



UO'T 541.145:546.77:544.478

Dilfuza MUSTAFOYEVA,

O'zbekiston Milliy universiteti tadqiqotchisi

E-mail: xon280727@gmail.com

Jaloliddin ABDURASHIDOV,

"O'zbekiston-Yaponiya yoshlar innovatsion markazi" DM tayanch doktoranti

Zuxra KADIROVA,

"O'zbekiston-Yaponiya yoshlar innovatsiya markazi" DM direktori o'rinbosari

Mirabbos HOJAMBERDIEV,

Institut für Chemie, Technische Universität Berlin

E-mail: abbos25@mail.ru

Shahlo DAMINOVA,

O'zbekiston Milliy universiteti professori, kimyo fanlari doktori

O'zMU dosenti A.Yangiboyev taqrizi asosida

ORGANIK IFLOSLANTIRUVCHI MODDALARNI PARCHALASH UCHUN SANOAT CHIQINDILARI ASOSIDA MOLIBDENLI FOTOKATALIZATORLARNI OLISH

Annotatsiya

Ushbu ishda sanoat chiqindilaridan xomashyo sifatida foydalanib, molibden saqlovchi fotokatalizatorlarni sintez qilish yondashuvi taqdim etiladi. Olingan materiallar bir qator fizik-kimyoviy usullar yordamida tavsiflandi va UV va ko'rinadigan nurlanish ta'sirida model organik ifloslantiruvchi moddalarni fotokatalitik parchalash reaksiyalarida sinovdan o'tkazildi. Natijalar fotokatalizatorlarning yuqori samaradorligini ko'rsatdi, bu esa ularning oqova suvlardan tozalash tizimlarida qo'llanilishi mumkinligini tasdiqlaydi. Chiqindilardan prekursor sifatida foydalanish material tannarxini kamaytiradi va ekologik xavfsizlik muammolarini hal qilishga xizmat qiladi.

Kalit so'zlar: Fotokatalizator, metallurgiya chiqindisi, shlak, metilen ko'ki, oqava suv, degradatsiya, fotokatalitik xususiyatlar.

ПОЛУЧЕНИЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Аннотация

В данной работе представлен подход к синтезу молибденосодержащих фотокатализаторов с использованием промышленных отходов в качестве исходного сырья. Полученные материалы были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов и испытаны в реакциях фотокаталитического разложения модельных органических загрязнителей под действием УФ- и видимого излучения. Результаты показали высокую эффективность фотокатализаторов, что подтверждает их потенциал для применения в системах очистки сточных вод. Использование отходов в качестве прекурсоров позволяет снизить себестоимость материала и способствует решению задач экологической безопасности.

Ключевые слова: Фотокатализатор, металлургический отход, шлак, метиленовый синий, сточная вода, деградация, фотокаталитические свойства.

PREPARATION OF MOLYBDENUM PHOTOCATALYSTS DERIVED FROM INDUSTRIAL WASTE FOR ORGANIC POLLUTANT DEGRADATION

Annotation

This study presents an approach to the synthesis of molybdenum-containing photocatalysts using industrial waste as a raw material. The obtained materials were characterized by a range of physicochemical techniques and tested for photocatalytic degradation of model organic pollutants under UV and visible light irradiation. The results demonstrated high photocatalytic efficiency, confirming the potential of these materials for application in wastewater treatment systems. The use of industrial waste as precursors reduces the production cost and contributes to addressing environmental.

Keywords: Photocatalyst, Metallurgical waste, Slag Methylene blue Wastewater Degradation Photocatalytic properties.

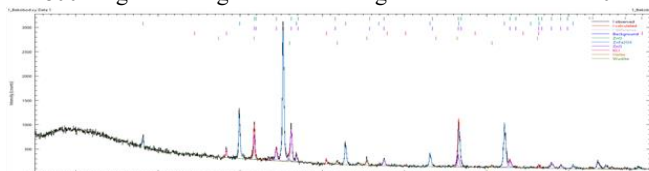
Kirish. So'nggi yillarda ifloslangan havo va suvni tozalash uchun fotokatalitik materiallardan keng miqyosda foydalanib kelinmoqda [1-3]. Eng ko'p qo'llaniladigan oraliq metall oksidi fotokatalizatorlariga ZnO [4], TiO₂ [5], WO₃ [6] va MoO₃ [7] lari kiradi. Geterogen katalizda oksidlanish jarayoni katalizatori faollashtirish va erkin radikallar hosil qilish uchun yorug'lik manbaidan foydalanish orqali erishiladi, ma'lum vaqt o'tgandan so'ng ular organik birikmalarni kamaytiradi [8,9]. Degradatsiya jarayoni tugagach, hosil bo'lgan mahsulot CO₂ va H₂O dan iborat bo'ladi. Fotokatalitik jarayonda oksidli yarim o'tkazgich gazsimon yoki suyuqlik muhitiga tushirilganda undagi taqiqlangan soha oraliq'iga teng yoki undan katta bo'lgan energiya bilan nurlangandagina faollashadi. Bunday hollarda yarimo'tkazgich yuzasida elektron-teshik juftlari va atrof muhit bilan keying kimyoviy reaksiyalar natijasida organik moddalarni parchalaydigan erkin radikallar hosil bo'ladi [10,11].

Yashil va barqaror qayta tikalanadigan resurslardan foydalangan holda tayyorlangan fotokatalizatorlar uchun metilen ko'kining ko'rinadigan yorug'lik ostida degradatsiyasi [12-13] adabiyotlarda o'rganilgan. Sensibillangan titan ham ko'rinadigan

yorug'lik bilan boshqariladigan fotokatalizni namoyon etgan [14]. Metall oksidlari ichida molibden (VI) oksidi ko'plab afzalliklarga ega bo'lganli uchun organik moddalarni parchalash uchun fotokatalitik materiallar, gaz sensorlari, plyonkalar tayyorlashda, katalizda, quyosh batareyalarida keng qo'llanilib kelinmoqda [15, 16].

Ushbu ishning asosiy maqsadi ko'rinadigan yorug'lik nurlari ostida oqava suv (to'qimachilik sanoati chiqindi suvi) va metilen ko'kining fotodegradatsiyasi uchun fotokatalitik faolligini, shuningdek MoO₃ ning fizik va kimyoviy xususiyatlarini o'rganishdir.

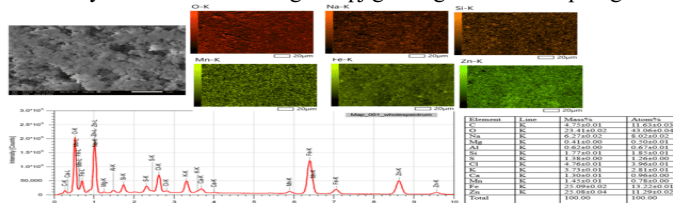
Tadqiqotning ob'ekti va usullari. Ishda kimyoviy toza bo'lgan metilen ko'ki (MC), MoO₃, bidistillangan suv, HCl kislota ishlatilgan. Boshlang'ich material sifatida Bekobod shahrida joylashgan "O'zbekiston metallurgiya kombinati" AJ da ajralib chiqqan metallurgiya chiqindilari, konvertor shlaklari kukunlar olindi. Ushbu shlak kukunlarining kimyoviy va minerologik tarkibi aniqlandi. Unga ko'ra shlak tarkibida Fe va Zn ni ichiga olgan chiqindilar yuqori kristallik darajasi bilan ajralib turadi va ZnFeO₄; ZnO, temir silikatlar FeSiO₃ va ferrioksiklorid (FeOCl) minerallari holda uchraydi (1-rasm). Shlak namunalari analitik tarozida (Sartorius Lab. Instruments GmbH Go KG37070 Geottingen Germany, max=220, d=0,1mg Entirs) o'lchab olinib, dastlab tegirmonda (Pulverezette, Fritsch GmbH, Germaniya) maydalandi. Tarozida tortib olingan shlak mufel pechida (SNOL, Lithuania, 2016) turli haroratlarda 400 °C va 800 °C gacha bo'lgan harorat oralig'ida 2 soat davomida 10 °C min⁻¹ isitish tezligida kuydirildi.



1-rasm. Shlakning XRD tasviri

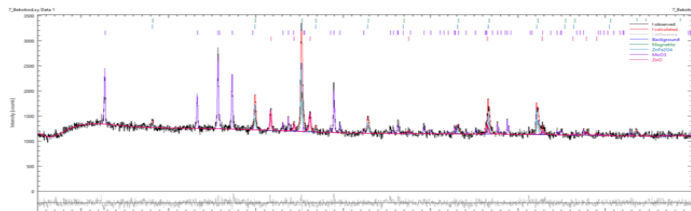
Ushbu fotokatalizatorlar kuydirish haroratiga qarab BO1 (400 °C), BO2 (500 °C), BO3 (600 °C), BO4 (700 °C) va BO5 (800 °C) deb belgilandi. Dastlabki shlak och jigarrangli kukunsimon modda bo'lib, mufel pechida kuydirilganda uning rangi to'qlashib bordi. Kuydirilgan na'munalar tegirmonda (Pulverezette, Fritsch GmbH, Germaniya) maydalandi. Termik ishlangan namunaning element analizi va mikrostrukturasi SEM-EDX usulida o'rganildi (2-rasm). EDX ma'lumotlaridan ko'rishimiz mumkimki, chiqindi tarkibida massa jihatdan 25% ga yaqin Fe va Zn atomlari borligi bunday chiqindilardan fotokatalitik materiall olish uchun istiqbolli ekanligini ko'rsatadi.

Termik qayta ishlangan namunadan fotokatalitik material olish uchun unga MoO₃ bilan ishlov berildi. Jarayon uchun zarur bo'lgan MoO₃ ni sintez qilish uchun analitik tarozida 20 gr (NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O tuzi o'lchandi va mufel pechida harorat 525 °C da termik ishlov berildi. Jarayon natijaida ammiak va suvning bug'lanib chiqib ketishi hisobiga molibden (VI) oksidi hosil bo'ldi. Hosil bo'lgan MoO₃ ning chinligini aniqlash uchun rentgenfazoviy tahlil (XRD) amalga oshirildi. MoO₃ quydagi panjara parametrlariga ega: a=10,53Å va c=14,876Å (JCPDS kartasi N-°21-0569) MoO₃ ning XRD spektrlarida MoO₃ ga xos tepaliklar kuzatildi. Olingan MoO₃ (MO) termik ishlov berilgan shlak (BO) bilan turli nisbatlarda (MO:BO=8:2, 6:4, 4:6, 2:8, 0:10) alohida-alohida aralashtirilib, 800 °C 5 soat kuydirildi. Namuna rangi to'q jigarrangdan och sariq rangli ko'rinishga o'tgan.



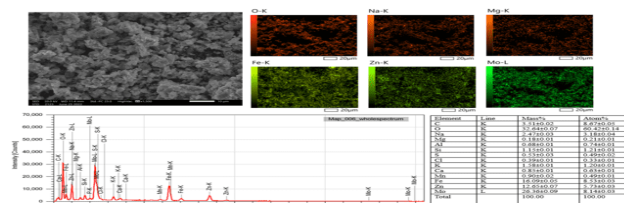
2-Rasm. Shlakning SEM tasviri va EDX ma'lumotlari

Olingan fotokatalitik materiallarning tuzilishi va tarkibi XRD va SEM-EDX usullarida o'rganildi. 3-rasmda shlak va MoO₃ bilan birgalikda XRD analiz qilinganda, uning tarkibida magnitit (33,2+-3,9), ZnFe₂O₄ (29,4+-3,6), MoO₃- (24,40+-0,56), ZnO (12,96+-0,56) asosiy faza sifatida belgilangan. SEM-EDX tahlili yordamida olingan kompozitning sirt morfologiyasi o'rganildi. MoO₃ ning nannozarrachalari bir xil olti burchakli tayoqchali tuzilishdan iborat. EDX ma'lumotlardan olingan fotokatalitik materialning dastlabki termik ishlov berilgan chiqindiga nisbatan sirt morfologiyasi, go'vakligi va element tarkibi o'zgarganligini ko'rish mumkin (4-rasm).



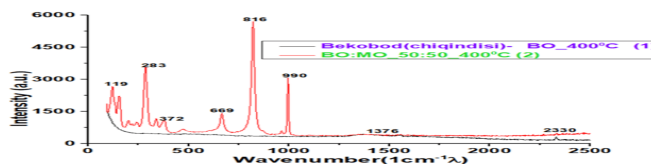
3-rasm. MO:BO (6:4) ning XRD tasviri

Olingan natijalar va ularning muhokamasi. Olingan kompozit materiallarning spektral xususiyatlari o'rganildi. Namunaning Raman-spektridan (MacroRam, HORIBA, Fransiya) Me-O bo'g'lar spektrning 300-800 cm⁻¹ sohada yotganligini ko'rish mumkin (5-rasm).



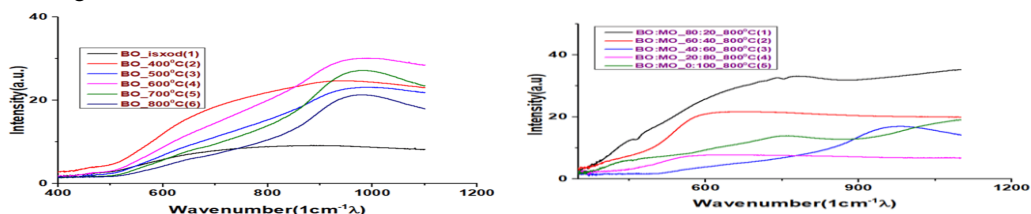
4-rasm. MO:BO kompozitning SEM tasviri va EDX ma'lumotlari

Ko'p fazali fotokatalizatorlarning ultrabinafsha va ko'rinadigan sohada diffuz qaytarilish spektrlari UV-3600 UV_{vis} (Shimadzu) spektrofotometrida o'lchandi. BO va BO:MO fotokatalizatorlarining UV_{vis} diffuz qaytarilish spektrlari mos ravishda 7-8 rasmlarda ko'rsatilgan. 6-rasmda BO1 (dastlabki na'muna) taxminan 849 nm da yutilish kuzatiladi. Kuydirish haroratining 500 °C, 600 °C, 700 °C va 800 °C ga ko'tarilishi mos ravishda BO2 uchun 924,42 nm, BO3 va BO5 - 961 nm da yutilish chizig'ini ko'rsatdi.



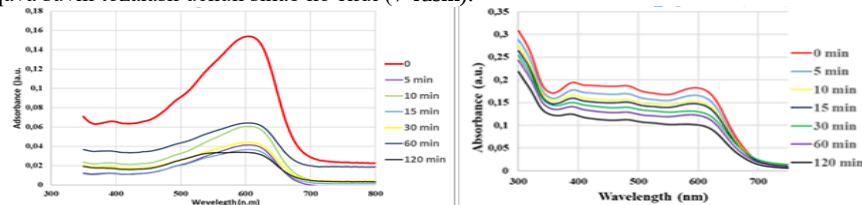
5-rasm. MO:BO 50:50 nisbatda olingan namunaning Raman spektri

Sintez qilingan fotokatalizatorlar ham xuddi shu sohada yutilish beradi, lekin ularning intensivligi yuqoridagi tartibda ortib borishi kuzatildi. Faqat BO6 uchun 977 nm sohada yangi yutilish chizig'i namoyon bo'ldi. BO fotokatalizatorlarida Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeOCl kabi ko'rinadigan yorug'likda faol kristal fazalar mavjudligi sababli, ular ko'rinadigan yorug'likni o'zlashtira olishdan dalolat beradi. BO fotokatalizatorlarining kukun rangi kuydirish haroratining 800 °C gacha ko'tarilishi bilan to'q qo'ng'ir rangdan och sariqqacha o'zgaradi.



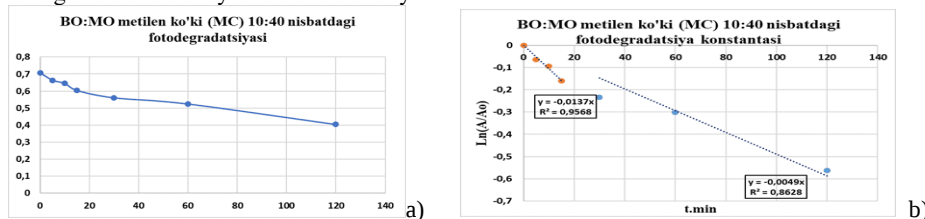
6-rasm. BO va BO:MO fotokatalizatorlarining UV_{vis} diffuz qaytarilish spektrlari

Turli xil nisbatda olingan BO-MO fotokatalizatorlarning UV_{vis} spektrida (harorat 800 °C) MoO₃ ning miqdori ortib borishi bilan yutilish chiziqlari to'liq uzunligi katta sohaga tomon siljiganligini kuzatish mumkin: MO:BO=8:2, 6:4, 4:6, 2:8, 0:10 mos ravishda 608,35; 792,37; 976,69; 986,66; 994,12 nm. MoO₃ asosida olingan fotokatalizatorlar metilen ko'ki (MC) model eritmasini parchalanishi va oqava suvni tozalash uchun sinab ko'rildi (7-rasm).

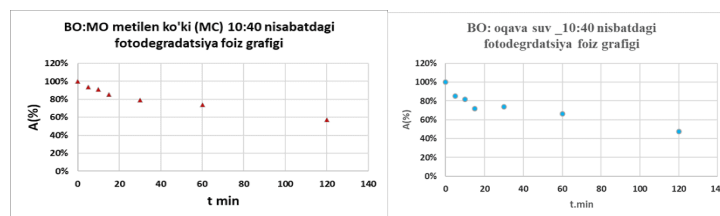


7-rasm. Vaqtga qarab BO:MO ning metilen ko'ki (MC) (a) va oqava suv (b) ga nisbatan yutilish spektrlarining UV_{vis} sohasida o'zgarishi

Jarayon UV nurlari ostida turli vaqtlar oralig'ida (0, 5, 15, 30, 60, 120 daqiqa) olib borildi. Qorog'ulikda MC va oqava suv degradatsiyasi yo'qligi aniqlandi. 7-rasmdan ko'rinadiki, BO:MO fotokatalizatori ta'sirida 30 daqiqadan so'ng metilen ko'ki (MC) eritmasining optik zichligi kuchli pasaygan. UB nurning 120 daqiqa ta'sir qilishi optik zichlikning kutilmagan o'sishiga olib keladi. Bu sorbent yuzasidan metilen ko'k (MC) molekularining desorbsiyasi bilan bog'liq. UB nurlanishida BO:MO ning metilen ko'ki va oqava suv tarkibidagi organik moddalarining parchalanishi bo'yicha olingan ma'lumotlar asosida kinetik ma'lumotlarni olindi (8-rasm). Hisoblashda geterofazali birinchi tartibli reaksiyalar uchun mos keluvchi Langmuir-Hinshelwood modeli ishlatilgan. BO:MO ta'sirida metilen ko'king rangsiz oraliq mahsulotlar hosil bo'lishi bilan fotodegradatsiya tez sodir bo'lishi kuzatildi. Hisoblangan tezlik konstantalari $k_1 = -0,0137 \text{ min}^{-1}$. Rangsiz mahsulotlarning keyingi parchalanishi esa nisbatan sekin sodir bo'ladi, fotodegradatsiya tezligi kamayadi $k_1 = 0,0049 \text{ min}^{-1}$. Shuningdek, fotodegradatsiya tezligining pasayishi metilen ko'ki molekularining fotokatalizator yuzasidan desorbsiyalanishi bilan izohlash mumkin.



8-rasm. BO:MO fotokatalizator ta'sirida metilen ko'ki uchun maksimal optik zichlikning vaqt o'tishi bilan o'zgarishi va Langmuir-Hinshelwood tezligi konstantasi



9-rasm. $\lambda_{\max} = 606 \text{ nm}$ da vaqt oralig'ida metilen ko'ki (a) va oqava suvning (b) fotodegradatsiyasi darajasining o'zgarishi

9-rasmdan ko'rinadiki, $\lambda_{\max} = 606 \text{ nm}$ to'liq uzunligida vaqt ortishi bilan metilen ko'ki va oqava suvning fotodegradatsiyasi darajasining ortib borganligini kuzatish mumkin. Ular mos ravishda 47 va 55% ni tashkil etadi. Jarayonning fotodegradatsiya holatini yanada oshirish uchun unga 0,01 M li H_2O_2 qo'shildi. Bunda dastlabki bosqichlarda olib borilgan na'munalar bilan taqqoslanganda fotodegradatsiya jarayoni 2 barobar yuqori ekanligi aniqlandi.

Xulosa. "O'zbekiston metallurgiya kombinati" AJ ga tegishli metallurgiya chiqindilarining kimyoviy va minerologik tarkibi aniqlandi. Unga ko'ra, shlak tarkibida Fe va Zn bo'lgan chiqindilar yuqori kristallik darajasi bilan ajralib turadi va ZnFeO_4 , KZnO_2 , temir silikatlar FeSiO_3 va ferrioksiklorid FeOCl minerallari holda uchraydi. Chiqindilarini turli haroratlarida (400-800 °C) issiqlik bilan ishlov berish, shuningdek MoO_3 qo'shilgan chiqindilar asosida yangi materiallar olindi. Ularning fizik va kimyoviy xossalari aniqlandi. Metilen ko'ki bo'yog'ining model eritmalarida fotoparchalanish kinetikasi o'rganildi. MoO_3 qo'shilgan chiqindi dastlabki chiqindiga qaraganda faolroq fotokatalizator ekanligi aniqlandi. Fotodegradatsiya jarayoni o'rganilganda nurlanishning 5, 10, 15, 30, 60 va 120 daqiqagacha ko'tarilishi bo'yoqni deyarli butunlay rangsizlanishiga olib keldi.

ADABIYOTLAR

- Pham H. D., Tekalgne M. A., Do H. H., Nguyen V. H., Vo D.V.N., Cheng C. K., Van Le Q. Emerging photocatalysts for air purification // *Materials Letters*. -2021. -V.288. -P.129355. doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129355
- Al-Nuaim M. A., Alwasiti A. A., Shnain Z. Y. The photocatalytic process in the treatment of polluted water // *Chemical papers*. -2023. -V.77. -N2. -P. 677-701. doi.org/10.1007/s11696-022-02468-7
- Pavel M., Anastasescu C., State R.N., Vasile A., Papa F., Balint I. Photocatalytic degradation of organic and inorganic pollutants to harmless end products: assessment of practical application potential for water and air cleaning// *Catalysts*. -2023. -V.13. -N.2. -P.380. doi.org/10.3390/catal13020380
- Bhatia S., Verma N. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles with optimization of defects // *Mater. Res. Bull.* -2017. -V.95. -P. 468–476. doi: 10.1016/j.materresbull.2017.08.019.
- Li H., Wang P., Yi X., Yu H. Edge-selectively amidated graphene for boosting H_2 -evolution activity of TiO_2 photocatalyst // *Appl. Catal. B Environ.* -2020. -V.264. -P.118504.
- Nandiyanto A.B.D., Zaen R., Oktiani R. Correlation between crystallite size and photocatalytic performance of micrometer-sized monoclinic WO_3 particles. // *Arab. J. Chem.* -2020. -N.13. -P. 1283–1296. doi: 10.1016/j.arabjc.2017.10.010.
- Peña-Bahamonde J., Wu C., Fanourakis S.K., Louie S.M., Bao J., Rodrigues D.F. Oxidation state of Mo affects dissolution and visible-light photocatalytic activity of MoO_3 nanostructures // *J. Catal.* -2020. -V. 381. -P.508–519. doi: 10.1016/j.jcat.2019.11.035.
- Mimouni R., Souissi A., Madouri A., Boubaker K., Amlouk M. High photocatalytic efficiency and stability of chromium-indium codoped ZnO thin films under sunlight irradiation for water purification development purposes // *Curr. Appl. Phys.* -2017. -N.17. -P. 1058–1065. doi: 10.1016/j.cap.2017.03.025.
- Ponce-Mosso M., Pérez-González M., García-Tinoco P.E., Crotte-Ledesma H., Morales-Luna M., Tomás S.A. Enhanced photocatalytic activity of amorphous MoO_3 thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering // *Catal. Today*. -2020. -V.349. -P.150–158. doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.065.
- Perović Klara, et al. Recent achievements in development of TiO_2 -based composite photocatalytic materials for solar driven water purification and water splitting // *Materials*. -2020. -V.13. -N6. -P. 1338. doi.org/10.3390/ma13061338
- Wang Z., Yang Z., Kadirova Z. C., Guo M., Fang R., He J., Ran J. Photothermal functional material and structure for photothermal catalytic CO_2 reduction: Recent advance, application and prospect // *Coordination Chemistry Reviews*. -2022. -V. 473. -P.214794.
- Das G.S., Shim J.P., Bhatnagar A., Tripathi K.M., Kim T. Biomass-derived carbon quantum dots for visible-light-induced photocatalysis and label-free detection of Fe(III) and ascorbic acid // *Sci. Rep.* -2019. -N9. -P. 15084. doi: 10.1038/s41598-019-49266-y.
- Li J., Zhang J., Fang L., Wang J., Shen M., Su, X Enhanced visible light photocatalytic properties of TiO_2 thin films on the textured multicrystalline silicon wafers // *Journal of Materials Chemistry A*. -2015. -V. 3. -N. 9. -P. 4903-4908.
- Gholamrezapor E., Eslami A. Sensitization of magnetic TiO_2 with copper(II) tetrahydroxylphenyl porphyrin for photodegradation of methylene blue by visible led light // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* -2019. -V.30. -P.4705–4715.
- Fernandes C.I., Capelli S.C., Vaz P.D., Nunes C.D. Highly selective and recyclable MoO_3 nanoparticles in epoxidation catalysis // *Appl. Catal. A Gen.* -2015. -V.504. -P.344–350. doi: 10.1016/j.apcata.2015.02.027.
- Hanmandlu C., Chen C.-Y., Boopathi K.M., Lin H.-W., Lai C.-S., Chu C.-W. Bifacial perovskite solar cells featuring semitransparent electrodes // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. -2017. -N.9. -P. 32635–32642. doi: 10.1021/acsami.7b06607.