катионом Na, $(\text{H}_2\text{O})_3/\text{Na}$. Из адсорбции CO_2 установлено, что на базальной поверхности Na-иллита число катионов натрия равно 0,092 ммоль/г. Адсорбция воды

увеличивает концентрацию катионов до 0,536 ммоль/г, за счет миграции катионов на базальную и латеральную грани.

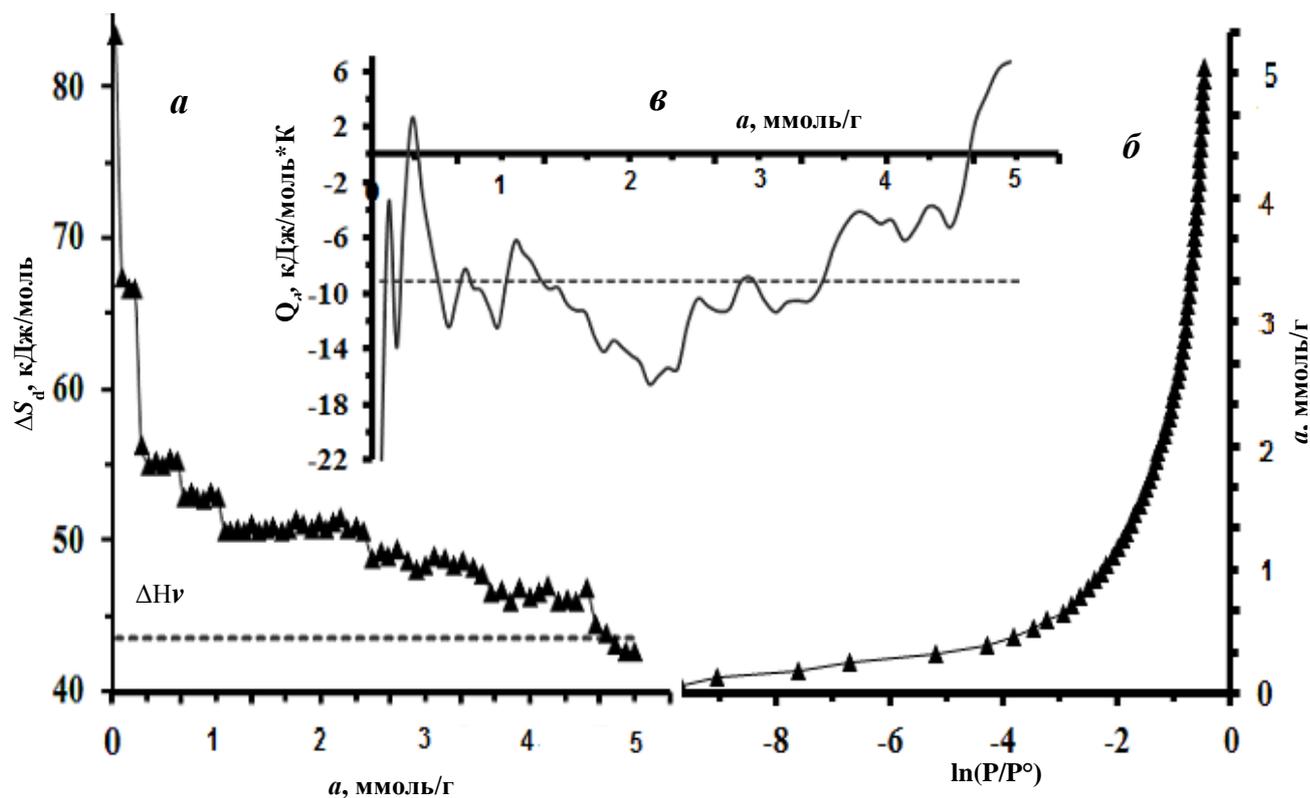


Рис.1. Дифференциальные теплоты (а), изотерма (б) и энтропии адсорбции воды на Na - Иллите

Из адсорбции бензола установлено, что на базальной и латеральной гранях содержат 0,1072 катиона Na. Отсюда на латеральную грань приходится $0,1072 - 0,092 = 0,0152$ ммоль/г Na. Следовательно, адсорбция воды приводит почти к шестикратному увеличению катионов на поверхности, за счет миграции их из соседних слоев. Мономолекулярный слой состоит из катионов Na, окруженных семью молекулами воды. Столько же молекул воды содержит второй слой.

Используя изотерму и дифференциальные теплоты адсорбции воды на мусковите, рассчитали мольную дифференциальную энтропию адсорбции (ΔS_d) по уравнению Гиббса-Гельмгольца. На рисунке 1(б) дифференциальные энтропии адсорбции при 303 К, отложенные от энтропии жидкой воды. В соответствии со ступенчатым характером кривой теплоты энтропия имеет волнообразный вид. Почти вся кривая расположена ниже энтропии жидкой воды. Мольная интегральная энтропия адсорбции на $\sim 9,1$ кДж/моль*К ниже, чем энтропия жидкой воды.

Адсорбция диоксида углерода. Учитывая относительно большой размер CO_2 и, что линейная квадрупольная молекула обладает относительно малыми зарядами на кислородных атомах, по сравнению с полярной молекулой воды, следует ожидать, что CO_2 также селективно будет адсорбироваться на

катионах. Обратимость процесса будет доказана, если число катионов Na^+ , пересчитанных из данных по адсорбции CO_2 , будет первоначальной.

В работе рассмотрены результаты калориметрического исследования адсорбции CO_2 на Na-иллите. Полученные прецизионные термодинамические функции послужили основой для выявления молекулярного механизма адсорбции CO_2 .

Состав исследованного Na-иллита: $\text{Na}_2\text{Al}_4[\text{Si}_7\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_4$. Перед адсорбционными измерениями образец откачивали при температуре 150°C . Адсорбционно-калориметрические измерения проводились на установке, описанной в.

Прежде всего следует отметить, что из-за большого давления насыщенного пара CO_2 ($P^\circ = 54086$ мм на рт.ст.) при температуре опыта 30°C , нам не удалось получить полную изотерму адсорбции CO_2 на Na-иллите. Изотерма адсорбции диоксида углерода на Na-иллите (рис.2 (а)) представлена в полулогарифмических координатах. Изотерма в начальной области вогнутая, а при заполнении ~ 80 мкмоль/г стремительно растет вверх. Обработка изотермы уравнением БЭТ показала удельную поверхность образца, равную $99,3$ м²/г.

Дифференциальные теплоты адсорбции CO_2 на Na-иллите (рис.2 (б)), в целом, имеют ступенчатый вид. Однако, плато на уровне 34 кДж/моль прерывается высоким максимумом достигающим до $51,5$ кДж/моль, которое начинается с 10 мкмоль/г и заканчивается при 54 мкмоль/г. Помимо этого, в Рис.2 (б). Зависимость дифференциальных теплот (Q_d) адсорбции CO_2 на Na-иллите при 30°C от адсорбции (a). Штриховая линия - теплота конденсации при 30°C начальной области теплоты резко падают, начиная с 70 кДж/моль до 37 кДж/моль при $a = 10$ ммоль/г. Плато завершается при 93 мкмоль/г, при этом заполнении теплота падает до $\sim 27,7$ кДж/моль и остаётся на этом уровне почти до 140 мкмоль/г. Область неоднородности ($0-10$ мкмоль/г) при малых заполнениях поверхности Na-иллита диоксидом углерода, по-видимому, обусловлена присутствием на поверхности примесных катионов, с которыми CO_2 адсорбируется с повышенными теплотами. Учитывая столь высокую энергию адсорбции (70 кДж/моль), можно предположить, что примесями являются поливалентные катионы, поскольку моновалентные катионы Na^+ или Li^+ , расположенные в гексагональных лунках адсорбируются с теплотой ~ 36 кДж/моль. Далее адсорбция идет на катионах Na^+ с постоянной теплотой ~ 34 кДж/моль. Причиной появления максимума на кривой Q_d является склонность адсорбированных молекул CO_2 ассоциироваться друг с другом. При этом на энергию адсорбции CO_2 на иллите налагается дополнительно энергия взаимодействия адсорбат-абсорбат, приводящая к росту теплоты.

Начиная с 10 мкмоль/г и до 54 мкмоль/г адсорбция CO_2 сопровождается взаимодействием адсорбированных молекул между собой. Столь высокий максимум на кривой Q_d объясняется ассоциацией молекул CO_2 , адсорбированных на высокоэнергетических примесных центрах и на соседних с ними катионах Na^+ .

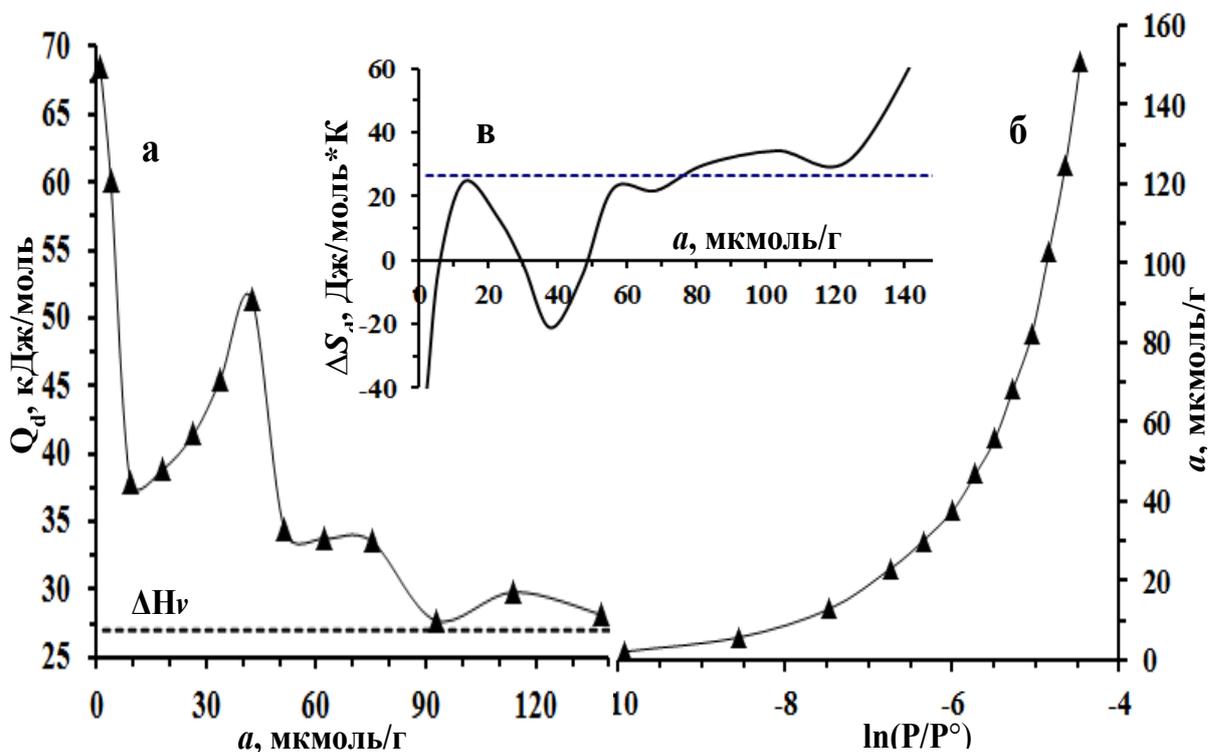


Рис.2. Дифференциальные теплоты (а), изотерма (б) и энтропии адсорбции CO_2 на Na - Иллите

Теплота конденсации CO_2 равна 27 кДж/моль. Теплоты адсорбции, превышающие эту величину, соответствуют адсорбции на активных центрах поверхности адсорбента, в нашем случае на катионах Na^+ . Следовательно,

Рис.3. Зависимость мольной дифференциальной энтропии (ΔS_d) адсорбции CO_2 на Na-иллите при 30°C от адсорбции (a). Штриховая линия-среднемольная интегральная энтропия. Энтропия жидкого диоксида углерода принята за ноль на плате, расположенный на уровне 34 кДж/моль, простирающегося до 93 мкмоль/г, который является ответственным за адсорбцию на катионах Na^+ , находящихся в гексагональных лунках базальной поверхности Na-иллита.

Эта величина находится в хорошем согласии с данными низкотемпературной адсорбции азота исходного образца Na-иллита до адсорбции воды. Отсюда можно сделать вывод, что адсорбция воды является обратимым процессом, поскольку исходная поверхность Na-иллита и поверхность после адсорбции воды содержит одинаковое количество катионов -93 мкмоль/г. Следовательно, миграция катионов на поверхность Na-иллита, происходящая при адсорбции молекул воды, процесс обратимый, катионы, мигрировавшие из объёма Na-иллита на поверхность, возвращаются обратно при десорбции.

Представлена мольная дифференциальная энтропия адсорбции CO_2 на Na-иллите. Энтропия жидкого диоксида углерода принята за ноль. В целом кривая энтропии выше нуля. Среднемольная интегральная энтропия равна 27 Дж/моль*К. Отсюда можно сделать вывод, что подвижность адсорбата на

поверхности Na-иллита выше подвижности в жидком диоксиде углерода.

Адсорбция бензола. Все эти работы были проведены со слюдами, имеющими в качестве ионно-обменного катиона K. Представлял интерес изучить влияние на адсорбционные свойства поверхности иллита катионов Na. В отличие от калия число работ, посвященных Na, сильно ограничено. В работе рассмотрен механизм адсорбции диоксида углерода на Na-иллите и установлено, что концентрация ионов Na на базальной поверхности равна 92 мкмоль/г. Интересно было исследовать адсорбционную способность иллита к плоской молекуле бензола. Мы поставили целью раскрыть детальный механизм бензола с Na-иллитом с помощью калориметрического метода. Среди прецизионных структурно-чувствительных методов адсорбционная калориметрия дает наиболее богатую информацию о химии, физике и кристаллохимии поверхности твердого тела.

Дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d) были измерены на дифференциальном автоматическом калориметре Тиана-Кальве. Изотермы адсорбции были получены объемным методом. Точность измеренной изотермы, равнялась $\sim 0,1\%$, а теплоты адсорбции $\sim 1\%$. Состав исследованного Na-иллита тот же, что и в: $\text{Na}_2\text{Al}_4[\text{Si}_7\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_4$. Адсорбция проводилась при температуре 303К.

На рис.3. представлена изотерма адсорбции бензола на Na-иллите в полулогарифмической координате. Изотерма координатах уравнения БЭТ линейна в интервале относительных давлений $0.046 < P/P^0 < 0.36$. Емкость мономолекулярного слоя (a_m) составила 615 мкмоль/г, энергетическая константа равнялась 1.05. Удельная поверхность по бензолу $180 \text{ м}^2/\text{г}$, если площадь, занимаемую молекулой бензола в плотном мономолекулярном слое (ω_m), принять за 48 \AA^2 .

Дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d) бензола на Na-иллите в области мономолекулярного заполнения поверхности имеют волнообразно падающий вид рис.2. Дифференциальные теплоты адсорбции бензола на Na-иллите в начальной области завышены ($\sim 70 \text{ кДж/моль}$) и падают до $40,4 \text{ кДж/моль}$ при $107,2 \text{ мкмоль/г}$. Учитывая, что на базальной поверхности Na-иллита содержится 92 мкмоль/г катионов Na, то легко подсчитать, что на латеральную поверхность приходится $(107,2-92=15,2 \text{ мкмоль/г})$ $15,2 \text{ мкмоль/г}$ катионов Na. Этот фрагмент обусловлен формированием π -комплексов бензола с катионами Na находящимися на базальной и латеральной поверхностях. Далее идет процесс заполнения вакантных дитригональных лунок на поверхности иллита катионами Na мигрировавшими из соседних слоев. При адсорбции 536 мкмоль/г все вакантные лунки заполняются π -комплексами бензола с катионом Na. Процесс адсорбции очень сложный и сопровождается миграцией катионов, поэтому на кривой Q_d мы наблюдаем волнообразное снижение теплоты адсорбции. Формирование 2-го слоя протекает, также волнообразным изменением теплоты адсорбции, указывающий на участие катионов Na в формировании второго слоя. Далее адсорбция идет с теплотой близкой к теплоте конденсации, указывающий на

то, что в формировании 3-го слоя идет уже без заметного участия катионов (рис.3).

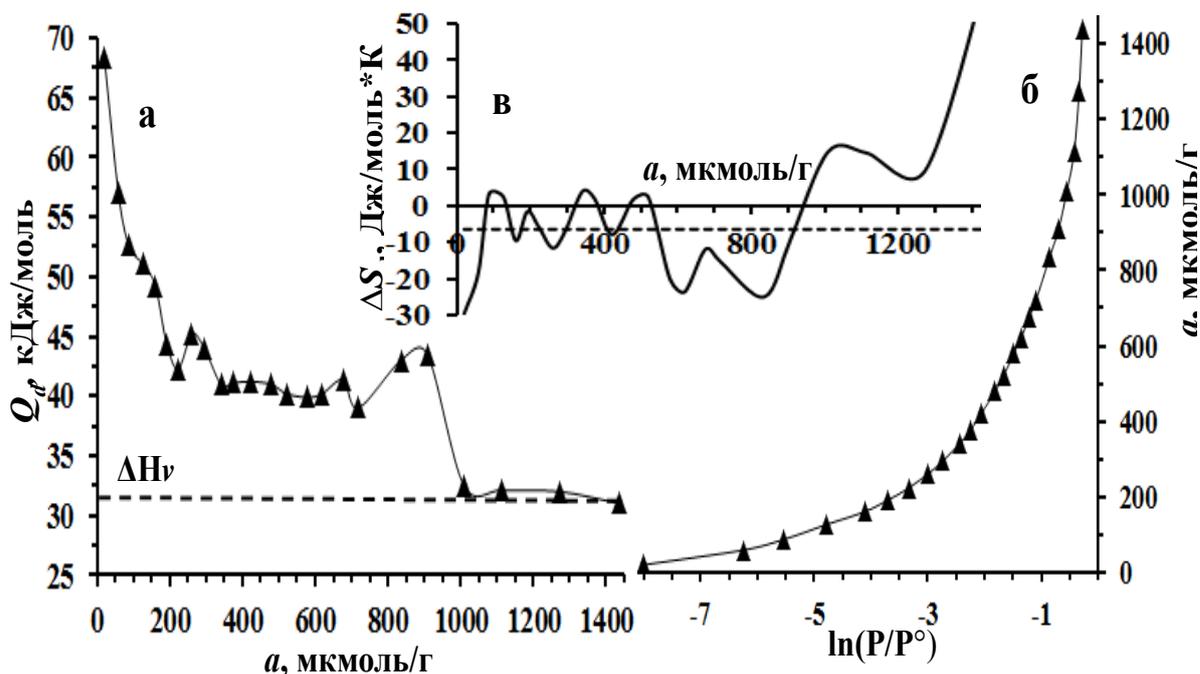


Рис.3. Дифференциальные теплоты (а), изотерма (б) и энтропии адсорбции C_6H_6 на Na - Иллите

Время установления адсорбционного взаимодействия при формировании мономолекулярного слоя замедлена (~4 часа), второй слой формируется за ~2 часа

Адсорбция вода на диоксида титана. Наиболее полную характеристику физической, химической, кристаллохимической природе поверхности адсорбента дают дифференциальные теплоты адсорбции вместе с другими дифференциальными адсорбционно-энергетическими характеристиками - энтропия, свободная энергия и теплоемкость.

Цель данной презентации – исследование химии поверхности рутила и механизм адсорбции воды с помощью высокоточной адсорбционно-калориметрической установки, смонтированной в лаборатории. Попытка исследовать данную систему предпринималась ранее нами. Однако, мы решили вернуться к ней, поскольку для получения более точных результатов при проведении эксперимента в работе дозировка адсорбата осуществлялась в больших количествах для повышения точности измерений и поэтому некоторые тонкие детали на кривой теплоты адсорбции при больших заполнениях остались не выявленными, к тому же за эти годы существенно выросла точность измерения дифференциальных теплот.

Рутил получен гидролизом $TiCl_4$ и подвергнут кислотно-паровой обработке при 523 К. Рентгеноструктурный анализ не обнаружил в составе адсорбентов каких-либо инородных примесей. Кривые дифференциально-

термического анализа были характерны для рутила. Дифференциальные мольные адсорбционно-калориметрические исследования адсорбции воды на рутиле были проведены на приборе, описанном в. Использование метода компенсации тепловых потоков эффектом Пельтье позволило более чем на порядок увеличить точность измерения теплоты адсорбции. Адсорбционные измерения проводились на универсальной высоковакуумной объемной установке, позволившей проводить адсорбционные измерения и дозировку адсорбата с высокой точностью.

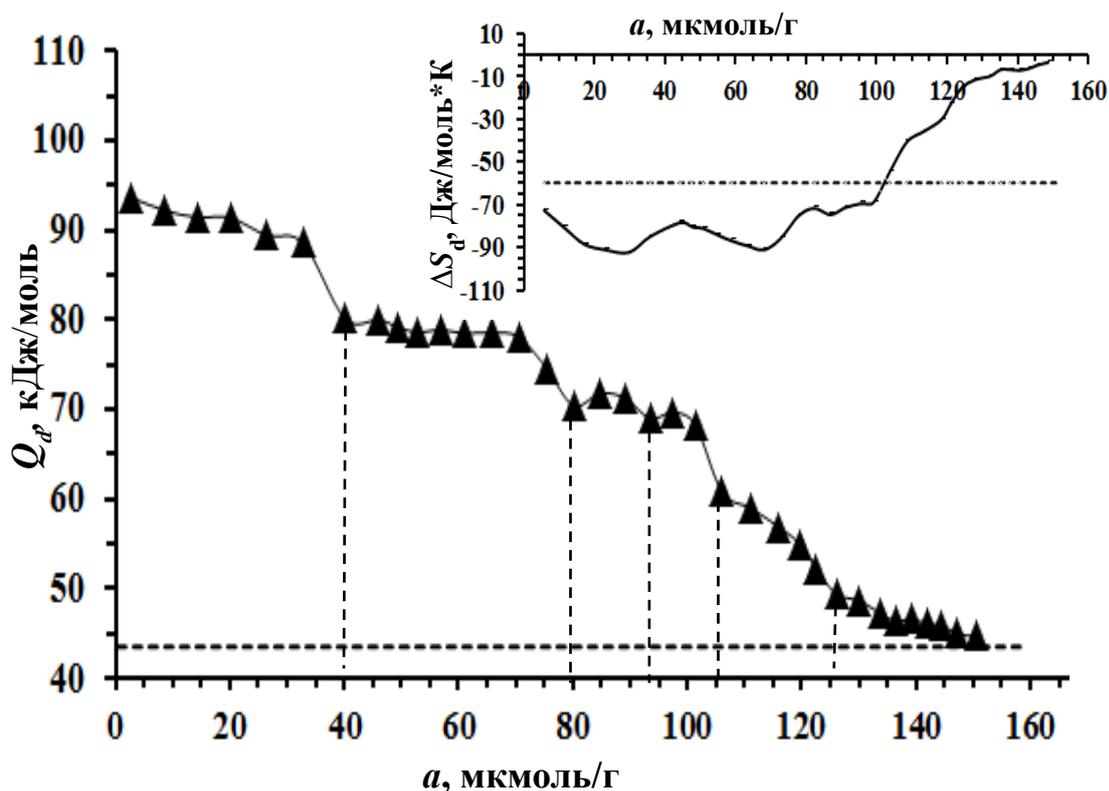


Рис.4. Дифференциальные теплоты и энтропии адсорбции воды на диоксиде титана

Перед впуском пара воды образец прогревался и подвергался высоковакуумной откачке при 720° К в течении 10 часов. Перед измерениями вода тщательно очищалась и обезгаживалась.

На рисунке 4 представлены дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d) воды на рутиле. Кривая имеет сложный ступенчатый вид. В соответствии со ступеньками мы выделили 7 секций: секция 1 – от 0 до 40 мкмоль/г (40 мкмоль/г); 2 – 40 – 80 (40 мкмоль/г); 3 – 80 – 93 (13 мкмоль/г); 4 – 106 (13 мкмоль/г); 5 – 106 – 126 (20 мкмоль/г); 6 – 126 – 136 (10 мкмоль/г); и наконец, 7 – 136 – 146 (10 ммоль/г)

По Джонсу и Хокки 5- координированные ионы Ti^{4+} ряда А грани [110] являются более доступными для адсорбирующихся молекул и должны

отличаться высокой энергетической активностью по сравнению с 4-координированными (ряд В), которые плотно экранированы двумя ионами кислорода (O^{2-}) и поэтому не проявляют активности в адсорбционном акте с молекулами адсорбата. Данные, полученные на специально смонтированной высоковакуумной ИК-спектроскопической установке, позволяющей снимать спектры при строго контролируемых степенях заполнения поверхности, позволили выявить механизм адсорбции, реализуемый в секциях 1 и 2 (рис. 5).

В секции 1 наблюдается рост интенсивности полос поглощения гидроксильных групп, а в секции 2 - рост полос поглощения молекулярно адсорбированной воды и одновременно резкое снижение интенсивности полос поглощения гидроксильных групп по мере адсорбции воды. Следовательно, секция 1 ответственна за диссоциативную адсорбцию воды с образованием 2-х гидроксильных групп на координационно-ненасыщенных ионах Ti^{4+} , а секция 2 - за прочную, но все ещё молекулярную адсорбцию воды на ионах Ti^{4+} , при этом адсорбированная вода реализует дополнительно водородную связь с гидроксильными группами.

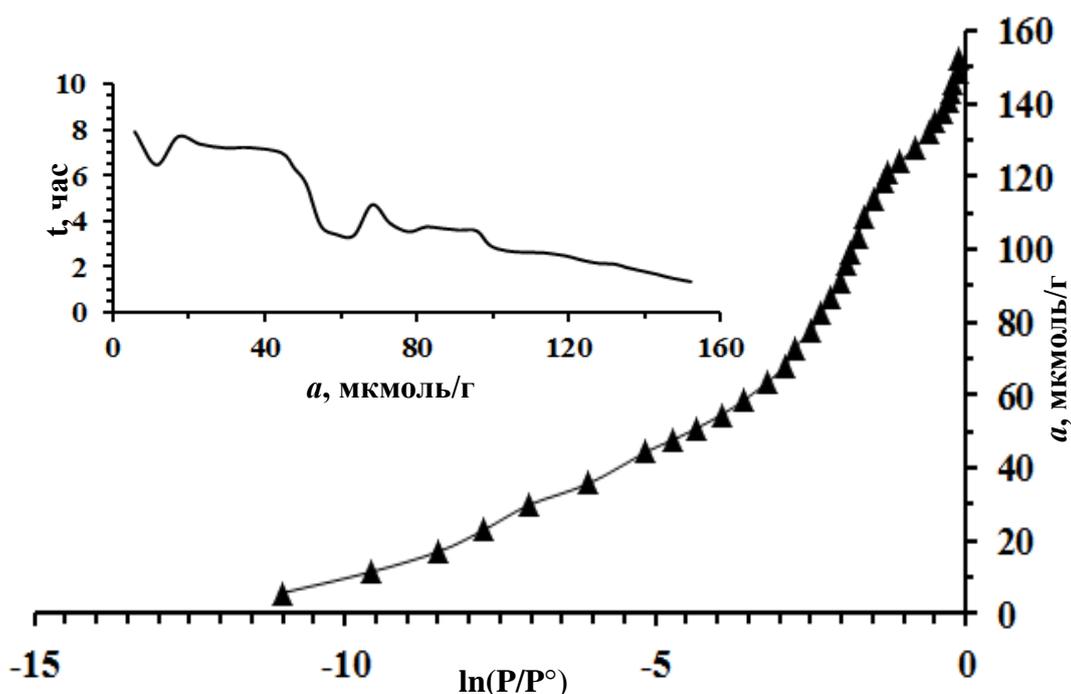


Рис.5. Изотерма и дифференциальные энтропии адсорбции воды на диоксиде титана

Помимо грани [110] присутствуют грани более низкого индекса. Эти грани были хорошо идентифицированы в и четко просматриваются при адсорбции воды (секции 3 и 4 по 13 мкмоль/г каждая). На этих гранях отсутствуют гидроксильные групп и молекулы воды адсорбируются молекулярно. На данном этапе трудно точно идентифицировать, на какой из этих двух граней идет адсорбция или она идет одновременно на той и другой,

поэтому эти 2 ступени отнесем к последовательной адсорбции воды на ионах титана грани [100] и/или [101] (рис.5).

Что касается секций 5, 6 и 7 (20, 10 и 10 мкмоль/г соответственно), то они в сумме составляют 40 мкмоль/г. На грани [110] еще присутствуют центры, способные принять молекулы воды это основные ионы кислорода O^{2-} , OH группы и протоны координационно связанной воды, с которыми вода может образовывать водородные связи. На ИК-спектрах в районе этих секций обнаружена обратимо, за счет водородных связей, адсорбированная вода.

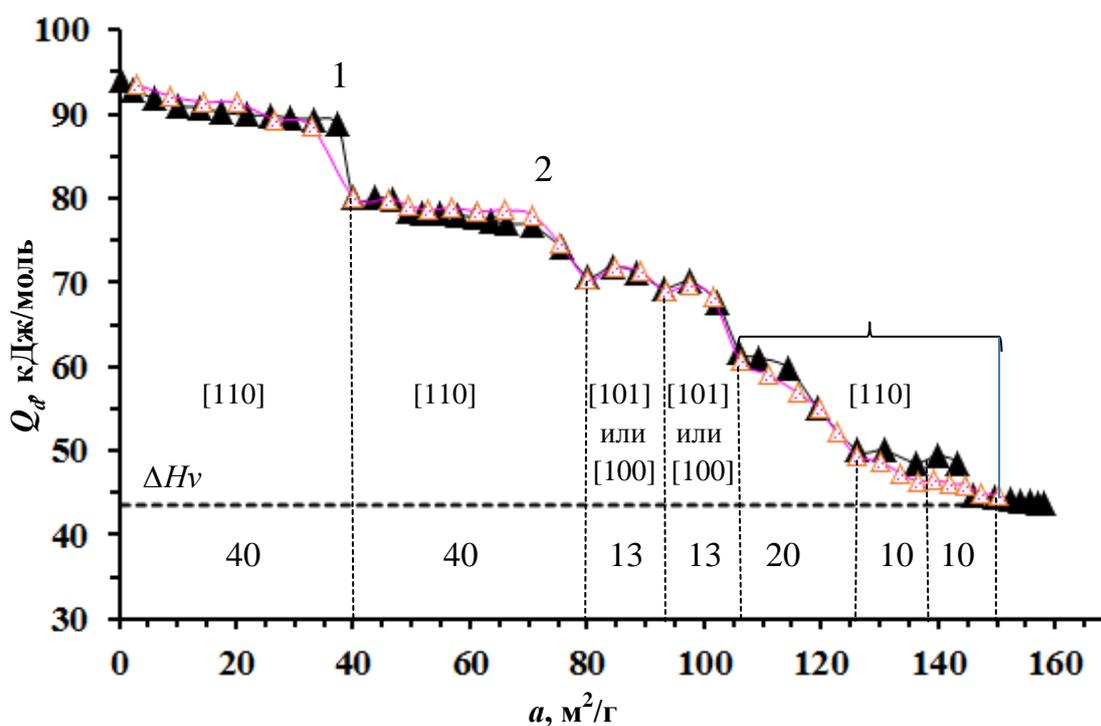


Рис.6. Дифференциальные теплоты адсорбции воды на диоксиде титана.

(1) $S_{уден. пов} = 11 \text{ м}^2/\text{г}$. (2) $S_{уден. пов} = 33 \text{ м}^2/\text{г}$.

Установлено, что при в жидком состоянии молекул воды энтропия оксида титана равен 0. Рассчитано значение дифференциальной энтропии (ΔS_d) адсорбирования в молярном значении. Рассчитано значение кривая энтропии имеет полуэкстремальный вид наравне со значением теплового адсорбирования имеющую волнообразную кривую линию. Среднее значение энтропии в молях равен $\Delta S_d - 60, \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$. (рис. 5).

Данное значение равен движению молекул воды в ледяном состоянии. Экспериментальная изотерма и анализ термокинетики указывает, что адсорбирование молекул воды в оксид титана происходит поэтапно. В начальных стадиях экспериментов при дифференциальном тепле 90 кДж/моль впитывание воды в количестве 40 мкмоль/г указывает, что 50 % воды подвергается хемосорбции в грангах. На втором этапе дифференциальное тепло при 80 кДж/моль указывает, что 50 % молекул воды подвергаются молекулярному адсорбированию.

Сравнительная поверхность изучаемой данной системы составляет 11

м²/г рутила. При помощи рентгеноструктурного анализа установлено, что в состав адсорбентов не входят инородные соединения. Сравнительная поверхность оксида титана, которая составляет 33 м²/г адсорбирует в три раза больше молекул воды по сравнению с предыдущим рутилом, сравнительная поверхность которого составляет 11 м²/г (рис 6). Учитывая, что гранги находящиеся на поверхности в три раза больше, адсорбирование происходит от 160 амкмоль/г до 480 мкмоль/г

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных данных по теме диссертации доктора философии (PhD) «Энергетика адсорбции молекулярных проб на рутиле и иллите» выявлены следующие выводы:

1. Исползованием дифференциального энергетического значения и изотермы адсорбции воды на иллите, рассчитав значение дифференциальной энтропии (ΔS_d), выраженный в молярном значении адсорбции, доказано адсорбция комплексообразования трёх молекул воды с катионом Na^+ на базальной поверхности H_2O)_s/ Na^+ и такое же количество воды на латеральной поверхности.
2. Определено, что под влиянием воды катионы Na^+ перемещаются на базальную и латеральную поверхность иллита и после десорбции воды первоначальная поверхность адсорбата восстанавливается.
3. При адсорбировании квадрупольных молекул (CO_2) на иллите, происходит молекулярное адсорбирование с катионами Na^+ в активных центрах базальной поверхности. Расчеты образцов на основе БЭТ уравнения изотермы показали, что значение сравнительной поверхности равно 99,3 м²/г.
4. Ароматические молекулы (C_6H_6) образуют π -комплексы с катионами Na^+ в активных центрах базальной поверхности. Вместимость мономолекулярного уровня (a_m) составляет 615 мкмоль/г, значение энергетической константы равно 1,05.
5. Молекулы воды в рутиле адсорбируются поэтапно, и в предварительном этапе хемосорбируются, образуя химическую связь. На каждом этапе адсорбируется 40 мкмоль/г воды.
6. Определено, что на поверхности рутила катионы Ti^{4+} образуют донорно-акцепторную связь с анионом O^{2-} молекулы воды, а остальные молекулы воды адсорбируются.
7. В перспективе полученные результаты могут послужить научной основой для получения эффективных адсорбентов из местного сырья.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE
DSc27.06.2017.K/T.35.01 AT INSTITUTE OF GENERAL AND
INORGANIK CHEMISTRY AND TASHKENT
CHEMIKAL - TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIK CHEMISTRY

DOLIYEV GOLIBJON ALISHEROVICH

**ENERGETIC OF MOLECULAR PROBES ADSORPTION ON RUTILE
AND ILLITE**

02.00.11 – Colloid and membrane chemistry

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

Tashkent-2017

The dissertation subject of Doctor of Philosophy (PhD) is registered at Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number B2017.1.PhD/K25

Dissertation was carried out at the Institute of General and Inorganic Chemistry.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) on the scientific website www.ionx.uz and on the website of «ZiyoNet» Information and educational portal www.ziynet.uz .

Research supervisors:	<u>Rakhmatkariyev Gairat Ubaydullayevich</u> doctor of chemical sciences, professor
Official Opponents:	Akhmedov Ulug Karimovich doctor of chemical science, professor Ergashev Oybek Karimovich doctor of philosophy, docent
Leading organization:	Namangan State University

Defense will take place on _____ 2017 at _____ o'clock at the meeting of scientific council DSc 27.06.2017.K/T.35.01 under Institute of General and Inorganic Chemistry and Research Center of Chemistry Tashkent Chemical - technological Institute. Address: 77-a, Mirzo Ulugbek Street, Mirzo Ulugbek District, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60, Fax: (99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru.

Dissertation can be reviewed at the Information-resource Centre at the Institute of General and Inorganic Chemistry of AS RUz (registration number ____). (Address: 77-a, Mirzo Ulugbek Street, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60).

Abstract sent out on ____ of _____ 2017 year
(mailing report No ____ on _____ 2017 year).

B.S.Zakirov

Chairman of scientific council on awarding of
scientific degree, d.ch.s.

D.S.Salihanova

Scientific secretary of scientific council on award of
scientific degree, d.t.s.

S.Tuhtaev

Chairman of scientific seminar at scientific council on
awarding of scientific degree, d.ch.s., prof.,
academician

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is to study the mechanism of adsorption, thermokinetics, and isotherms of illite and rutile with various molecules using a high-vacuum adsorption calorimeter.

The subject of the research work: The experiments on absorption have been carried out on rutile as well as illite. The elementary cell of rutile is TiO_2 and illite - $\text{Na}_{1-1,5}\text{Al}_4[\text{Si}_{7-6,5}\text{Al}_{1-1,5}\text{O}_2\text{O}](\text{OH})_4$. Prior to the start of the experiment, the absorbent was processed at 723 K temperature for 10 hours up to high vacuum condition (10^{-3}Pa).

The scientific novelty of dissertational research consists in the following:

the information has been obtained with a high degree of accuracy with respect to the complete thermodynamic descriptions and isotherms of the adsorption of water, carbon monoxide (IV) and benzene in illite, and also water in rutile (ΔH , ΔF and ΔS), and the stepwise determination of the change in adsorption heat studied during the filling of the surface of systems;

the molecular mechanism of water adsorption, carbon monoxide (IV), benzene in illite over the entire area of rutile filling has been analyzed;

the movement of illite along the surface of the basal and lateral has been determined under the effect of polar molecules of water, carbon monoxide (IV) and benzene on the basis of filling the free six- and nine-dimensional (illitic) free cells of Na^+ in the form of $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}^+$, as well as with the formation of the six-dimensional complex $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Na}^+$ (illite);

the chemical interrelation of the adsorption of water molecules in the rutile has been determined, specifically, when hydrogen is interrelated with the donor-acceptor. The water molecules absorption in the rutile in grants [110] has been detected by 50% chemisorption and 50% molecular adsorption.

Implementation of the research results. On the basis of the resulted scientific works on the study of illite and rutile adsorbents on a high-vacuum adsorption calorimeter:

The new effective illite sorbent obtained by the method of processing the shilas of the mineral Shursuv was applied at the institute of the State Committee of the Republic of Uzbekistan for Ecology and Environmental Protection for wastewater treatment from heavy metals (reference №1-10/8-752 from 28 August 2017 of State Committee for Environmental Protection of the Republic of Uzbekistan). Due to sorbent, the concentration of Fe^{+3} cations has been reduced by 45%, cations Zn^{+2} by 56%, cations Cu^{+2} by 40% and cations Gr^{+6} by 77% in the sewage composition;

Complexation of adsorbents with the cation Na^+ has been determined in the active center of the adsorbent BaNaY; the mechanism of adsorption and adsorption of H_2O and CO_2 has been used in the molecular sieve BaY and BaNaY (reference FTA-02-11/ 423 The agency of Science and Technology of the Republic of Uzbekistan from August 1, 2017); The obtained results allowed to evaluate the efficiency and adsorption on the surface of molecules of water and carbon dioxide (IV).

The structure and volume of the thesis. The thesis consists of an

introduction, five chapters, conclusion, a list of literature and applications. The volume of the thesis is 101 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть, I part)

1. Рахматқариев Г.У., Долиев Г.А., Абдурахманов Э.Б., Усманова Ф.Г. Энергетика адсорбции CO₂ на Na – illite // Композиционные материалы. – Ташкент. – 2013. – № 4. – С.69-71. (02.00.00, № 4);

2. Рахматқариев Г.У., Долиев Г.А., Рахматқариева Ф.Г. Теплоты адсорбции паров бензола на Na-иллите // Композиционные материалы. – Ташкент. – 2014. – №3. – С. 74-76. (02.00.00, № 4);

3. Рахматқариев Г.У., Долиев Г.А., Курбанов С.Д., Иллитда сув адсорбцияси // Композиционные материалы. – Ташкент. – 2014. – №4. – С. 70-73. (02.00.00, № 4);

4 Рахматқариев Г.У., Долиев Г.А., Рахматқариева Ф.Г. Теплоты адсорбции паров воды на Na-иллите // Композиционные материалы. – Ташкент, – 2014. – №4. – С. 31-34. (02.00.00, № 4);

5. Doliyev G.A., Rakhmatkariev G.U., Rakhmatkarieva F.G. Adsorption mechanism of CO₂ and C₆H₆ on Na-illite // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences January-February 2016. – Vol.13. – №1-2. – P 107-112. (02.00.00, № 2);

6. Г.У. Рахматқариев Г.А.Долиев, Ф.Г. Рахматқариева. Сув буғларини титан (IV) оксидида адсорбцияланиш иссиқлиги // Илмий тадқиқодлар Ахборотномаси. – Самарқанд. – 2016. – № 3. – С. 67-71. (02.00.00, № 9);

7. Г.У. Рахматқариев Г.А.Долиев, Ф.Г. Рахматқариев Дифференциолные теплоты адсорбции вода на рутиле //Ўзбекистон миллий унверситети хабарлари. – Ташкент, – 2016. – № 3/2. – С. 269 -272. (02.00.00, № 12);

8. Г.У.Рахматқариев Г.А.Долиев, Ф.Г. Рахматқариева. Калориметрическое исследование адсорбции воды на диоксиде титана // Доклады Академии наук Ресублики Узбекистан. . – Ташкент, – 2016. – №6. – С 63-67. (02.00.00, № 8);

II бўлим (II часть, II part)

9.Долиев Г.А, Рахматқариев Г.У., Рахматқариев Ф.Г. Механизм адсорбции бензола и углерод диоксида на Na иллите // Химический журнал Казахстана. – 2015. – № 3. – С. 241-246.

10. Долиев Г.А., Рахматқариев Г.У. Теплота, энтропия и термокинетика адсорбции бензола на Na-филлосиликате // Республиканской научно-практической конференции: “Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане”. – Ташкент. – 2014. – С. 44-46.

11. Долиев Г.А. Иллитда сув адсорбцияси // Республика ёш олимлар илмий-амалий конференцияси маъруза тезислар тўплами. Тошкент. – 2014. – С. 107-108.

12. Долиев Г.А. Сув буғларини Na-иллитда адсорбцияланиш иссиқлиги // Республика ёш олимлар илмий-амалий конференцияси маъруза тезислар тўплами. Тошкент. – 2014. – С. 108-109.

13. Долиев Г.А., Рахматкариев Г.У. Энергетика гидратации Na -Иллита // Всероссийская конференция с международным участием “Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности” Москва – Клязьма – 2015. – С. 107.

14. Долиев Г.А., Рахматкариев Г.У. Na-иллитда сув буғи адсорбциясининг изотермаси ва дифференциал иссиқлиги // Международная научно -техническая конференция «Состояние и перспективы инновационных идей и технологий в области нефтехимии» Фергана. – 2015. – С. 104-106.

15. Doliev G.A., Rakhmatkariev G.U. Differential heats of water adsorption on rutile // “International scientific Review of the Problems and Prospekt of Modern Science and Education” USA, New York . – 2016. – pp 10-14.

16. Долиев Г.А. Калориметрическое исследование адсорбции воды на диоксиде титана // Республиканская научная конференция молодых ученых «высокотехнологические разработки в производстве» сборник тезисов. – Ташкент – 2016. – С. 8-9.

17. Мамлеев В.Ш. Долиев Г.А., Рахматкариев Г.У. Теплоты адсорбции паров воды на дегидроксилированной поверхности рутила. // III Всероссийская конференция с международным участием “Актуальные проблемы теории адсорбции” Москва-Клязьма – 2016. – С. 257-258.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журналі» тахририятида
тахрирдан ўтказилди.

Бичим 60x84^{1/16}. Риограф босма усули. Times гаранитираси.
Шартли босма табағи 3. Адади 100. Буюртма № 5

“ЎзР Фанлар Академияси Асосий кутубхонаси” босимахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100170, Тошкент ш., Зиёлилар кўчаси, 13-уй.

