УДК 544.725

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК И АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ЛАПОНИТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Назирова Рахнамохон Мухторовна

Доктор технических наук, профессор кафедры «Пищевые технологии и безопасность» Ферганского Государственного Технического Университета, Узбекистан

E-mail: FSTUNazirova@mail.ru

Юлдашева Мунира Зайлобидиновна

Соискатель Ферганского Государственного Технического Университета

Annotatsiya: Laponitlarning tekstura xususiyatlari va adsorbsiya faolligini o'rganish ularning sorbsiya va suvli tozalash uchun amaliy yaroqliligini baholash uchun muhimdir. Sintez jarayonida hosil bo'lgan strukturaviy xususiyatlar bevosita o'ziga xos sirt maydonini, g'ovak hajmini va tarqalishini, shuningdek, materialning og'ir metall ionlarini sorbsiyalash qobiliyatini belgilaydi. Ushbu maqolada 77 K da azot adsorbsiyasi-desorbsiya izotermalariga asoslangan sol-gel va avtoklav usullari bilan olingan Laponitlarning tekstura xususiyatlarini tahlil qilish natijalari muhokama qilinadi, shuningdek, ularning mis ionlariga (Cu^{2+}) nisbatan adsorbsiya faolligi o'rganiladi. Ushbu ma'lumotlarni taqqoslash bizga sintez usuli, teksturali tashkil etilishi va olingan materiallarning sorbsiya xususiyatlari o'rtasidagi bog'liqlikni aniqlash imkonini beradi.

Kalit so‘zlar: tekstura xususiyatlari, laponitlar, oqava suvlarni tozalash, sorbsiya, sol-gel usuli, izoterm, mikroporalar.

Аннотация: Изучение текстурных характеристик и адсорбционной активности лапонитов имеет важное значение для оценки их практической пригодности в процессах сорбции и очистки водных сред. Структурные особенности, сформировавшиеся в ходе синтеза, напрямую определяют площадь удельной поверхности, объём и распределение пор, а также способность материала к сорбции ионов тяжёлых металлов. В данной статье рассматриваются результаты анализа текстурных свойств лапонитов, полученных золь-гель и автоклавным методами, по данным изотерм адсорбции-десорбции азота при 77 К, а также исследуется их адсорбционная активность по отношению к ионам меди (Cu^{2+}). Сопоставление этих данных позволяет установить взаимосвязь между методом синтеза, текстурной организацией и сорбционными свойствами полученных материалов.

Ключевые слова: текстурные характеристики, лапониты, очистка сточных вод, сорбция, золь-гель метод, изотерма, микропоры.

ISSN 3030-3907

Abstract: The study of textural characteristics and adsorption activity of laponites is important for assessing their practical suitability in the processes of sorption and purification of aqueous media. The structural features formed during synthesis directly determine the specific surface area, pore volume and distribution, as well as the material's ability to absorb heavy metal ions. This article discusses the results of the analysis of the textural properties of laponites obtained by sol-gel and autoclave methods, based on nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K, and also studies their adsorption activity with respect to copper ions (Cu^{2+}). Comparison of these data allows us to establish the relationship between the synthesis method, textural organization and sorption properties of the obtained materials.

Key words: textural characteristics, laponites, wastewater treatment, sorption, sol-gel method, isotherm, micropores.

Введение:

На сегодняшний день в мире активно проводятся научные и прикладные исследования, направленные на модификацию природных и синтетических слоистых алюмосиликатов, таких как лапонит, с целью повышения их адсорбционных и функциональных свойств. В связи с этим особое внимание уделяется разработке технологии получения как самого лапонита, так и органо-лапонитовых композитов, оптимизации условий их синтеза и интеркаляции модификаторов, а также изучению влияния этих процессов на структурные, текстурные и поверхностные характеристики материалов, определяющие их эффективность в процессах очистки сточных вод.

Современные исследования в области синтетических слоистых силикатов направлены на создание материалов с управляемыми структурно-текстурными характеристиками, способных выполнять функции сорбентов, катализаторов и нанонаполнителей. Особое внимание уделяется разработке аналогов природных монтмориллонитов синтетических силикатов типа лапонита, обладающих стабильной структурой, высокой удельной поверхностью и регулируемой катионообменной ёмкостью. Анализ литературных источников показывает, что совершенствование методов их синтеза и модификации позволяет получать материалы с заданными физико-химическими и адсорбционными свойствами, что открывает широкие перспективы для их применения в процессах очистки сточных вод и других областях химической технологии. В данной статье изучены основные подходы к синтезу синтетических слоистых силикатов, методы их структурного и текстурного анализа, а также направления использования лапонита и его органомодифицированных форм.

ISSN 3030-3907

Анализ литературных данных показывает, что слоистые силикаты представляют собой обширный класс минералов с четко выраженной структурой «тетраэдр-октаэдр-тетраэдр», где тип изоморфных замещений определяет заряд слоя, свойства набухания и катионообменную активность. Среди них смектиты — монтмориллонит, гекторит и сапонит — занимают особое положение благодаря высокой дисперсности, развитой поверхности и способности к межслоевой гидратации, что делает их базой для сорбционных и каталитических материалов [1–7].

Монтмориллонит – диоктаэдрический смектит (2:1) с отрицательным зарядом слоя преимущественно из-за замещения $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ в тетраэдрах и/или $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ в октаэдрах; заряд компенсируется обменными катионами (Na^+, Ca^{2+} и др.) в гидратированном межслое. Для монтмориллонита характерны высокое набухание, вариабельное межслоевое расстояние (обычно 1,2–1,5 нм в зависимости от степени гидратации) и высокая емкость катионного обмена (типично десятки–сотни мэкв/100 г), что закреплено в источниках Clay Minerals Society и профильных обзорах [6, 7].

С развитием материаловедения и нанотехнологий всё большее внимание уделяется синтетическим аналогам природных глин – искусственным слоистым силикатам. Основные мотивы создания таких материалов заключаются в стремлении к контролируемой, однородной структуре, минимальному содержанию примесей и возможности точного управления морфологией и поверхностными свойствами.

Первый важный аргумент – однородность структуры и состава. Природные глинистые минералы содержат разнообразные примеси (оксиды Fe, Ti, органические вещества, карбонаты и др.), а также структурные дефекты и полиминеральные включения, что снижает воспроизводимость и мешает сравнению между образцами. В синтетических глинах можно обеспечить химически чистые, стехиометрически заданные формулы и минимизировать нежелательные компоненты. Как отмечается в обзоре Carrado и др. синтетические глины позволяют получить материалы с высокой чистотой, узким распределением размеров и предсказуемостью структуры, что важно в исследованиях поверхностных явлений и адсорбции [8].

Второй аргумент – управляемая морфология и размер частиц. В синтетических условиях возможно контролировать скорость осаждения, условия поликонденсации, время созревания и температуру, что позволяет формировать диски, пластины или слоистые кристаллы с заданной толщиной и площадью поверхности. Это особенно важно, если материал используется как носитель или сорбент, поскольку поверхность и форма частиц сильно влияют на кинетику и равновесие адсорбции. В обзоре «Synthesis of clay

ISSN 3030-3907

minerals» подчеркивается, что синтетические слоистые силикатные материалы могут быть «приспособлены» (tailored) для конкретных задач, в отличие от природных аналогов [9].

Отсутствие нежелательных примесей и посторонних фаз делают их также перспективными. В природных образцах неизбежны включения кварца, полевых шпатов, металлов и органики, которые могут мешать физико-химическим измерениям и приводить к ложным результатам. Синтетические аналоги допускают методическую чистоту: высокая степень контроля над исходными реагентами, очистка исходных растворов и использование методов промывки/диализа. В книге *Handbook of Clay Science* отмечается именно это как одно из главных достоинств синтетической глинистой химии [1].

Вместе с вышеотмеченными достижениями при синтезе можно сразу интегрировать дополнительные атомы, допанты или функциональные группы (например, Li, Al, Fe, органические компоненты) с нужной концентрацией, что облегчит дальнейшую модификацию или создание композитов. Такая гибкость важна для создания материалов с заданной селективностью по отношению к загрязнителям.

Наконец, синтетические аналоги облегчают фундаментальные исследования: благодаря контролю над структурой и составом уменьшаются взаимные влияния параллельных факторов, что позволяет точнее изучать механизмы адсорбции, влияния заряда, дезагрегации и межслоевой кинетики.

Объекты и методы исследования: Текстурные характеристики лапонитов, включая удельную поверхность (Syд), суммарный объём пор (ΣV) и средний диаметр пор (dпор), определялись методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на установке статического типа Quantachrome Nova 1000e. Перед измерениями образцы дегазировали в вакууме при 100 °C в течение 12 ч. Изотермы адсорбции-десорбции регистрировали в диапазоне относительных давлений 0,005–0,995 P/P_0. Обработка экспериментальных данных проводилась по методу БЭТ для расчёта удельной поверхности, по методу t-Plot — для определения объёма микропор, а по методу Баррета–Джойнера–Халенды (BJH) — для оценки параметров мезопористости. Средний диаметр пор рассчитывали по соотношению Dcp = 4V/S. Распределение микропор по размерам и их объём (в среднем 1,15–1,17 нм) оценивали методом Horvath–Kawazoe (HK).

Результаты и их обсуждения Адсорбционную способность лапонитов по ионам меди (Cu^{2+}) определяли статическим методом из водных растворов с известной начальной концентрацией соли меди. Навеску адсорбента помещали в мерную колбу с определённым объёмом раствора и выдерживали

ISSN 3030-3907

при 25 ± 1 °C в течение заданного времени при постоянном перемешивании до установления равновесия. После фильтрования или центрифугирования остаточную концентрацию Cu^{2+} определяли спектрофотометрически или атомно-абсорбционным методом. Количество адсорбированной меди рассчитывали по разности между начальной и равновесной концентрациями по выражению:

$$q = (C_0 – C_e) \times V/m,$$

где C_0 и C_e — начальная и равновесная концентрации меди (мг/л), V — объём раствора (л), m — масса адсорбента (г). Степень удаления меди выражали в процентах как:

$$R = (C_0 – C_e)/C_0 \times 100.$$

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота на изучаемых лапонитах.

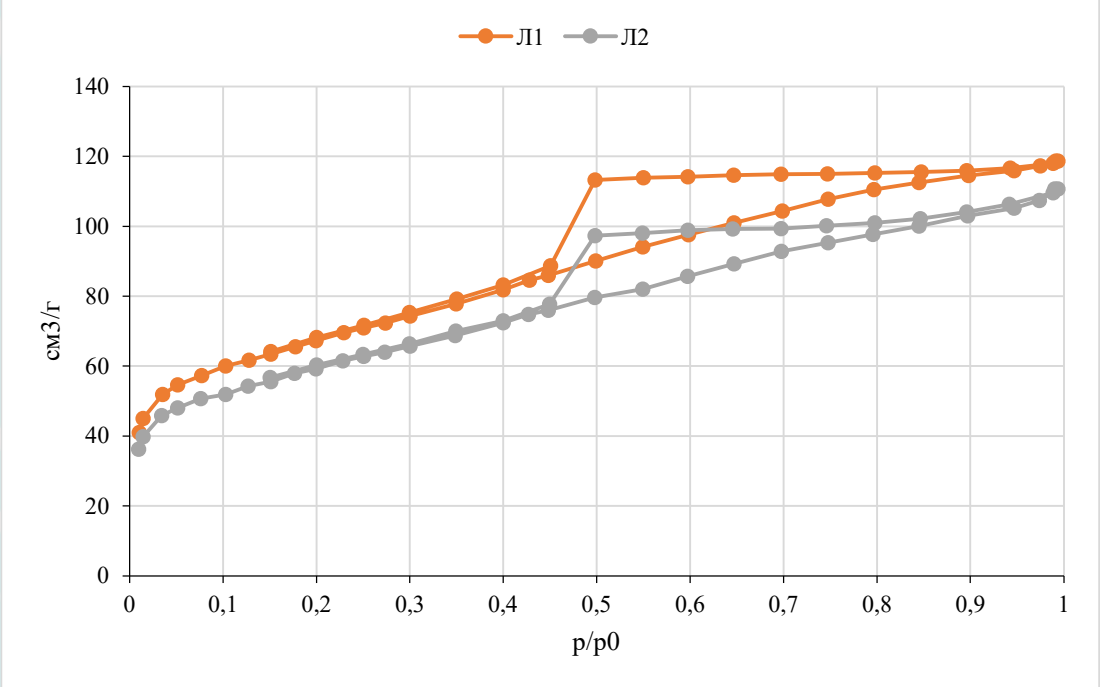


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах лапонита.

На представленной изотерме адсорбции-десорбции азота для образцов лапонита Л1 и Л2 наблюдаются типичные кривые мезопористых материалов. В обоих случаях изотермы соответствуют типу IV по классификации IUPAC, что характерно для материалов с развитой системой мезопор (2–50 нм).

На начальном участке ($p/p_0 < 0,3$) отмечается плавный рост объёма адсорбции, обусловленный заполнением микропор и сильным взаимодействием адсорбата с поверхностью твердой фазы. В интервале $p/p_0 \approx 0,4–0,6$ появляется характерный резкий скачок объёма адсорбции, свидетельствующий о капиллярной конденсации азота в мезопорах. Именно в этой области отчётливо формируется петля гистерезиса, отражающая

ISSN 3030-3907

различие путей адсорбции и десорбции типичная особенность для мезопористых структур с капиллярной конденсацией.

Форма гистерезиса ближе всего соответствует типу H3, характерному для агрегатов пластинчатых частиц или слоистых структур без замкнутых пор. Это согласуется с морфологией лапонита тонкодисперсного глинистого минерала с пластинчатой частицей и неравномерным распределением межчастичных зазоров, функционирующих как щелевидные мезопоры.

Сравнение кривых показывает, что образец Л1 (оранжевая линия) обладает более высоким общим объёмом адсорбции и более выраженным скачком при $p/p_0 \approx 0{,}45–0{,}5$, что указывает на большую пористость и больший объём мезопор. Образец Л2 (серая линия) демонстрирует аналогичную форму изотермы, но меньшие значения объёма адсорбции по всему диапазону давлений, что свидетельствует о менее развитой пористой структуре и, вероятно, более плотной упаковке частиц.

Таким образом, оба образца характеризуются мезопористой структурой с петлёй гистерезиса типа H3, однако лапонит Л1 имеет более развитую текстуру и большую сорбционную ёмкость по сравнению с Л2, что, вероятно, связано с различиями в условиях синтеза (золь-гель и автоклавная обработка).

Таблица-1

Текстурные характеристики образцов лапонита

Образец	$S_{уд}$, $м^2/г$	V_1, $см^3/г$	V_2, $см^3/г$	R, Å	Average pore hydraulic radius (V/A)
Л1	94,12	0,0289	0,1585	76,238	6,468
Л2	83,10	0,0196	0,1404	77,683	6,418

Как видно из данных табл. 2.11 Лапонит, синтезированный по золь-гель-методу (Л1), обладает более развитой пористой структурой по сравнению с образцом, полученным автоклавным способом (Л2). Его удельная поверхность составляет 94,12 $м^2/г$ против 83,10 $м^2/г$, что указывает на более значительное развитие поверхности и большее количество доступных активных центров. Объём микропор у Л1 также выше (0,0289 $см^3/г$ против 0,0196 $см^3/г$), что свидетельствует о большем количестве узких пор (<2 нм), ответственных за высокую сорбционную активность.

Объём мезопор у образца Л1 (0,1585 $см^3/г$) также превышает аналогичный показатель у Л2 (0,1404 $см^3/г$), что говорит о более развитой системе пор радиусом 2–50 нм, участвующих в диффузии и накоплении сорбата. Средние значения радиуса пор (R ≈ 76–78 Å) и гидравлического радиуса (около 6,4 нм) у обоих образцов близки, то есть геометрический

ISSN 3030-3907

размер пор практически одинаков, а различие заключается именно в их объёмной доле.

Таким образом, лапонит Л1 характеризуется большей удельной поверхностью, повышенным объёмом микропор и мезопор, что обеспечивает ему более развитую текстуру и потенциально более высокую адсорбционную ёмкость. Различие, вероятно, связано с условиями синтеза: при золь-гель-методе формируется более рыхлая структура с большим количеством межчастичных пор, тогда как автоклавная обработка способствует частичному уплотнению частиц и снижению доступного порового пространства.

На рис. 2 приводятся изотермы адсорбции Cu^{2+} на изучаемых образцах лапонита.

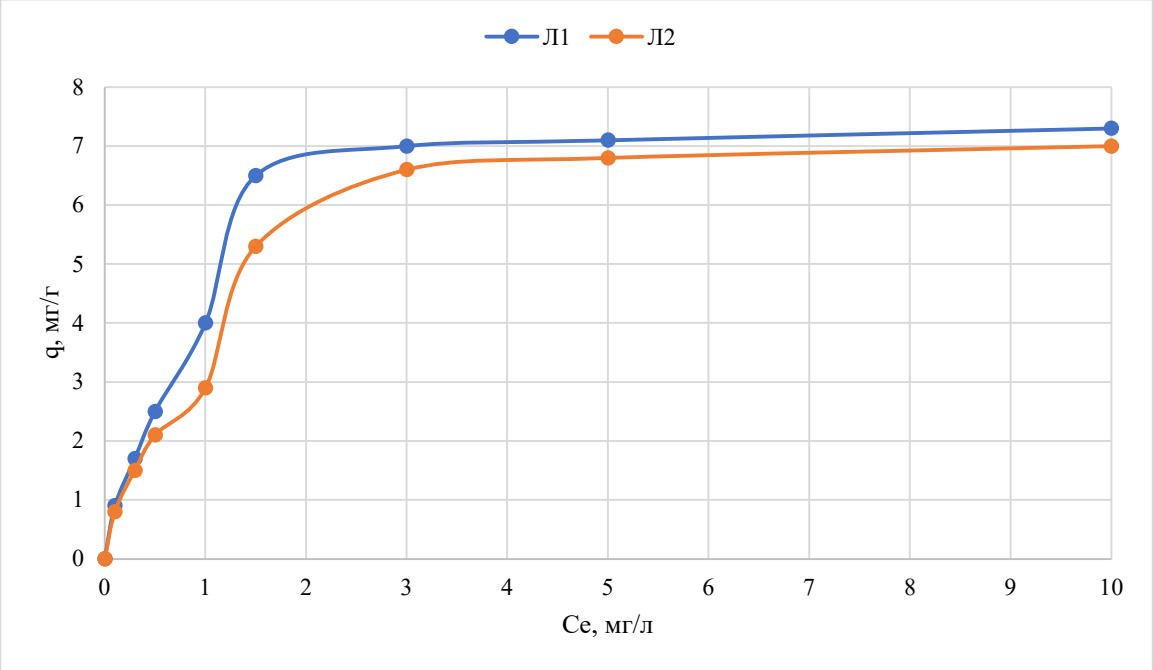


Рис. 2.6. Изотермы адсорбции адсорбции Cu^{2+} на изучаемых образцах лапонита.

Из представленных изотерм адсорбции ионов меди (Cu^{2+}) на образцах лапонита Л1 и Л2 видно, что оба материала проявляют высокую сорбционную активность, однако их ёмкость и форма кривых имеют различия, связанные с текстурными особенностями.

Обе изотермы относятся к типу L по классификации Джайлса, что характерно для процессов, протекающих на однородной поверхности с ограниченным числом активных центров. В начальной области концентраций (Ce < 1 мг/л) наблюдается резкий рост адсорбции, что указывает на сильное взаимодействие ионов меди с активными центрами поверхности. По мере увеличения концентрации равновесного раствора рост адсорбции постепенно замедляется, и кривые выходят на плато, что

ISSN 3030-3907

свидетельствует о достижении состояния насыщения поверхности адсорбента.

Максимальная сорбционная ёмкость (q_{max}) для лапонита Л1 составляет около 7,3 мг/г, а для Л2 7,0 мг/г, то есть разница достигает примерно 4–5 %. Более высокая адсорбционная способность образца Л1 связана с его большей удельной поверхностью и объёмом микропор, что обеспечивает большее количество доступных активных участков для координации ионов Cu^{2+}.

В области низких концентраций различие между кривыми наиболее заметно: лапонит Л1 быстрее достигает равновесного насыщения, что указывает на более высокое сродство активных центров к ионам меди. Для Л2 равновесие наступает при больших концентрациях, а максимальная ёмкость немного ниже, что согласуется с его меньшей пористостью и плотной упаковкой частиц.

Таблица-2

Параметры уравнения Ленгмюра для адсорбции меди

Показатель	Л1	Л2
q_{max}, мг/г	8,53	8,42
K_L, л/мг	1,1	0,8
R^2	0,9626	0,9672

По данным табл. 2 установлено, что адсорбция ионов меди (Cu^{2+}) на синтезированных лапонитах хорошо описывается моделью Ленгмюра, о чём свидетельствуют высокие значения коэффициента детерминации ($R^2 = 0,9626$ для Л1 и 0,9672 для Л2). Это означает, что процесс адсорбции протекает преимущественно на однородной поверхности с образованием мономолекулярного слоя и без существенного взаимодействия между адсорбированными частицами.

Максимальная адсорбционная ёмкость qmax для образца Л1 составляет 8,53 мг/г, что немного выше, чем у Л2 (8,42 мг/г). Более высокая ёмкость Л1 обусловлена его большей удельной поверхностью и более развитой системой микропор, что обеспечивает большее количество доступных активных центров для связывания ионов меди. Константа равновесия K_L, отражающая энергию взаимодействия адсорбата с поверхностью, также выше для Л1 (1,1 л/мг против 0,8 л/мг у Л2), что указывает на более сильное сродство активных центров к ионам Cu^{2+} и более быструю их фиксацию из раствора.

Таким образом, лапонит, полученный по золь-гель-методу (Л1), проявляет несколько более высокую адсорбционную способность и сродство к ионам меди, чем автоклавный образец (Л2). Это согласуется с его более развитой текстурой и большей удельной поверхностью.

ISSN 3030-3907

Выводы: Результаты комплексного исследования показали, что оба синтезированных образца лапонита обладают мезопористой структурой и высокой способностью к сорбции ионов меди из водных растворов. Золь-гель-образец (Л1) характеризуется большей удельной поверхностью (94,1 м²/г), большим объёмом микропор и, как следствие, более высокой адсорбционной ёмкостью по Cu^{2+} (8,53 мг/г) и повышенной константой сродства (K_L = 1,1 л/мг). Автоклавный лапонит (Л2) имеет несколько меньшую поверхность (83,1 м²/г) и адсорбционную ёмкость (8,42 мг/г), что связано с частичным уплотнением структуры в гидротермальных условиях.

Таким образом, метод синтеза оказывает заметное влияние на текстурные и адсорбционные свойства лапонитов. Золь-гель-метод обеспечивает более развитую микропористую структуру и высокую активность поверхности, тогда как автоклавная обработка приводит к более плотной структуре с немного меньшей ёмкостью, но сохраняющей высокую эффективность в процессах сорбции ионов тяжёлых металловИзучение характеристик органолапонитов

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е.Н. Иванова, Н.Н. Бурмистрова, М.Б. Алехина, Т.В. Конькова: Адсорбенты для разделения газовой смеси кислород-аргон на основе пилларированных монтмориллонитовых глин / // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. XXIX. – № 3. – С. 74-76.

2. S.M. Lee, D. Tiwari, Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview, Appl. Clay Sci., 59-60, 2012, 84-102.

3. Wen, K. An intercalant for Keggin-Al₃₀ pillared montmorillonite. Applied Clay Science, 2019.

4. L. Zhu, R. Zhu, Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic-organic bentonites from water, Sep. Purif. Technol. 54 (2007) 71-76.

5. O.R. Pal, A.K. Vanjara, Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays, Sep. Purif. Technol. 24 (2001) 167-172.

6. S.L. Bartelt-Hunt, S.E. Burns, J.A. Smith, Nonionic organic solute sorption onto two organobentonite as a function of organic-carbon content, J. Colloid Interface Sci. 266 (2003) 251-258.

7. Ma Q., Huang X. PLA-laponite nanocomposites for biomedical applicationsnternational Journal of Biological Macromolecules. - 2024. - Vol. 237. - P. 167-173.

8. Nazirova R.M., Khoshimov A.A., Tadjiyev S.M., Mirsalimova S.R. //Investigation of solubility kinetics and interaction of stabilizing additive in production of complex fertilizers based on granular nitrate and stabilizing

ISSN 3030-3907

additives//Academicia an international multidisciplionary research journal. 2020. vol 10.issue 5,may page 657-664.
9. Wei X., Liu Z. Laponite-based drug delivery systems for sustained release // Pharmaceutical Research. - 2020. - Vol. 37. - P. 445-451.
10. Zhang M., Liu Y. Ag-laponite nanocomposites for biomedical applications // Biomaterials Advances. - 2024. - Vol. 148. - P. 214-220.
11. Parodia, A.; Prasniski, J. A.; Bertella, F.; Pergher, S. B. C. Keggin-Al_{13} Polycations: Influence of Synthesis and Intercalation Parameters on the Structural Properties of Al-*Pillared Clays.* Minerals, 2021, 11(11), 1211.
12. Икрамов, М., Назирова Р.М, Мирсалимова, С., Таджиев, С. //Новые виды суспендированных удобрений на основе местного сырья//. Монография. Фергана-Винница: ОО «Европейская научная платформа», 2020. 123 с. https://doi.org/10.36074/ik-na-mi-ta.monograph
13. Wang, M.; Pang, J.; Wang, J.; Niu, J. Recent advances in mono-lacunary Keggin-type polyoxometalate-based crystalline materials: From synthetic strategies to functional applications.Coordination Chemistry Reviews, 2024, 508, 215730.
14. Назирова Р.М., Таджиев., Мирсалимова С.Р., Кодирова М.Р//Сложные удобрения на основе азотнокислотной переработки необогащённой фосфоритной муки в присутствии нитрата аммония// Universum: технические науки: научный журнал. – № 6(75). Часть 3. М., Изд. «МЦНО», 2020.–стр.18-22. http://7universum.com/ru/tech/archive/category/675
15. Xing-yun Zou, Fei Xiao, Sheng-rong Liu, Xiao-qiang Cao, Lin Li, Ming Chen, Liang Dong, Xian-jun Lyu, Yu-jie Gai, Preparation and application of CPC/Keggin-Al30 modified montmorillonite composite for Cr (VI) removal, Journal of Water Process Engineering, Volume 37, 2020, 101348, https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101348.
16. Назирова Р.М, Таджиев С.М., Мирсалимова С.Р., Хошимов А.А.// Сложные удобрения на основе азотно-сернокислотной переработки необогащенной фосмуки, нитрата аммония и карбамида.“Проблемы современной науки и образования” научно-методический журнал. Издательство «Проблемы науки». Москва, 2020. № 5 (150). стр 20-25.

ISSN 3030-3907