

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

Бердак номидаги
ҚОРАҚАЛПОҚ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

Физикавий ва коллоид кимё кафедраси

Нуруллаева Махигуль.

5440400 – кимё таълим йўналиши бўйича бакалавр даражасини олиш учун

**“Бентонитларни модификациялаш ва уларнинг
адсорбциясини ўрганиш. ”**

мавзусидаги

БИТИРУВ МАЛАКАВИЙ ИШИ

Илмий рахбар:
Физикавий ва коллоид кимё
кафедраси доц. к.ф.н.

М. Ш. Джумамуратова

Физикавий ва коллоид кимё
кафедра мудири к.ф.н.

А. Ж. Пирниязов

МУНДАРИЖА

Кириш	3
I. Адабиётлар шархи.	5
1.1 Бентонитлар ҳақида тушунча, таркиби, адсорбция хоссалари ва қўлланиши.	
1.2. Бентонит гилмоясининг структураси, ғоваклиги ва модификациялаш услублари.	
1.3. Adsorbentlar va ularning xarakteristikasi	8
	17
II. Экспериментал қисми	
II.1.	21
II.2.	23
I.....	31
III.Тажриба натижаларини тушунтириш.....	36
IV.Хулоса	39
V.Фойдаланилган адабиётлар	40

Кириш.

Мавзунинг актуаллиги.

Ўзбекистонимизнинг саноатининг ривожланиши турли соҳаларида табиий минерал сорбентларга булган талабнинг мунтазам ортиб бориши, табиий минерал сорбентлар физик-кимевий хоссаларининг геология, минералогия, технология каби фанларда урганишнинг ривожланиши бевосита боғлиқ [1].

Натижада Ўзбекистонда катта қувватларга эга булган минералларнинг хом аше захиралари вужудга келди. Минерал конларни технологик жиҳатдан баҳолаш, коллоид-кимевий хоссалари тадқиқ этиш, саноатнинг турли тармоқларида фойдаланиш йулларини белгилайди. Таббий минераллардан мақсадли фойдаланиш, куп жиҳаттан уларнинг коллоид-кимевий табиати, яъни сирт хоссалари билан алоқадордир [2].

Муҳокама қилинган адабиётлар тахлили шуни кўрсатадики, монтмориллонит гилмояларини модификациялаш орқали самарадор адсорбентлар олиш ва уларнинг адсорбцион хоссаларини тадқиқ қилиш ўз долзарблигини саклаб қолмоқда.

Гилмояларни турли усуллар билан модификациялаш ва уларнинг адсорбциялаш хоссаларини ўрганишга бағишланган илмий изланишлар хажми катталигига қарамай микроғовакли адсорбентлар олиш долзарблигича қолмоқда, шунинг учун модификацияланган адсорбентларни адсорбциялаш хоссаларини, ғовакликлар хажмини ва уларда бирикмалар адсорбцияси мувозанатини урганиш назарий хам амалий аҳамиятга эга. Сувда эрувчан полимерларнинг флокулянт ва коагулловчи сифатида, тупроқ структурасини яхшилашда ва унумдорликни оширишда, кўчма қум ҳаракатини тўхтатишда, тиббиётда дори моддаларга ҳар хил тўлдиргичлар сифатида ишлатиш, оқава сувларни тозалашда, рангли металлларни бошқа жинслардан ажратишда кенг қўлланилмоқда.

Шу муносабат билан бентонитларни сувда эрувчан полимерлар билан модификациялашнинг коллоид кимевий асослари яратилиб бормоқда.

Мавзунинг мақсади:

◆ Табiiй минераллардан адсорбент сифатида мақсадли фойдаланишда сувда эрувчан полимерлар билан активлаш орқали самарадор адсорбентлар олиш ва уларнинг адсорбцион хоссаларини ?рганиш.

◆ Сувда эрувчан поливинилпиридиннинг коллоид –қимевий активлигин солиштириш мақсадида қарама – қарши ион сифатида ҳар ҳил узунликдаги углеводород радикалига эга карбон кислоталар билан синтезлаш.

◆ Буларнинг асосида бентонит билан молекулалараро таъсирлашиш натижасида, конформацион параметрларни аниқлаш, молекуляр массаларни ҳисоблаш ва эритмаларда структураларнинг пайдо бўлиши аниқлаш,

ывалКоллоид–қимевий хоссалари эса бир қанча факторларга – полимер концентрациясига,муҳитнинг катталигига, электролитарнинг хоссаларига, эритмадаги конформацион структурасига ,макромолекуланинг ионланиш даражасига ва уларни олиш услубларига боғлиқ эканлиги маълум [2].

Ишнинг ҳажми ва тузилиши.

Битирув малакавий иши кириш, адабиётлар шарҳи, эксперименталь қисми, олинган натижаларни тасдиқлаш қисми, ҳулоса, фойдаланган адабиётлар руйхатидан иборат. ----- – варақдан, 5 та жадвалдан , 5 та расмдан ташкил топган.

1 Боб. Адабиётлар шархи.

1.1 Bentonitlar ҳақида тушунча, таркиби, адсорбция хоссалари ва қулланиши.

Саноатнинг турли соҳаларида табиий минерал сорбентларга булган талабнинг мунтазам ортиб бориши, табиий минерал сорбентлар физик-кимевий хоссаларининг геология, минералогия, технология каби фанларда урганишнинг ривожланиши бевосита боғлиқ.

Натижада Ўзбекистонда катта қувватларга эга булган минералларнинг хомаше захиралари вужудга келди. Минерал конларни технологик жиҳатдан баҳолаш, коллоид-кимевий хоссалари тадқиқ этиш, саноатнинг турли тармоқларида фойдаланиш йулларини белгилайди. Табиий минераллардан мақсадли фойдаланиш, куп жиҳаттан уларнинг коллоид-кимевий табиати, яъни сирт хоссалари билан алоқадордир. Минералларнинг сирт хоссаси тушунчаси, геометрик тузилиши, кристаллокимевий структураси, актив марказларнинг миқдори, табиати, функционал гуруҳлар концентрацияси, ион алмашинув сиғими кабиларни уз ичига олади. Минерал сорбентларнинг юза хоссаларини тулиқ тадқиқ қилмасдан туриб, хоссалари ва қуллаш соҳалари туғрисида фикр юритиб булмайди. Минерал сорбентларнинг сирт хоссаларини адсорбция ва адсорбция механизимлари орқали урганиш мумкин.

Табиий минерал сорбентларни 3 та катта гуруҳларга: кремнеземли, цеолит сақловчи ва алюмосиликатларга булиш мумкин, кремнеземли гуруҳига: опока, диатомит, трепел ва бошқа кремнезем турувчи минераллар киради. Цеолит типигаги минераллар киме санотида ахамиятли булиб, уларга: фожазит, клиноптилолит, натролит, эринит, морденит, гейландит киради. Алюмосиликатлар (бентонит, монтмориллонит, каолин, палигорскит) табиатда кенг тарқалган булиб, ер қобиғининг $\frac{3}{4}$ қисмини ташкил этади, тупроқ ҳам мураккаб бир қанча алюмосиликат минераллар мажмуасидан иборат.

Саноат аҳамиятига эга булган бентонит конлари Шимолий Кавказ, Урта Осиё, Украина, Қозоғистон, Белоруссия, Сибир ва бошқа жойларда куплаб мавжуд. Жаҳонда биринчи бентонит қаватли тузилиш, сувда кучли букувчанг яшил- сариқ нозик дисперсли гилмоя Вайоминг (АҚШ) штатида топилган. Монтана ва Дикоталар фанга биринчи булиб “Бентонит” атамасини олиб кирдилар [3].

Вайоминг бентонити ишқорий натрийли, букувчанг, нозик дисперсли; бентонитлар учун эталон ҳисобланади. Ҳозирги кунга келиб, Америка Қушма Штатларида 25 га яқин фирмалар 40 дан ортиқ турдаги активланган, турли марказдаги бентонит маҳсулотларини кукун, паста (маз), гранула, таблетка ва бошқа шаклларда тайёрлаб саноатнинг турли соҳаларида қўллаш учун экспорт қиладилар [4,5].

Табиатда турли бентонитлар учрайди, улар бир-биридан нафақат кимёвий-минералогик таркиби балки физик-кимёвий хоссалари ва ташқи қўрилиши билан ҳам фарқ қиладилар.

Улар кук, сариқ, кукимтир, қорамтир, пушти, яшил, оқ, қаймоқ ранг ва бошқа қўрилишларда учрайди. Оқ рангдаги бентонитлар камдан-кам ҳолларда учрайди, улар бошқа турдаги бентонитлардан ранг берувчи металл оксидлари, тузларини узида кам сақлайди, ион алмашинув катионлари асосан ишқорий металл ионларидан иборат булиб, ион алмашилиш хусусияти юқори ҳисобланади [6] . Табиий бентонит гилмояларининг кимёвий таркиби топилган конларига қараб турли-туман, гилмоялар бошқа турдаги минерал маъданлар (каолинт гидрокслюда) ва номинерал маданлар (гипс, калцит, пирит, магнетит, биотит, дала шпати) сувда эрувчанг ва эримайдиган ишқорий ва ишқорий ер металлларининг оксидлари, тузлари, баъзан органик

ва бошқа жинслар билан аралаш ҳолда булади. Баъзан бу қушимчаларнинг фоиз миқдори бентонит сифатиға катта таъсир курсатади.

Бентонитларнинг муҳим хусусиятлари минералларнинг кристалл панжара тузилиши ва кимёвий таркиби билан боғлиқ.

Масалан:

Монтмориллонит – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Сапонит - $\text{Al}_2\text{O}_3 [\text{MgO}] \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Нонтронит - $\text{Al}_2\text{O}_3 [\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Минераллар қаватларида жойлашган сув миқдори 4-8 молекула оралиғида бўлиб, улар минерал қаватларида жойлашган ионлар билан гидратланган ҳолда булади, аксарият ҳолларда бентонит таркибида куп миқдорда монтмориллонит минералидан иборатлиги хоссаларини тулик белгилаганлиги учун бу гилмояларни монтмориллонитлар деб аталади.

Монтмориллонитларнинг адсорбент сифатидаги хусусиятлари юқори сирт юзасига, ғовакларнинг хажми ва улчамига боғлиқ булади.

Сорбентларнинг адсорбция – структура белгиларига қараб М.М.Дубинин [7] уларни 4 гуруҳга булади:

1. Ғоваксиз
2. Макроғовокли
3. Мезоғовакли
4. Микроғовакли

Бентонитларнинг хоссаларидан: ион алмашинувчи курсаткичлари (монтмориллонит минералининг ион алмашинув сиғими 60 мг.экв дан 100 мг.экв/100 оралиғида булади).

Бентонит гилмояси ва у асосда олинган маҳсулотлар халқ хужалигининг турли тармоқларида кенг қулланилмоқда:

- Бурғулаш ишларида табиий бентонит ёки дастлабки ишлов берилган намуналари. Бунда, гилмоя сувли суспензиясига коллоид қушимчалар қушилади, енгил (зичлиги кичик) бурғулаш эритмалари тайёрланади;

- Қурулишда керамзит типдаги ғовакли материаллар олиш, темир-бетон материалларига енгил қушимча, гидроизоляцияловчи материаллар сифатида (асосан паст сифати бентонитлар);
- Нефт ва газни қайта ишлаш саноатида, нефт мойлар (трансформатор, сурков) ини тозалашда (регенрация) адсорбент сифатида ва бошқа нефт дистиллатларини тозалашда;
- Вино саноатида, протеинларни камайтириш, темир, рух, мис бирикмаларидан тозалашда, тиниклаштиришда;
- Ёғ-мой саноатида тозаловчи-оқартирувчи селектив адсорбент сифатида (пахта, кунгабоқар, кунжут, масхар мойларини тозаловчи);
- Фармацевтикада инсон ва ҳайвонлар организмдаги турли захарли токсинларни ва газларни ютувчи адсорбент сифатида;
- Қишлоқ хужалигида комбикорм ҳайвонларга поливитаминлар сифатида, организмда тупланган газлардан холи қилишда ва ҳоказода қулланилади [8].

Навбахор бентонит гилмояси А.У.Мизаев ва Х. Чинниқуловлар томанидан 1998 йилда Навоий вилоятининг Навбахор туманида очилган [9]. Улар томанидан бентонит гилмоятининг термик, кислотали ва бошқа усулларда активлангани, термик фоаллашда 300°C ҳароратгача бентонитларнинг адсорбция қобилияти ошиб, ундан юқори ҳароратгача бентонитларнинг адсорбция қобилияти ошиб, ундан юқори ҳароратларда адсорбентнинг адсорбциялаш хусусиятларининг камайиши курсатилган.

Муаллифлар Навбахор бентонитини адсорбент сифатида пахта мойининг кислота сони 0.58 мг КОН ва ранги 200 қизил ранг бирлигига эга булган мойларни тозалашда қуллаб гилмоянинг юқори адсорбция хоссасига эга эканлигини тажрибада аниқладилар.

Навбахор бентонити тайёрланган навбахтит (Ўзбекистон) ва смектит (Франция) гилмояларининг дори формалари сув буғи адсорбцияси урганиш натижалари [10] бир-бирига яқин эканлиги курсатилган. Препаратларнинг дориворлик хусусиятлари уларнинг асосан ғовакли даражаси билан боғлиқ.

1.2. Бентонит гилмоясининг структураси, ғоваклиги ва модификациялаш услублари.

Табиий минерал адсорбентлар асосан полиминерал ва аксарият полидисперсли булиб, турли ғоваклик ва актив марказларга эга. Фаолланмаган адсорбентларда ғоваклар ва актив марказлар минераллардаги турли қушимчалар билан уралган ҳолда боладилар [11]. Турли усуллар ёрдамида бентонитларнинг адсорбция хоссалари оширилиб, ишлаб чиқаришнинг турли соҳаларида кенг қулланилади. Гил минералларидан монтмориллонит, каолинт, палигорскит ва вермикулитлар кенг фойдаланиладиган минераллар булиб, уларнинг тузилиши асосан қабатли кристалокимёвий типдаги силикатлар, кремнокислородли тетраэдр ва алюмокислородли – гидроксил октаэдр каркаслардан иборат..

Монтмориллонит кристалл структураси 2:1 типдаги икки кремникислородли тетраэдр ва битта алюмокислород-гидроксилли октаэдр қабатли каркасдан ташкил топган [12].

Кенгаювчи кристалл структурага эга (монтмориллонит, вермикулит) минералларда қутибли моддалар адсорбция механизмларининг курсатишича, бу минералларда адсорбция гидратация (солватация) жараёни билан боради. Бу минераллардаги алмашинувчи катионларнинг улчами, заряди, координацион сони билан бевасита боғлиқ [13].

Монтмориллонит ва вермикулитда сув адсорбция жараёнларида $M [H_2O]$ турдаги аквакомплекслар ҳосил булади.

Бу ерда, M - алмашинувчи катионлар, монтмориллонит ва вермикулит структураси қабатлари орасидаги аквакомплексларни ишда батафсил урганилган [14].

Монтмориллонит минерали $70-100^{\circ}C$, вермикулит $130-140^{\circ}C$ ҳароратларда қиздирилганда, алмашинувчи катионлар билан бевосита боғланмаган сув молекулалари дегидратланадилар. Гил минералларини $200-250^{\circ}C$ гача қиздирилганда минералдаги қаватлараро масофа $15-15 \text{ \AA}$ дан $10.3-9.6 \text{ \AA}$ гача камаяди. Минерал юзасидаги OH – гуруҳлар $500^{\circ}C$ ҳароратдан бошлаб

чиқиб кетиши, регидрация жараёни юз беради, минералларда дегидроксидланиш жараёни 800°C ҳароратларда тугайди. Бу ҳароратларда кристалл структураси бир хил юулган монтмориллонит ва вермикулитлар уз тузилишини сақлаб қолдилар. Дегидрация ва дегидроксидланиш жараёнлари гилмоя минералларининг қабатлар оралиғида жойлашган алмашинувчи катионлар табиати билан боғлиқ [15].

Аксарият ҳолларда табиий сорбентларининг адсорбцион активлиги паст бўлиб, уларни турли усуллар ёрдамида фаоллаштирилади ёки модификацияланади.

Модификациялаш (юмшоқ ва қаттиқ) – бу минерал кристалл структурасини сақлаган ҳолда сирт хоссаларини узгартиришдир.

Модификациялашда минералнинг сирт хоссалари билан бирга ғоваклиларнинг узгариши ҳам ахамиятлидир, модификациялашнинг юмшоқ усулларида минерал қабатлар орасида жойлашган алмашинувчи ионлар турли: органик, ноорганик, силикоорганик, сирт актив моддалар билан алмаштирлади.

Модификациялашнинг қаттиқ усулида гил минераллари кучли ноорганик кислоталар билан ишлов берилади (кислотали активлаш). 1943 йилда Смит, монтмориллонит минерали таркибидаги алмашинувчи ноорганик катионлар, органик асослар ва уларнинг тузлари билан ион алмашинуви реакцияси натижасида модификацияланиши мумкинлигини курсатади [16].

Модификаторлар сифатида асосан кичик ва юқори молекуляр тузилишли сирт фаол моддалар, алкиламмоний ва алкидиаммоний асосларининг тузлари ишлатилади. Қаватли ва қаватли-лентасимон тузилган минералларга сирт фаол моддалар ва туртламчи аммоний органик тузларнинг тасъирлашуви минерал тузилиши, юзаси ва ғовакликлар узгаришига олиб келиши аниқланган [17].

Монтмориллонит қаватларига органик катионлар, молекуляр ёки ион алмашиниш механизими билан адсорбцияланадилар. Ион алмашиниш эквивалент миқдорда, кичик органик катионлар учун (агар радикалдаги

углерод атомлари 8 дан кичик булса), углерод атомлари катта органик катионлар юқори эквивалент молекуляр адсорбция содир болади [18].

Бунинг натижасида қабатлар орасида каналли ғовакликлар ҳосил бўлиб, улар инерт газлар, парафин ва ароматик углеводородларни хроматографик ажратиш, бир-бирига яқин изомерларни (масалан, ксилоллар) ажиратиб олишда қулланилади [19].

Модификацияловчи узун занжирли органик катионлар қабатли алюмосиликатларнинг ички юзасини тулиқ эгаллайди. Натижада инерт газлар ва сув молекулалар минералларнинг асосан ташқи юзасига адсорбцияланадилар [20].

Органогилмояларнинг хоссалари, монтмориллонит қабатлар орасидаги алмашиниувчи органик ва ноорганик катионларнинг минерал қаватлар орасида қандай жойлашишига ҳам боғлиқ [21]. Асосий омиллардан: минерал кристалл структурасида катионларнинг жойлашиши, органик ва ноорганик катионларнинг тури, катионларнинг нисбати, алмашинуви комплексларнинг ҳосил бўлишлари боғлиқ булади.

Бензол адсорбция изотермлари микроғовакли адсорбент-адсорбат турига характерлидир. Углерод занжири катта катионли органоментмориллонитларда бензол адсорбциясида букиш кузатилади [23].

Органоментмориллонитлар ичида кичик улчамга эга алкиламмоний катионлардан тетраметиламмонийли гилмояларга адабиётларда алоҳида аҳамият берилган [22].

Табиий гилмоя ва тетраметиламмоний катиони билан модификацияланган монтмориллонитларда бензол адсорбцияси натижаларининг курсатишича модификаторлар солиштирма юзани $20-30 \text{ м}^2/\text{г}$ дан $180-210 \text{ м}^2/\text{г}$ гача ошириши аниқланган. Иккинчидан, тетраметиламмоний катионларининг монтмориллонит қабатлар орасига киритилиши, минералларда гидрофоблик хоссаларининг ортишига олиб келган. Бундай гидрофоб адсорбентларда танловчанлик хусусиятлари юқори бўлиб, сувли эритмалардан бензол

молекулалари ҳамда бошқа органик моддаларни яхши адсорбциялаши кўрсатилган [23,24].

Твардовский А.И., Фомкиним А.А. ва ҳамкасиблари цетилпиридинли монтмориллонитлар сув, бензол ва н-гексан буғлари адсорбциясини дилатометр усли билан ўрганиб, бу жараёнда адсорбция деформацияланиш билан боришини ўрганганлар [25].

Адабиётларда [26], Ўзбекистоннинг 9 та турли минтақаларидан олинган бентонит тупроқларининг ҳайвонлар ошқозон ичак трактидан моделланган шароитларда госсиполнинг бентонитларга адсорбцияланиши ўрганилган. Тадқиқот натижасида Товоқсой ва Дехқонобод бентонит гилмоялари госсиполга нисбатан адсорбциялаш хусусияти юқори эканлиги аниқланган.

монтмориллонитда н-гексан адсорбция дифференциаль изостерик иссиқлиги ва энтропиясининг ўзгариши экстремал характерга эга бўлиш сабаблари ёрдамида.

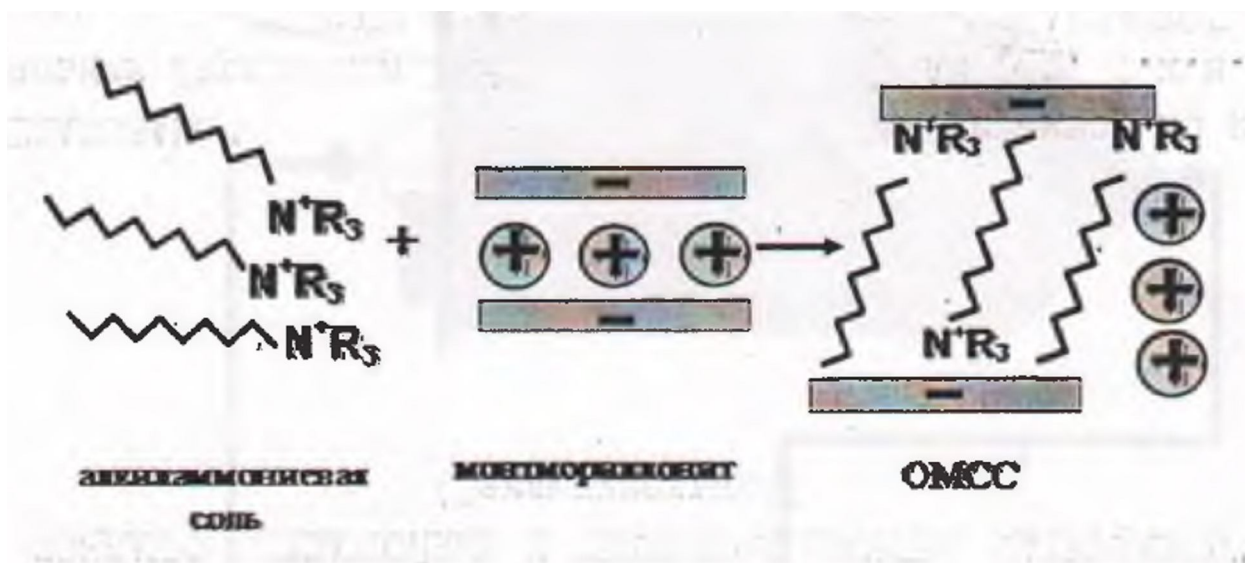
Аввалда [27], модификацияланган монтмориллонит гилмоясидаги алмашинувчи Na^+ - ионлари олти $[\text{Al}_6\text{O}_4(\text{OH})_{12}]^{6+}$ ва етти- $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ зарядли полигидроксиалюминий ионларига 71 ва 80 фойзгача алмаштириб қатлам оралиғи (Δd_{001}) 1.83 нмга тенг бўлган сорбентлар олинган. Бу сорбентларда бензол буғлари адсорбцияси адсорбентларнинг адсорбциялаш қобилияти минерал қатламлари оралиғи ўзгаришига мувофиқ ўзгариши кўрсатилган. Кейинги вақтларда [31] маҳаллий минерал гилмояларни (бентонит, каолин, полигорсткит) 2000-3000 МГц тўлқин оралиғида ўта юқори частотали (ЎҲЧ) нурланиш ёрдамида фаоллаштирилган гил адсорбентлари олиш устида кенг кўламда ишлар олиб борилмоқда. Микротўлқинли нурланиш ёрдамида фаоллаштирилган гилмояларда уларнинг гидрат қаватларида сув молекулалари ажиралиб яқишга кўра актив марказлари ва мезо ғовакликлари ортиши аниқланган, бу эса ўз навбатида ўсимлик ёғларини тозалаш жараёнида, ёғни оқлаш даражасининг ортишига олиб келиши кўрсатилган. Пахта ёғини госсипол ва унинг ҳосилаларидан тозалашда бентонитлар, хусусан Навбахор бентонити

самарали адсорбент эканлиги кўрсатилган. Ўсимлик мойларини селектив тозалаш ЎЮЧ –нурланиш ёрдамида фаоллаштирилган гил адсорбентларини олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Гил минералларини активлашнинг комбинациялашган бир вақтининг ўзида кислотали (сульфат кислотанинг сувли 15% эритмаси) ва ЎЮЧ микротўлқинли нурланишларидан фойдаланиб, маҳаллий адсорбентлар (монтмориллонит, каолин) ёрдамида ўсимлик ёғларини тозалаш учун самарали адсорбент композициялари яратилиб уларнинг адсорбция хоссалари тадқиқ қилинган [28].

Нефт мойлари техника соҳасининг турли тармоқларида кенг қўлланилади. Техникадаги асбоб-ускуналарнинг муддатли ва ишончли хизмат қилиши нефт мойларининг сифатига ҳам боғлиқдир. Тадқиқотларда [29] ишлатилган нефт трансформатор мойларини Навбахор бентонитидан фойдаланган ҳолда регенерациялаш самарали натижаларга олиб келиши кўрсатилган.

Органогилмояларнинг адсорбция хоссалари, алмашинувчи натрий катионларининг ўрнини эгаллаган органик ва ноорганик катионларнинг қабатли алюмосиликатларнинг қаватлар орасида тартибли жойлашувига ҳам боғлиқдир. [34]



1.. Расм. Монтмориллонит қаватларига алкиламмоний катионларининг жойлашуви.

Қаватли алюмосиликатларда узун занжирли органик ва алмашинмай қолган ноорганик катионларнинг жайлашиш тартиби нисбатлари ва бир-бирига таъсири адабиётларда кам ўрганилган. Бундай сорбентлар углеводород молекулалари ва турли (инерт газлар) газларни бемалол ютадилар.

Монтмориллонит каватлари орасидаги ғовакликлар ўлчамлари селектив сорбент сифатида мўлжалланган моддалар адсорбцияланиши, модификацияловчи катионлар табиати, улчами ва каватлар орасида жойлашувига боглик- Кейинги йиллардаги адабиётларда, монтмориллонит ва вермикулитларни йирик органик катионлар билан модификациялаш ва уларнинг структура адсорбция хоссаларини урганиш ишлари олиб борилмокда [30].

Шуни алохида таъкидлаш жоизки, кичик органик катионлар билан модификациялаш монтмориллонит структурасида микроговакликларни юзага келтиради. Микроговакли цеолит структурасига ухшаш адсорбентларни газларни тозалаш (цеолит урнида) ва бошка мақсадларда фойдаланиш мумкин.

Кац Б.М. ва ҳамкасбларининг курсатишича, органик алмашинган монтмориллонитлар кислотали ва асос табиатига эга бўлган газлар учун яхши ютувчилар хисобланади. Шу билан бирга бензопиридин ва

хлорфеноллар билан зарарланган сувларни тозалашда, метилпиридин ва полигидроксикальций билан модификацияланган ‘ монтмориллонит гилмояларини кулланилган [31].

1.3.Модификацияланган адсорбентлар хоссалари.

Adsorbent eng muhim xossalaridan biri ularning g`ovakligi hisoblanadi. G`ovaklarning hajmini o`lchash uchun paromer deyiladigan maxsus asbob qo`llaniladi. G`ovak adsorbentlarning solishtirma sirti katta bo`ladi.

Eritmalarda sodir bo`ladigan reaksiyalar natijasida cho`kma holida ajralib chiqadigan (masalan, $BaSO_4$) yoki qattiq jismlarni maydalab tayyorlanadigan nog`ovak adsorbentlarning solishtirma sirtlari kichik bo`ladi ($1-10 \text{ m}^2/\text{g}$); ular kam ishlatiladi. Ko`proq ishlatiladigan nog`ovak adsorbentlar jumlasiga organik va kremniy organik moddalarning chala yonish mahsulotlari (qora qurum, oq qurum) shuningdek, kremniy galogenidlari ($SiCl_4$, SiF_4) ning suv bug`i bilan gidrolizlanish mahsulotlari (aerosillar) kiradi. Bu adsorbentlarning solishtirma sirtlari $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ga yetadi [32].

G`ovak adsorbentlar odatda kukun holida ishlatilmasdan, mustahkam granula yoki tabletka shaklida ishlatiladi. 1-jadvalda nog`ovak va g`ovak adsorbentlarning ba`zi xarakteristikalarini keltirilgan.

1-jadval

Adsorbent xili	$S_{\text{sol}}, \text{m}^2/\text{g}$	Dispersligi va strukturalari	Vakillari
Nog`ovak	1-10	Dag`al dispers mikrog`ovak strukturalari	Oksidlar, tuzlar
Adsorbentlar	100	Yuqori dispers mikrog`ovak strukturalari	Grafitlangan qurum, oq qurum, aerosil*

G`ovak adsorbentlar	100-1000	Korpuskulyar, po`rsildoq va kristallik strukturalar	Silikagel, alyumogel, aktivlangan ko`mir, g`ovak shixta, seolitlar
------------------------	----------	---	--

*Aerosil – SiCl_4 va SiF_4 ning suv bug`i ishtirokida gidrolizlanishi natijasida hosil bo`lgan kukun modda.

Табиий минерал сорбентлардан монтмориллонитларни турлича фаоллаштириб, фаолланган гил минералларининг адсорбцияси ва термодинамик хоссаларини урганиш буйича салмокли тадқиқот ишлари олиб борилган. Гил минералларидан вермикулит (Қорақалпоғистон), полигорскит (Жанубий Фарғона) ва монтмориллонит (Жанубий Қозоғистон) гилмояларида ҳамда уларнинг термик ва олтингугурт кислотаси билан активланган намуналарида пиридин ва бутиламин буғлари адсорбция изотермалари олинган. Хар хил шароитда дегидратланган адсорбентларда кенг температура (240-340K) ва турли тўйинганлик даражаларида олинган изостералари асосида адсорбция иссиликлар узгариши аниқланган [33].

Монтмориллонит гилмоясини 773 K дан юкори бўлмаган хароратларда қиздирилганда унинг н-бутиламин буғига кўра солиштирма юзаси ва ғовакликлар хажми кўпда ўзгармаслиги, дегидроксиланганда бу курсаткичлар камайиши кўрсатилган. Табиий ва фаолланган гил адсорбентларда ўлчанган пиридин ва н-бутиламин буғлари адсорбция изотермалари асосида уларнинг структура-сорбция ва кислоталик курсаткичлари аниқланган[34].

Қутбли ва қутбсиз тузилишга эга моддаларнинг адсорбция энергетикаси. адсорбент-адсорбат таъсирланиш омиллари нафакат монтмориллонит гилмоясида, балки цеолитлар: мусковит, иллит, NaLSX ва LiLSX кабиларда сув, карбонат ангирид молекулаларининг адсорбцияланиш изотермаси ва адсорбция энергетикаси урганилган.

Тадқиқ этилган системаларда адсорбцияланишнинг молекуляр механизмлари урганилган [35]

Монтмориллонит минералида органик асос бугларининг ютилиш миқдорига қўра уларнинг юзасидаги кислоталик марказлар концентрациялари аникланади[36].

Органик асос молекулалари минералнинг кучли кислота марказларида мустаҳкам боғланади. Юқори ҳароратда боғланиб қолган пиридин монтмориллонит юзасини модификациялайди. Адабиётларда бу йўл билан модификацияланган адсорбентларнинг сорбциялаш хоссалари урганилган. Гилмояда пиридин бугларини хемосорбциялаб модификацияланган органогиломояда бензол бўғи адсорбцияси ўрганилган. Монтмориллонитнинг Льюис марказларида пиридин координацион боғ ҳосил қилса, Бренстед марказларида пиридиний PyH^+ га айланиши мумкин. Модификацияланган адсорбентларда бензол бўғи адсорбцияси нисбатан кичик ва ўрта босимларда соф монтмориллонитда олинган миқдорига нисбатан 4-5 маротаба юқори бўлган. Адсорбентлар туйинган ҳолатларида бензол адсорбцияси миқдори соф монтмориллонит учун олинган миқдоридан 2 маротаба ортиқ бўлган [37].

Бензол бугининг модификациялайган турли монтмориллонитларда адсорбцияси [38] атрофлича урганилган. Азкамароқ бентонити асосида изомер органик катионлар орто ва мета фенилендиаммонийли органиксорбентларда турли ҳароратларда вакуумланган намуналар учун бензол адсорбциясига қўра бентонитларнинг сорбциялаш курсаткичлари аниқданган. Адсорбцияни урганишдан аввал органогиломоялар 293, 393, 423, ва 493 К ҳароратларда термик активланган. Эътиборли томоний шундакй, ҳамма термик ишлов берилган намуналарда бензол буғи адсорбцияси изотермаларида гистерезис халкалари P/P_s х 0.2-0.3 оралигида сиқилиши қўзатилган.

Десорбцияда босим P/P_s х, 0;2-0.3 да гистерезис халкаларининг сиқилишини адсорбция жараёнида адсорбентлар туйинганлик ҳолатида орто

фенилендиаммонийли бентонитда капилляр конденсацияланиш юз бериши туфайли тиксотропия структураси хосил булиши аникланган.

Орто ва мета -фенилендиаммоний катионлари бентонитдаги натрий ионларига алмашинувида органик катионлардаги NH_2 –гурухлар монтмориллонит минералининг кислород юзаси билан - $\text{NH} \dots \text{O}^{2-}$ турдаги водород боғ хосил қилиши, модификациялаш организилмиоянинг умумий хажмининг 70 %ти тирқишсимон микроғовакларда, сорбцияланишига тўғри келиши кўрсатилган.

Аввалда [39] бентонит гилмоясини олти зарядли гидроксизлюминий катионлари билан модификациялаб микроғовали адсорбент хосил қилинган. Бундай микроғовакли адсорбент 600 К дан юкори булмаган хароратларда термик барқарордир, 773 К дан юкори хароратларда термик ишлов берилганда монтмориллонит таркибидаги олти зарядли полигидроксизлюминий катионлари алюминий кластер холига ўтиб маълум ғовакликларни бекитиши туфайли адсорбция микдори камайиши кўзатилди. Адсорбция 0.4 моль/кг бўлганда н-гексан молекулаларининг 65-70%ти сорбцияланади, адсорбция 0.25-0.4 моль/кг оралиғида изостерик иссиқлиги 56 дан 61 кЖ/молгача юкорилаганлиги кузатилган.

Дегидратацияланган Со- монтмориллонит гилмояси паст нисбий босимларда этилендиамин молкулаларини На-монтмориллонитга нисбатан кўпроқ адсорбциялар экан. Минералларни дастлабки, қиздириши температурасида 423 К дан 773 К гача оширилиши уларнинг солиштирма юзасини қисқаришига ва натижада адсорбциянинг кам бўлишига олиб келган. Co^{2+} катионли монтмориллонит гилмояси этилендиамин молекулаларини адсорбциялаш қобилияти юкори бўлиши, адсорбат молекулалари катионлар билан хосил қилган комплексларнинг мустаҳкамлигига боғлиқ. Бунда этилендиамин нафакат кобальт ионлари билан балки, алюмосиликат юзасидаги гидроксил гурухлари билан кислота - асос механизми асосида $=\text{Si}-\text{OH} \dots \text{H}_2\text{N} - \text{R} - \text{NH}_2$ каби таъсирлашиб актив марказлари билан боғланадилар. Адсорбция изотетмаларидаги гистерезис

ҳалқанин кескин очилиб кетганлиги ҳам юкоридаги мулоҳазаларни тасдиқлайди [40].

Temperaturaning ortishi va bosimning pasayishi yutilgan gazni desorbsiyaga uchratadi. Shu sababli moddalarni havo muhitidan ajratib olishda, gaz va bug'larni tozalashda adsorbsion –desorbsion metodlar sanoat miqyosida qo'llaniladi.

Qattiq adsorbent sirtiga eritmadagi modda adsorбилanganida, albatta, erigan modda bilan erituvchi modda ham yutiladi. Shunga ko'ra eritmada bo'ladigan adsorbsiya "raqobatli" xarakterga ega; erituvchi bilan eruvchi adsorbent sirtini band etishga intiladi. Eritmadan elektrolitlar ham, noelektrolitlar ham adsorбилanishi mumkin. Shunga ko'ra adsorbsiya monomolekulyar adsorbsiya va ionli adsorbsiya deyiladigan 2 sinfga bo'linadi. Ko'pincha moddalar adsorbentga tanlab yutiladi. Desorbsiyani amalga oshirishda adsorbent sirtini suyuqlik bilan yuvishda foydalaniladi va bu jarayon elyutsiya, yuvish uchun ishlatilgan suyuqlik esa elyuent deb ataladi.

Agar elektrolit eritmasidagi anion va kation ekvivalent miqdorda adsorбилansa, molekulyar adsorbsiya yuzaga chiqadi. Agar tarkibida bir necha modda aralashmasi bo'lgan eritma qalin adsorbent ustunidan (masalan, adsorbent to'ldirilgan naydan) o'tkazilsa aralashmadagi har qaysi modda adsorbentning ma'lum qismlariga adsorбилanadi, natijada adsorbent qavatida bir necha zona hosil bo'ladi. bu hodisani M. S. Svet 1903 yilda tekshirgan. Uni xromatografik adsorbsion analiz deb atagan. [41]

Ionli kolloid zarrachalar sirtida ayniqsa yaxshi adsorбилanadi, shu sababli, kolloidlarda elektr zaryadining miqdori va ishorasi shu ionlarning borligiga bog'liq.

Qattiq jismga birinchi navbatda shu jismning kristallik panjarasi tarkibida bo'lgan ionlar adsorбилanadi.

Ba'zan adsorbent o'z tarkibidagi ionlardan birini elektrolit ionlariga almashtiradi. Bunday adsorbsiya almashinish adsorbsiyasi deyiladi.

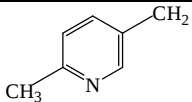
II. Экспериментал қисм

II.1. Амин гуруҳни тутган поливинилпиридин асосида сувда эрувчан полиэлектролитларни синтезлаш.

Бентонитни сувда эрувчан ПЭ билан модификациялаш учун, бир хил полиэлектролит нрмулари асосида бир – биридан монокарбон кислоталарнинг углеводород радикаллари билан фарқ қиладиган полиэлектролитлар синтезланди ва ўларга боғлиқ коллоид- кимевий хоссалари аниқланди.

2- метил – 5 винилпирид ва қарама-қарши ионларнинг асосий физикавий ва кимёвий характеристикаси

Жадвал 1

Модда номи	Кимёвий формула	Молекуляр масса	Температура		Зичлиги $\rho(20^0)$, г/см ³
			Қайнаш ^0C	Суюқланиш ^0C	
1	2	3	4	5	6
2-метил-5-винилпиридин		119,17	75	-	0,9521 ₄ ²⁰
Чумоли кислота	НСООН	46,03	100,8	8,3	1,2201 ₄ ²⁰
Сирка кислота	CH ₃ COOH	60,05	118,1	16,75	1,0492 ₄ ²⁰
Пропион кислота	C ₂ H ₅ COOH	74,08	141,1	-20,8	0,9942 ₄ ²⁰
Мой кислота	C ₃ H ₇ COOH	88,10	163,7	-5 дан -8гача	0,9583 ₄ ²⁰

Ишнинг бажарилиши:

Ҳажми 250 мл.4та колбага 70 мл. сув қўшилади, 20 гр. тозаланган мономер – 2 метил 5винилпиридин солинди. Унга 10% органик кислотлар қўшилади.

1чи колбага 10% чумоли кислота эритмаси

2чи колбага 10% сирка кислота эритмаси

3чи колбага 10% пропион кислота эритмаси.

4 чи колбага 10% май кислота эритмаси

Нейтраллаш учун олинган карбон кислоталар бир канча хусусиятларига эга:

1) сувда эриймайдиган мономерни эрийдиган ҳолатга эга қилади.

2) Кислота иштироқида ПЭ чиими 98 – 99 % бўлди.

3) радикалларнинг файдо бўлиш жараенини регулировка қилади ва полимерланиш реакциясини чизикли тезлаштиради.

Полимерлаш реакция учун инициатор сифатида реакция колбага 0,004 гр. калий персульфати ва 0,002 гр. калий метабисульфити қўшилади. Колбада аралашма ҳажми дистилланган сув билан 100 мл гача тўлдирилади. Азот билан уфланади. Қўшилган кислоталар асосида реакция колбанинг $pH=4-4,5$, полимерланиш реакцияси термостатта $55-57^{\circ}$ ҳароратда 8 соат давомида ўтказилади.

Синтезланган ПЭ нусқалари ортиқча қолган кислоталарни ювиш учун диоксанга солинди ва МР -310 (15 000 об/ мин) центрифугада ажратилди.

Чуккан ПЭ жой температурада ,кейин эса $40^{\circ}C$ вакуумда қургатилди. Полимерланиш реакцияси охиригача боради, 4- та жараенида олинган полимерларнинг сувли эритмалари юқори қовушқоқли, гомоген, очиқ –сарик рангда бўлди.

Олинган ПЭ нусқаларининг белгилари;

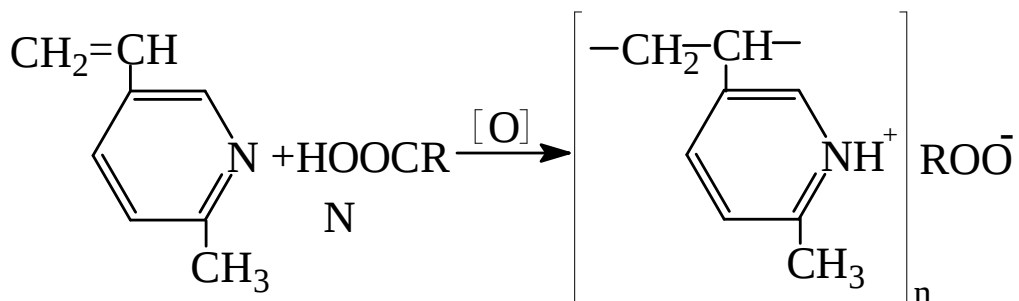
П2М5ВП· НСООН - поли2метил5винилпиридиннинг метанати.

П2М5ВП · CH_3 СООН - поли2метил5винилпиридиннинг ацетати

П2М5ВП · C_2H_5 СООН - поли2метил5винилпиридиннинг пропианати

П2М5ВП · C_3H_7 СООН - поли2метил5винилпиридиннинг бутанати

Синтезлаш реакцияси



R – кислоталарнинг радикали; H, метил CH_3 , пропил C_2H_5 , C_3H_7 бутил.

Мухитни $\text{pH}=4,0-4,5$ ўшлаш учун 10% органик кислоталар оптимал концентрация ҳисобланади. [28].

II.2. Полиэлектролитларнинг конформацион параметрларини аниқлаш.

ПЭ нусхаларининг қовушқоқлигини аниқлаш.

Полимерлар нусхалари 10% ли бўлиб, унинг 10 мл га 90 мл сув қўшилиб 1 % ли эритма таёрланди ва 50 мл цилиндрга қуйилди, уларнинг 0,01 – 100 мг/л концентрациялари олинди.

10мл 10% ПЭ + 90мл сув → 1% 100мл

1% → 5мл + 5мл сув → 0,5% - 10мл

1% → 1мл + 9мл сув → 0,1% - 10мл

1% → 0,5мл + 9,5мл сув → 0,05% - 10мл

1% → 0,10мл + 9,90мл сув → 0,01% - 10мл

Қовушқоқликни (η) Оствальд вискозиметрда сувнинг ўтиш вақти – 72 сек., температураси $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ [29]

$\eta_{\text{сол}}$ – солиштирма қовушқоқлик

$\eta_{\text{нисбий}}$ – нисбий қовушқоқлик

$\eta_{\text{келт}}$ – келтирилган қовушқоқлик топилди.

ПЭ эритмаларининг қовушқоқлигини концентрацияга боғлиқ ўзгариши ўрганилди (жадвал 2).

**Сувли эритмадаги ПЭ нинг концентрацияга
боғлиқ характеристикаси.**

Жадвал 2

№ п/п	Эритма конц. мг/л (С)	Тоза эритувчи оқиш вакти	Эритма оқиш вакти	t/t^0	t/t^0-1	Келт. $t/t^0-1/C$	pH
1	2	3	4	5	6	7	8
П2М5ВП * НСООН							
1	0,01	72	77,76	1,08	0,08	8	4,40
2	0,05	72	93,31	1,296	0,296	5,90	4,25
3	0,1	72	109,8	1,525	0,525	5,25	4,16
4	0,5	72	228,96	3,180	2,180	4,35	3,95
5	1,0	72	311,04	4,32	3,32	3,32	3,86
П2М5ВП * CH ₃ COOH							
1	0,01	72	84,96	1,18	0,18	18,0	4,72
2	0,05	72	107,28	1,49	0,49	9,89	4,55
3	0,1	72	133,2	1,85	0,85	8,50	4,40
4	0,5	72	256,32	3,56	2,56	5,12	4,10
5	1,0	72	370,08	5,14	4,14	4,14	4,05
П2М5ВП * C ₂ H ₅ COOH							
1	0,01	72	85,68	1,19	0,19	19,0	4,52
2	0,05	72	113,76	1,58	0,58	11,6	4,35
3	0,1	72	142,56	1,98	0,98	9,80	4,30
4	0,5	72	322,56	4,48	3,48	6,95	4,20
5	1,0	72	465,12	6,46	5,46	5,46	4,10
П2М5ВП * C ₃ H ₇ COOH							
1	0,01	72	75,6	1,05	0,05	5,0	4,86
2	0,05	72	83,52	1,16	0,16	3,20	4,69
3	0,1	72	90,0	1,25	0,25	2,50	4,60
4	0,5	72	132,48	1,84	0,84	1,68	4,36
5	1,0	72	182,16	2,53	1,53	1,53	4,26

Полимер эритмасининг характеристик қовушқоқлиги билан унинг молекуляр массаси (М) орасида куйидаги боғланиш мавжуд:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha} \quad (24)$$

Бу ерда К – айни полимер гомологик қаторнинг ҳамма аъзоларига хос константаси; К ни аниқлаш учун айни гомологик қаторнинг паст молекуляр массага эга бўлган аъзолари эритмаларида олиб бориладиган криоскоп ўлчамларидан фойдаланилади. Характеристик қовушқоқлик [28] методика бўйича тапилди.

$[\eta] = \text{П2М5ВП} \cdot \text{НСООН} = 1,46; \quad \text{П2М5ВП} \cdot \text{СН}_3 \text{СООН} = 2,59;$
 $\text{ПМ5ВП} \cdot \text{С}_2\text{Н}_5\text{СООН} = 3,22; \quad \text{П2М5ВП} \cdot \text{С}_3\text{Н}_7 \text{СООН} = 0,62 \text{ дл/г.}$

Молекуляр массалари сув – метанол эритмасинда характеристик қовушқоқлиги қиймати асосида (24) формула бўйича топилди. К ва α – полимер гомологик қатори учун доимий константа, унинг қиймати $K=6,17 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0,615$.

ПЭ молекуляр массалари:

$\text{П2М5ВП} \cdot \text{НСООН} = 305738 = 3,1 \cdot 10^5$ полимерланиш даражаси 1845
 $\text{П2М5ВП} \cdot \text{СН}_3 \text{СООН} = 780000 = 7,8 \cdot 10^5$ полимерланиш даражаси 4353
 $\text{ПМ5ВП} \cdot \text{С}_2\text{Н}_5\text{СООН} = 1112000 = 1,1 \cdot 10^6$ полимерланиш даражаси 5754
 $\text{П2М5ВП} \cdot \text{С}_3\text{Н}_7 \text{СООН} = 76465 = 7,6 \cdot 10^4$ полимерланиш даражаси 369

Олинган ПЭ молекуляр массаси, қовушқоқлиги маънолари асосида куйидагилар ҳисоблаб чиқилди (жадвал 4).

Макромолекуланинг ҳажми V_n

$$[\eta] = V \frac{N_A V_n}{M}$$

(25)

V – коэффициент – 2.5

N_A – Авогадро сони

V – 2.5 фактордаги ПЭ макромолекуласининг эквивалент гидродинамик радиусини ҳисоблаш.

$$\eta_{\text{вн}} = 2.5 \frac{N_A}{M} \cdot (4/3 \pi R_e^3) \quad (26)$$

Куна тенгламаси бўйича макромолекуланинг эллипсоид айланишининг узун кўндаланг кесимининг бўрчакларнинг нисбати (в/а).

$$\frac{\eta_{\text{сол}}}{C_0 V_{\text{уд}}} = 2.5 \cdot 1/16 (v/a)^2 \quad (27)$$

$V_{\text{уд}}$ – ериган модданинг солиштира ҳажми ($\text{см}^3/\text{г}$) а, в макромолекула занжирнинг кўндаланг ва узун кесими. [5].

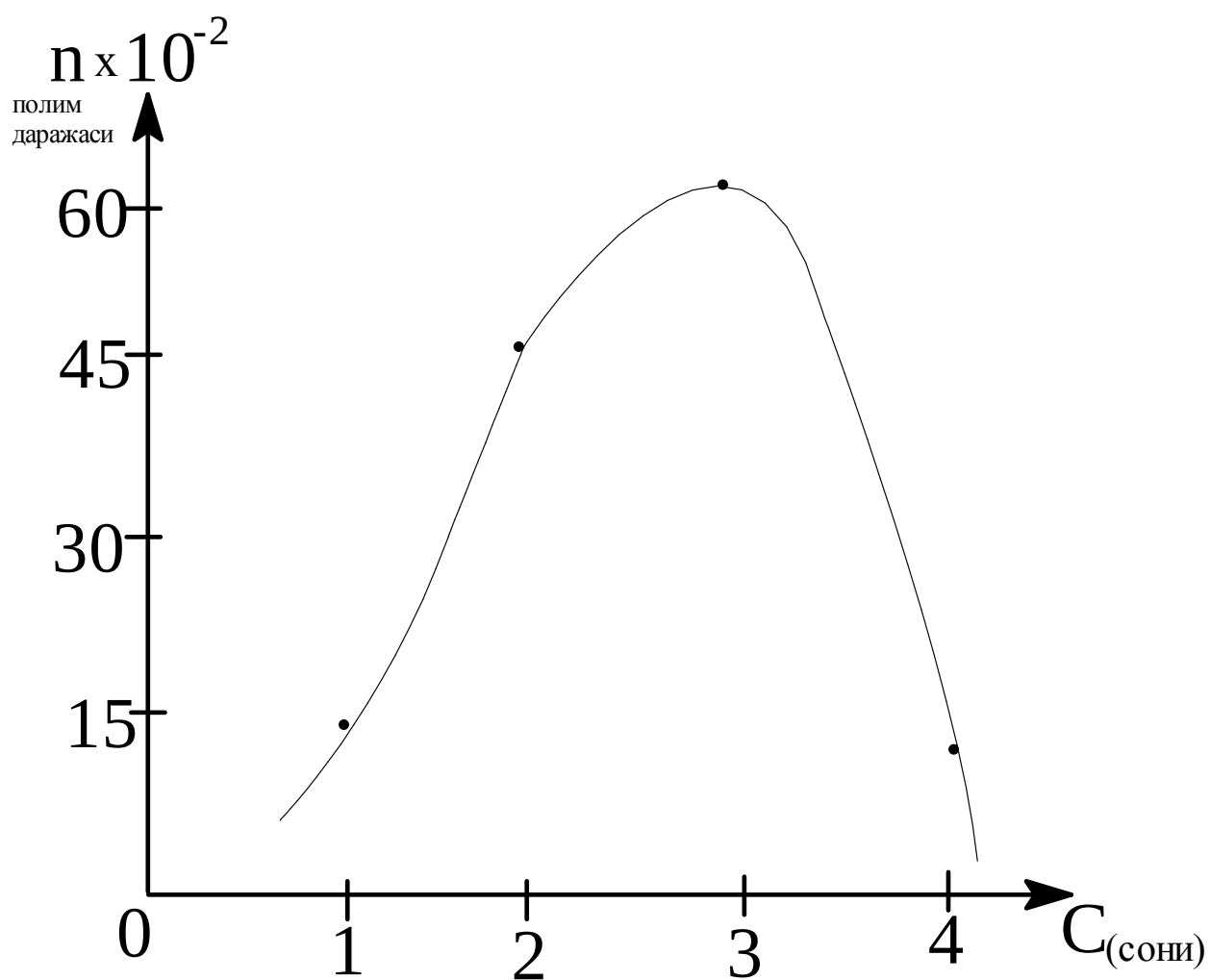
Концентрацияга боғлиқ ПЭ конформацион ўлчамларининг ўзгариши.
Жадвал 3

№	ПЭ конц	Ҳажм $V_n \cdot 10^{18} \text{ см}^3$	Занжир узун $\nu \cdot 10^5 \text{ см}$	Кўнд $a \cdot 10^7$	в/а	Экв. рад. $R \cdot 10^6 \text{ см}$
1	2	3	4	5	6	7
П2М5ВП * НООСН						
1	0,01	1,62	0,86	1	80	7,3
2	0,05	1,18	0,74	1,04	70	6,60
3	0,1	1,05	0,73	1,07	68	6,30
4	0,5	0,9	0,68	1,10	62	6,00
5	1,0	0,71	0,66	1,15	57	5,5
П2М5ВП * НООС CH_3						
1	0,01	9,36	2,99	2,6	115	6,1
2	0,05	5,14	2,46	2,9	100	4,9
3	0,1	4,42	2,37	3,0	79	4,7
4	0,5	2,66	2,05	3,3	62	4,0
5	1,0	2,15	1,87	3,4	55	3,7
П2М5ВП * НООС C_2H_5						
1	0,01	14,1	3,45	3,0	115	7,0
2	0,05	8,50	3,00	3,3	91	5,9
3	0,1	7,25	2,85	3,4	84	5,6
4	0,5	5,14	2,52	3,6	70	5,0
5	1,0	4,04	2,29	3,7	62	4,6
П2М5ВП * НООС C_3H_7						
1	0,01	0,25	0,77	1,40	55	1,8
2	0,05	0,16	0,66	1,66	40	1,6
3	0,1	0,12	0,65	1,72	38	1,4
4	0,5	0,09	0,60	1,83	33	1,2
5	1,0	0,089	0,56	1,87	30	1,3

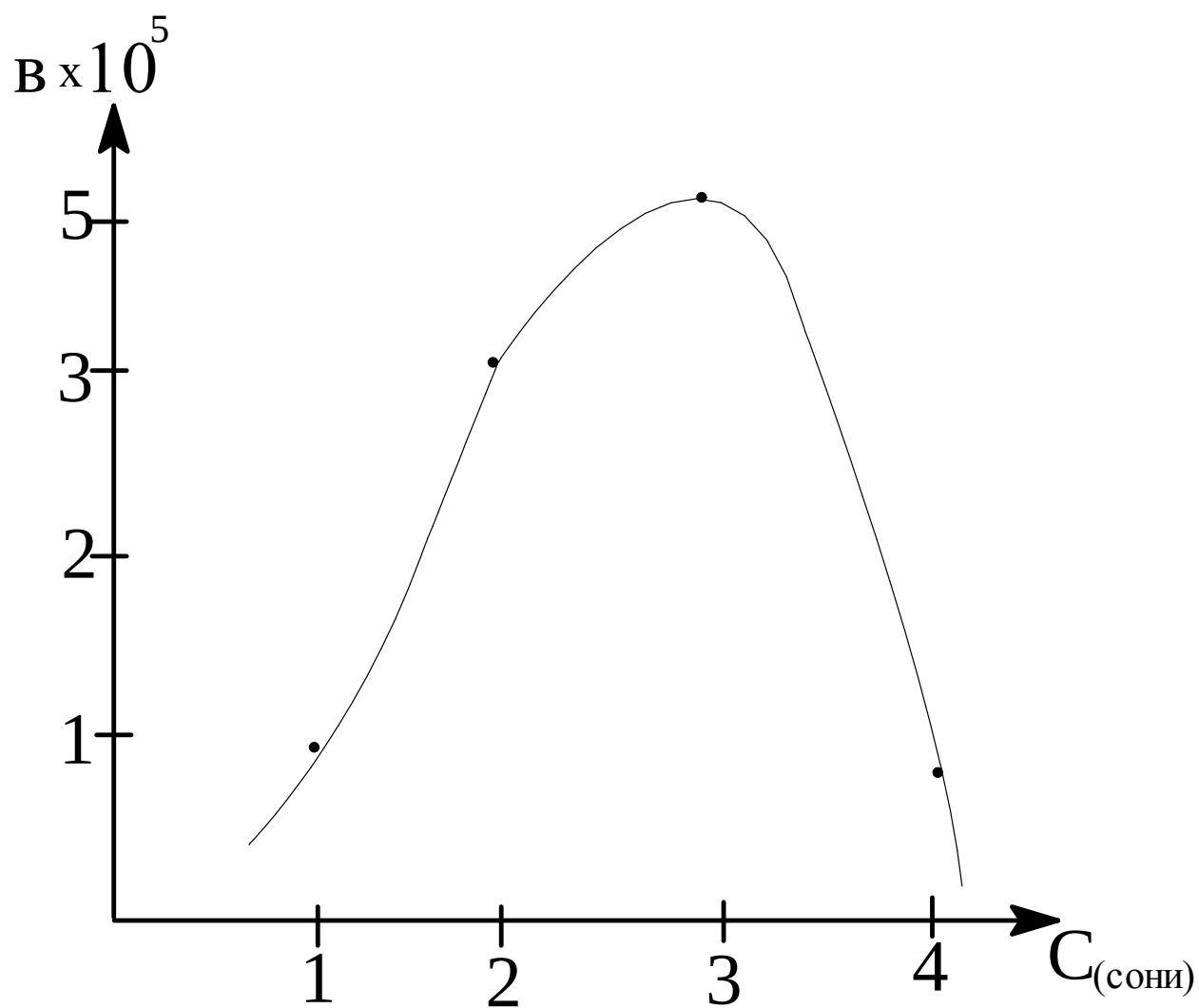
**ПЭ концентрацияга боғлиқ макромолекуларнинг 25⁰С
электрўтказувчанлиги ва диссоциялаш даражаси**

Жадвал 4

Концентрация ПЭ	Электрўтказувчанглик		Макромолекула диссоциация даражаси
	$\rho_{\text{уд}} \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{x}} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{г}^* \cdot \text{экв}^{-1}$	
П2М5ВП * НООСН $\lambda_{\infty}=134$ $M_{\text{звена}} = 165$			
0,05	3,50	115	0,86
0,1	4,60	76	0,57
0,5	14,05	46	0,34
1,0	24,0	40	0,30
П2М5ВП * НООССН ₃ $\lambda_{\infty}=120$ $M_{\text{звена}} = 179$			
0,05	1,92	69	0,58
0,1	3,30	59	0,49
0,5	11,60	42	0,35
1,0	21,50	38	0,32
П2М5ВП * НООСС ₂ Н ₅ $\lambda_{\infty}=115$ $M_{\text{звена}} = 193$			
0,05	1,67	64	0,56
0,1	2,80	54	0,47
0,5	10,4	40	0,34
1,0	20,0	39	0,33
П2М5ВП * НООСС ₃ Н ₇ $\lambda_{\infty}=110,1$ $M_{\text{звена}} = 207$			
0,05	1,60	66	0,60
0,1	2,50	52	0,47
0,5	6,30	26	0,23
1,0	9,65	20	0,18



1- расм. П2М5ВП * К нинг углеводород радикалига боглиқ полимерлаш даражасининг қиймати.



2 - *расм.* П2М5ВП * К нинг углеводород радикали боглиқ занжирнинг узунлиги

II.3. ПЭ таъсирида бентонитни активлаш ва коллоид - кимёвий хоссаларини ўрганиш.

Ишга олинган минерал табиий бентонит номуналари механик усул билан мойдаланилади ва 0.15 мм лик сузгичдан ўтказилади. Форфор чашкага 40 грамм солинади ва дистилланган сув билан шишасимон шариклар билан элект мешалка ёрдамида аралаштирилади. Бентонит номуналари филтрга ўтказилади ва филтратнинг ишқорлиги аниқланади. Филтргаги бентонит куритиш шкафага 30 - 40 минут орилиғида курилади. Бентонит номуларидан 10% ли бентонит гидросуспензияси (БГС) таёрлаш учун 100 мл лик 4 цилиндрга бентонитдан 5 гр ўлчанади ва ўстига 35 мл сув қуйилади 10 марта чайқатилади ва 24 соатга қўйилади. 1 суткадан кейин бентонит суспензиясининг модификацияланишини ўрганиш учун ҳар хил концентрациядаги ПЭ эритмаларидан 10 мл. гача қуйилади. Умумий эритма ҳажми 50 мл. га етказилади. [26].

Суспензия вақтга боғлиқ оз-мунча чўкади, бу суспензия йирик заррачаларнинг борлигидан иборат бўлади, суспензиянинг $pH = 7,25$. 100мл. цилиндрга текшириладиган системанинг 50 мл. ва 50 мл. ПЭ эритмаси солинади ва 10 марта чайқатилади. Кейин 50 мл. пробирка олиниб оптик зичлиги ўлчанади, кейин олинган пробиркани қайтадан цилиндрга солиб, бир неча вақттан кейин суспензия ҳажми ўлчанади ва филтратнинг коллоид-кимёвий хоссалари ўлчанади [27]. Олинган натижалар 1,2 расмларда берилган.

Олинган суспензиялар (1 цилиндр - контроль, 2,3,4, 5 цилиндрлар - ПЭ концентрациясига боғлиқ Б+ ПЭ белгиланади) барқарорлигини текшириш учун вақтга боғлиқ исиши ўрганилади.

1. Чуккан пробиркада чукма ҳажми аниқланади.

2. Оствальд приборида фильтрация тезлиги аниқланади . Фильтрация тезлиги ($U_{\text{сол}}$) атмосфера босимда фильтр қоғазидан бир қават орқали ўтказилади.

3. Бентонит номуналарининг сингиш жараёнларининг тезлиги ва даражаси Жигача – Яров приборида [55] аниқланади ва бентонитнинг ПЭ номуналари тасирида исиниши ҳисобланади. Бентонитнинг исиниши 2 усул билан ҳисобланади. Бентониттиң ғоваклилиги ҳисобга олинган ҳолда , исинишига кетган сув ва ПЭ номуналарининг миқдори ҳисобланади.

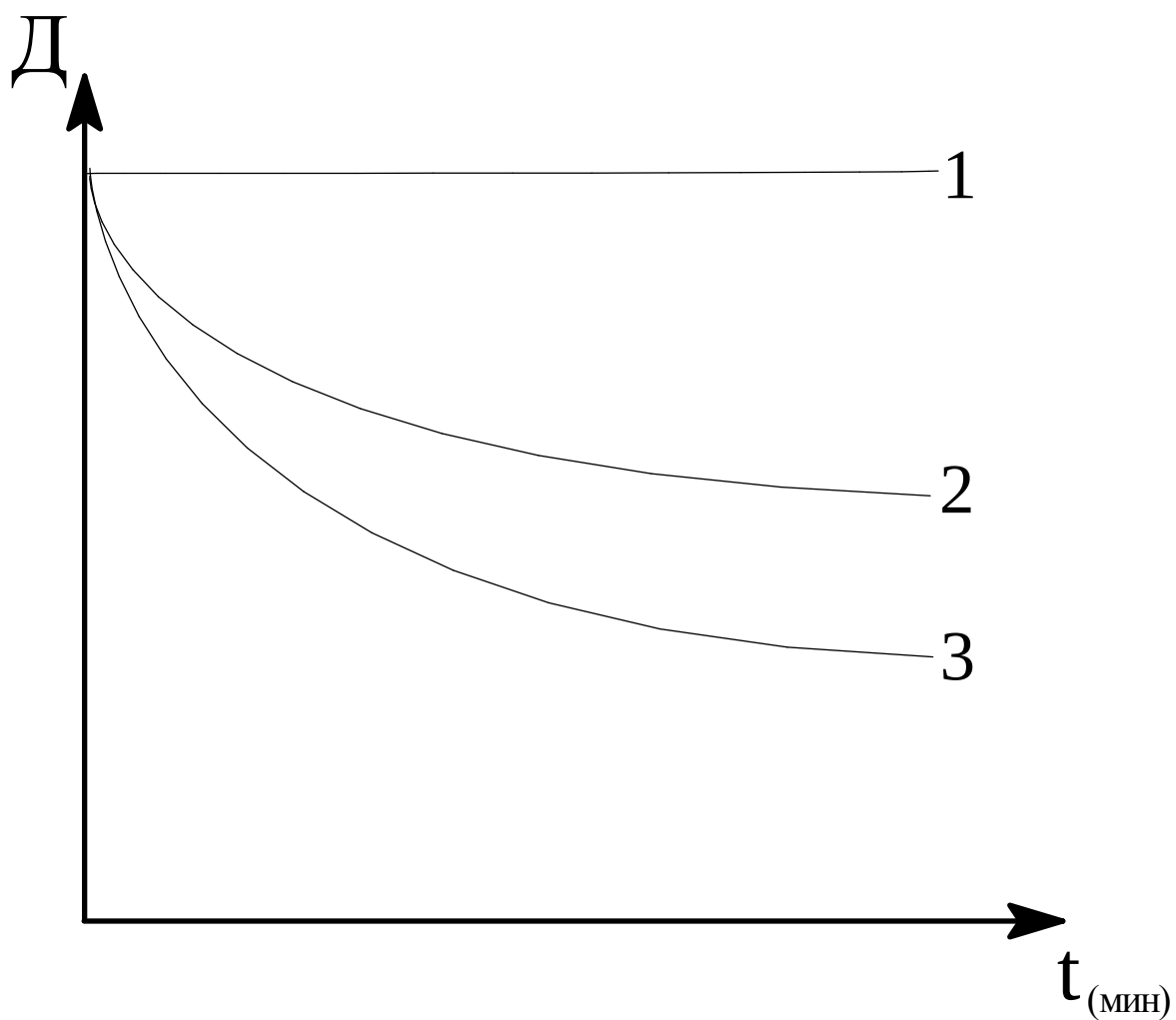
$$H = Q * 74\%$$

Олинган фильтратни тадқиқот қилишнингниң асоси ПЭ еритмалари канча миқдорда бентонитга аралашганин билиш. оптик анализ, вискозиметрик метод бўйича қавушқокликни аниқлаш, кондуктометрия методлари асосида электротказувчанлигини аниқлаш асосида бентонитга ПЭ ва бентонитнинг доимий система ҳосил қилиш учун оптимал концентрациялари белгиланади, яъни буларнинг адсорбент сифатида қолланишга боладиган параметрларини белгилаб беради.

**0,1% бентонит эритмасининг ПЭ таъсирида оптик зичлигининг
концентрацияга боғлиқ ўзгариши.**

Жадвал 5.

Концентрация %	П2М5ВП * НООСН	П2М5ВП * НООССН ₃	П2М5ВП * НООСС ₂ Н ₅	П2М5ВП * НООСС ₃ Н ₇
0,00	3,00	3,00	3,00	3,00
0,05	2,9	1,20	1,15	1,40
0,10	2,9	0,10	1,09	1,10
0,25	2,7	0,07	0,07	1,10
0,5	2,6	0, 05	0, 05	0,6
1,0	2,6	0,06	0, 08	0,7

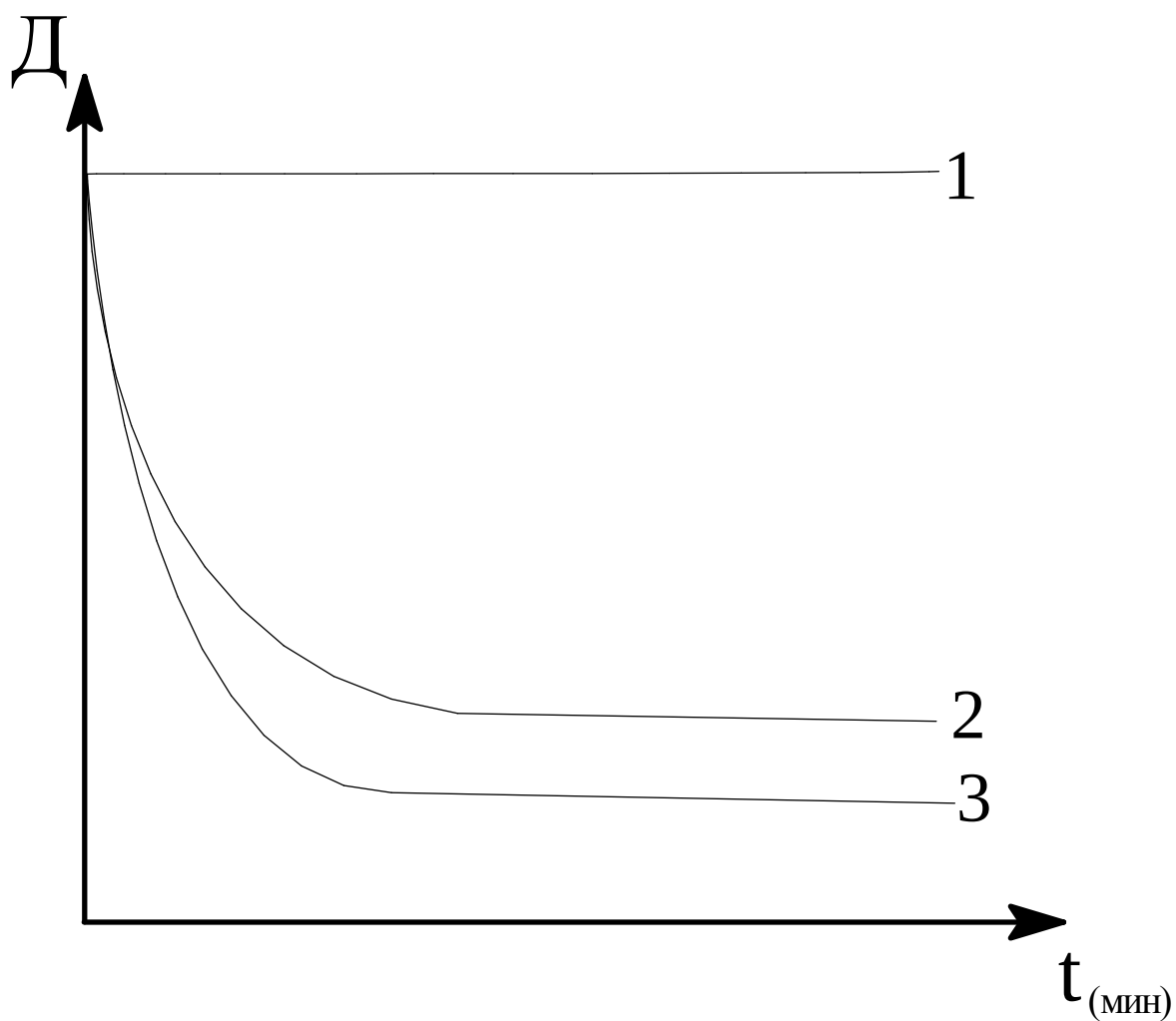


3.-расм. П2М5ВП * НООСН тасирида вақтга боғлиқ 10% БГС оптик зичлигининг (D) ўзгариши.

1 – 0,0 (контроль)

2 – 2,5 мг/л

3 – 10 мг/л

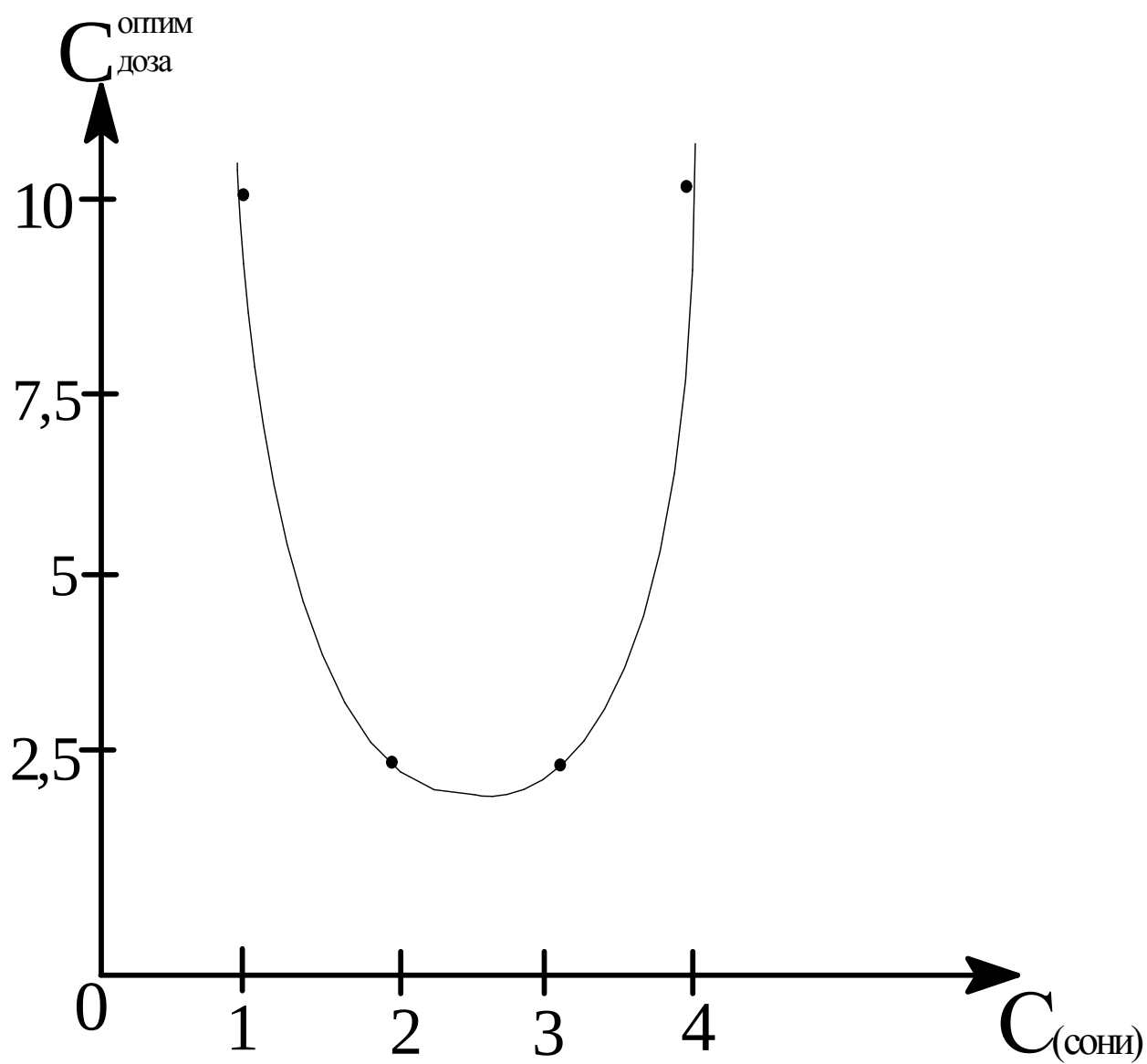


4-расм. П2М5ВП * НООСН₃ тасирида вақтга боғлиқ 10 % БГС оптик зичлигининг (Д) ўзгариши.

1 – 0,0 (контрол)

2 – 2,5 мг/л

3 – 5 мг/л



5-расм. П2М5ВП * К нинг углеводород радикалига боғлиқ бир ҳил рангсизлантириш учун оптимал концентрациясининг ўзгариши.

Активлаш процессин ўргангамида минералл моддалар юзаси, хоссалари, эритмадаги ПЭ макромолекула ҳолатига, ўларга қарама-қарши ионларнинг таъсири, хоссаларига боғлиқлигидан ташқари, катион сирт активлиги ҳисобида ПЭ нинг активлаш эффективлиги максимал эффектда сарф қилинадиган минимал миқдорига боғлиқлиги ўрганилди. Оптимал доза 3,5 – 5 мг/л; $D=0,05$ маъносида аниқланди [28] .

ПЭ оптимал концентрацияда катта агрегатлар пайдо бўлади ва ўларнинг чўкиш тезлиги кўпаяди, бунинг натижасида дисперсион муҳитда энг катта оқарувчилик пайдо бўлади ($D=0,05$). (3.4,5, *расм*).

П2М5ВП * HOOCN 10 мг/л концентрацияда $D=0,09$

П2М5ВП * HOOC CH_3 3,5-5 мг/л концентрацияда $D=0,07$

П2М5ВП * $\text{HOOC C}_2\text{H}_5$ 3,5-5 мг/л концентрацияда $D=0,05$

П2М5ВП * $\text{HOOC C}_3\text{H}_7$ 10 мг/л концентрацияда $D=0,06$

III. Олинган натижаларни тасдиқлаш.

Полиэлектролит эритмаларининг концентрацияга боғлиқ қовушқоқлиги ўзгариши макромолекулаларининг ўлчамларининг ўзгаришига олиб келади (*жадвал 2,3*).

2 - жадвалга мувофиқ сувли дисперсияда конформацион ўзгаришлари концентрацияга боғлиқ бўлиб ва полиэлектролитларнинг нисбий ($\eta_{\text{нисб}}$) ва солиштирма қовушқоқлиги ўсади, келтирилган эса ($\eta_{\text{келт}}$) пасаяди. Лекин ҳар хил углеводород радикалига эга ПЭ бу ўзгаришлар бир-биридан фарқ қилади.

Масалан: П2М5ВП* HOOCN – 4,32

П2М5ВП* HOOCCH_3 – 5,14

П2М5ВП* HOOCCH_3 – 6,46, П2М5ВП* $\text{HOOC C}_2\text{H}_5$ - 2,53 катта бўлиши нисбий зарядга эга ва занжирдаги груҳларининг бир-биридан итарилиши сабабли макромолекула занжирининг ўралган жойидан ёйилиш ҳолга ўтишига боғлиқ бўлади.

$\eta_{\text{келт}}$ камайгани концентрация ўскан сари ПЭ макромолекуласининг функционал грухларининг ионланиши, эритманинг ион кучининг ўсиши билан пасаяди, макромолекуланинг ҳажми ҳам пасаяди (*жадвал 3*).

Полимерлаш даражасини солиштирганимизда

$\text{П2М5ВП} \cdot \text{НСООН} = 305738 = 3,1 \cdot 10^5$ полимерланиш даражаси 1845,

$\text{П2М5ВП} \cdot \text{СН}_3 \text{СООН} = 780000 = 7,8 \cdot 10^5$ полимерланиш даражаси 4353,

$\text{П М5ВП} \cdot \text{С}_2\text{Н}_5\text{СООН} = 1112000 = 1,1 \cdot 10^6$ полимерланиш даражаси 5754,

$\text{П2М5ВП} \cdot \text{С}_3\text{Н}_7 \text{СООН} = 76465 = 7,6 \cdot 10^4$ полимерланиш даражаси 369,

ўзгаришларни ички ва функционал грухлари орасидаги тасвирлаши билан тушунтирилади.

Мономернинг молекуляр массаси ўскан сари, макромолекуланинг молекуляр массаси ва макромолекула параметрлари пропорционал ўзгармас экан. Бунинг сабаби $\text{П2М5ВП} \cdot \text{НООСС}_3\text{Н}_7$ углерод сони 4, чунки углеводород радикали ўскан сари ички ва молекула оралик тасвирлаш кўчаяди, бу макромолекулалар ўлчамларининг камайишига олиб келади (*жадвал 3*).

В/а қатнаш концентрация ўскан сари камайиши, занжирнинг ўзунлиги (в) камайиб, занжирнинг кўндалак (а) ўсиши билан тўшинтирилади (*жадвал3*).

Бу ҳолат – ПЭ концентрациясининг ўсиши билан макромолекула ўралгани жойга ўтади. в/а қиймати углеводород радикалига боғлиқ ва ПЭ*К Масалан: 0,01% да $\text{П2М5ВП} \cdot \text{С}_2\text{Н}_5 \cdot \text{СООН} = 115$; $\text{П2М5ВП} \cdot \text{НООС} \text{СН}_3 = 115$; $\text{П2М5ВП} \cdot \text{НООС} \text{С}_3\text{Н}_7 = 55$ бўлиши карбон кислоталар ПЭ нинг ёйилишига ва ўралишига сабаб бўлади ва диссоцияланишига ҳам боғлиқ бўлади (*жадвал 4*).

Мисол диссоцияланиш даражасини ҳисоблаганимизда $\text{П2М5ВП} \cdot \text{НООС} \text{С}_3\text{Н}_7 \quad \alpha=0,18$; $\text{П2М5ВП} \cdot \text{НООС} \text{СН}_3 \quad \alpha=0,56$ тенг бўлди.

Макромолекуланинг ўралиши ва ёйилиши қовушқоқликнинг маъносига боғлиқ эканлиги ва ПЭ ларнинг структура ҳосил қилиш, флокулланиш

эффектлари максимал чизиксимон размерига туғри пропорционал эканлиги аниқланди (2,3 расм).

Қовушқоқлик микдори катта бўлса макромолекуланинг ёйилишида катта бўлади. Бў натижалар асосида макромолекуланинг конформацион ҳолати ҳам ўзгаради, у ўз навбатида катта тажрийбавий аҳамиятга эга. Тажрийба учун 0,1% БГС олишга, сабаб табиий лойқа сувларнинг таркибида бентонит заррачалари бор эканлиги ва айниқса сувнинг ифлосланиши олдини олишда, тиндиришда дисперс системаларнинг ҳосил бўлиш қонуниятларини билиш ва ундан фойдаланиш катта аҳамиятга эга.

ПЭ ва 10 % БГС билан аралашмаларининг оптик зичлиги натижалари асосида ПЭ оптимал дозасин аниқладик. Концентрация паст вақтда оптик зичликнинг камайиши сабабли кам миқдордаги ПЭ бўлакчалари суспензия бўлакчаларин қоплашга етарли бўлади.

ПЭ оптимал концентрацияда катта агрегатлар пайдо бўлади ва ўларнинг чўкиш тезлиги кўпаяди, бунинг натижасида дисперсион муҳитда энг катта оқарувчилик пайдо бўлади ($D=0,05$). (4,5,6 расм).

П2М5ВП * НООСН 10 мг/л концентрацияда $D=0,09$

П2М5ВП * НООС CH_3 3,5-5 мг/л концентрацияда $D=0,07$

П2М5ВП * НООС C_2H_5 3,5-5 мг/л концентрацияда $D=0,05$

П2М5ВП * НООС C_3H_7 10 мг/л концентрацияда $D=0,06$

Флокуляция процесси нафақат минералл моддалар юзаси, хоссалари, балки эритмадаги ПЭ макромолекула ҳолати, ўларга қарама-қарши ионларнинг таъсири ва хоссаларига боғлиқ. Полимерланиш даражаси катта бўлган (C_2H_5 СООН қатнашида 5754) ва характеристик қовушқоқлиги $[\eta]=3,22$ катта бўлган ПЭ нинг флокуллаш эффективлиги катта, максимал эффектда минимал миқдори сарф қилинади. Оптимал доза 3,5 – 5 мг/л; $D=0,05$.

Флокуляциянинг амалга ошишида ПЭ молекуласининг тўзилиши, унинг таркибидаги актив груҳларнинг табияти ва ПЭ молекуласининг сув муҳитидаги конформациясига боғлиқ. Сув муҳитида кўлча шаклида ўралиб

колса бундай ПЭ флокуляция учун кам фойда келтиради, чунки унинг актив груҳлари ўз-аро ички молекуляр боғланишлар ҳосил қилиб, суспензия заррачаларини адсорбциялай олмайди.

Макромолекулалараро тавсифланиши натижасида ПЭ эритмаларида структураларнинг пайдо бўлиши аниқланди. Молекулалараро тавсифланишлар ўз навбатида функционал груҳларнинг ионланиш даражасига боғлиқ бўлади.

ПЭ эритмаларининг хоссаларини ўрганиш, ўларни саноатда, халқ хўжалигида фойдаланишга олиб келади. ПЭ макромолекула ўлчамларини контрол қилиш асосида эффективлиги юқори ПЭ олиш мумкинчилиikka эга эканлигин кўрсатади.

Хулоса.

1. Амин груҳга эга мономерни ҳар хил углеводород узунликка эга карбон кислоталар таъсирида сода усули билан синтезланди.

2. Полимерларнинг сувдага хоссаларини ўрганиш асосида маномернинг молекуляр массаси ва макромолекула параметрлари пропорционал ўзгармас эканлиги аниқланди.

$\text{П2М5ВП} * \text{НООСН}$ полимерланиш даражаси $1845 \text{ "в"} = 0,66$

$\text{П2М5ВП} * \text{НООССН}_3$ полимерланиш даражаси $4353 \text{ "в"} = 1,87$

$\text{П2М5ВП} * \text{НООСС}_2\text{Н}_5$ полимерланиш даражаси $5754 \text{ "в"} = 2,29$

$\text{П2М5ВП} * \text{НООСС}_3\text{Н}_7$ полимерланиш даражаси $369 \text{ "в"} = 0,56$

3. Углеводород радикали ўсган сари ички ва молекула оралиқ тасвирлаш кучаяди, ва макромолекулалар ўлчамларининг камайишига олиб келади.

4. Полиэлектролитларининг флокуллаш эффекти (оптималь доза) 0,1% БГС таъсири ўрганилди ва бир неча факторларга боғлиқ эканлиги аниқланди:

а) Молекуляр массасига; б) эритмадаги макромолекуланинг конформацион ҳолатига; с) муҳитнинг водород кўрсаткичига (рН); г) функционал груҳларнинг кимёвий характериға ва макромолекуланинг фаол даражасига;

5. Тажрибалар асосида ПЭ макромолекула ўлчамларини билиш катта аҳамиятга эға, сабаби полиэлектролитларнинг хоссаларига боғлиқ саноатта, халқ хўжалигида фойдаланилади.

Адабиётлар рўйхати.

1. Каримов И.А. Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана. Ташкент: Узбекистан. 2009. - 48 с.
2. Родионов А.И. и др. Техника защиты окружающей среды: Учебное пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп.-М.: Химия, 1989. – 512 с.
3. Грим Р. Минералогия и практическое использование глин. Перевод с английского М., “Мир”. 1967. 512 с.
4. Пленкин А.П., Аконоров С.П., Гудрин Ю.Г. Природные минеральные сорбенты СССР. М.; 1481. 51с.
5. Зафиров М.З. Краткий обзор месторождения природных сорбентов Узбекистана Ташкент. Фан. 1969. С. 33-34.
6. Мерабишвили М.С. Bentonитовые глины их применение в народном хозяйстве Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент, “Фан”, 1979, С. 179-186.
7. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М: 1472, 127 с.
8. Муминов С.З., Шамсиев Ш.Ш., Аминов С.А., Гулямова Д.Б., Толипова Х.С., Сравнительное изучение сорбционных свойств препаратов <<Смекнит>> Навбахтит Кимё ва фармация. Ташкент., 2002. № 4. С. 20-28.
9. Мирзаев А.У., Чимникулов.Х, Гушенкова А.И. Сорбционные свойства бентонитовых глин Навбахорского месторождения Узб. хим. журн. Ташкент. 1999. № 5-6. С. 34-36.
10. Шамсиев Ш.Ш., Толипова Х.С., Аминов С.Н., Муминов С.З., Гулямова Д.Б., Сорбционные свойства кислотно-активированной субстанции Навбахтит Кимё ва фармация. Тошкент. 2003. №1 С. 310.
10. Куковский Е.Г. Превращение слоистых силикатов Киев, Наукова Думка, 1973, С. 107-117.

11. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975 - 352 с
12. Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И., Жукова А.И. Распределение неорганических и органических катионов в структуре слоистых силикатов. // Адсорбция и адсорбенты. Киев: Наукова думка, 1978-Вып. 6 - С 80-87.
- Tettenhorst R. Cation migration in montmorillonites // Amer. miner.-1962.- V.47.- №5.-P.769-774.
13. В.В. Максимова, И.А.Арзанова, Э.М.Султанова, О.Н. Вешукурова, Ш.И.Салихова, Г.У. Рахматкариев, P.Fleming, D.A.Larid//Узбекистон минтақасидаги бентонитларнинг физик-химиявий ва адсорбциялаш хусусиятлари Узб.хим.журн. Ташкент. 2012. № 2. С. 3-7.
14. Куриленко О.Д., Михалюк Р.В. Адсорбция алифатических аминов на бентоните из водных растворов // Коллоидн. журн. 1959. Т. 21-№.2. С. 195-199.
15. Swartzen-Allen S.Z., Matyevic Ё. Surface and Colloid chemistry of clay // Chem.rev.-1974.-V.74,-№3.-P.385-400.
16. Stul M.S., Leemput Van, Rutsaert M., Uytterhoeven J.B. Adsorption of organic vapours on alkylammonium montmorillonites // J.Colloid Int. Sci.- 1983,-V.92-№1.-P.222-223.
17. Vansant T.F., Uytterhoeven J.B Thermodynamics of the exchange of alkylammonium ions on Na-montmorillonite// Clays and clay min.-1972.-V.20.- № 1.-P.47-54.
18. Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И., Жукова А.И. Распределение неорганических и органических катионов в структуре слоистых силикатов. // Адсорбция и адсорбенты. Киев: Наукова думка, 1978-Вып. 6 - С 80-87.
19. Slaybaygh W.H., Hiltner P.A. The swelling of alkylammonium montmorillonites // J.Phys.Chem. -1968.-V.72.-№12.-P.4225-4298.
20. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наука думка, 1981-208 с.
21. Кабахидзе Е.И., Шишниашвили М.Б. Гидрофобизация глин и неводных глинистых суспензий // Коллоидн. журн.- 1966.-Т.28.-№1.-С54-58.

22. В.В. Максимова, И.А. Арзанова, Э. М. Султанова, О.Н. Вешукурова, Ш.И. Салихов, Г. У. Рахматкариев, Р. Fleming, D. A. Laird // Ўзбекистан минтақасидаги бентонитларнинг физик-кимёвий ва адсорбциялаш хусусиятлари //Узб. хим. журн. 2012. №.1. С.3-7.
23. Д.А. Хандамов, С.З. Муминов, А.А. Агзамходжаев, Ф.М. Юсупов // Этиламминий русумли навбахор бентонитида н-гексан буғи адсорбцияси // Узб. хим. журн. 2012. №.2. С. 7-10.
24. Д.Б. Гулямойа. Адсорбция паров воды, бензола и н-гексана на интеркалированных гидроксисиликатных монтмориллонитовых глинах: Автореф. дисс... канд. хим. наук. Ташкент, 1993. 21с.
25. Tvardovski A.V., Fomkin A.A., Tarasevich Y.I., Zhukova A.L. Sorptive , deformation o f , organorsubstituted laminar Silicates and Hysteresis Phenomena//
26. Мирзаев А.У. Условия образования, вещественный состав и практическое применение бентонитовых глин палеогена юго-западных, предгорий хребта южный Нуратау: Автореф. дис.,... канд. геол - мин. наук.- Ташкент, 2000. 23 с.
27. J.Colloid Int.Sci.-1999.-V.212.-№2.-P.426-430. Д.С. Салиханова. Технология получения и применения активированны "СВЧ-излучением глинистых адсорбентов. Автореф. дисс... канд. тех. наук. Ташкент, 2010. 23с.
28. Д.С. Салиханова, А.А. Агзамходжаев. Кислотная активация глинисткх адсорбентов с использованием микроволнового излучуния // Узб. хим.-журн., Ташкент, 2009. №.1 С.29-32, М.Н.
29. Муродов, Г.Р. Норметова. Регенерация : отработанного трансформаторного масла Навбахорским бентонитом // Узб. хим. журн., Ташкент, 2004. №.3. С.49-51.
30. Куковский Е.Г. Превращение слоисткх силикатов. Киев: Наукова Думка. 1973. С. 107-117.
31. . Кац Б.М., Бондаренко С.В., Малиновский Е.К., Жукова А.И., Тарасевич Ю.И. Сорбция кислых и основных газов органоаммонийным монтмориллонитом // Укр.хим.журн.-1986.-Т.52.-№4.-С.365-368,

32. Vahadi-Faridi A., Guggenheim S. Structural study of monomethyl ammonium and dimethyl ammonium exchanges vermiculities // Clays and Clay min.-1999.- V.47.-№3 .-P.338-347.
33. Сообщение. Сорбционная деформация органозамещенных слоистых силикатов // Известие РАН. Сер. Хим. 1192. №9. С. 1979-1986.
34. . Муминов С.З., Гулямова Д.Б., Толипова Х. С. Адсорбция паров н-бутиламина на монтмориллонитовой глине в изостерических условиях Узб. хим. журн. 2001.№3.С.28-31.
35. Жумаева Д.Ж. Энергия адсорбции полярных и квадрупольных молекул на Мусковите, иллите и цеолитах LiLSX Афтореф. дисс... канд. хим. наук. Ташкент, 2009. 22 с.Танабе К. Твердые кислоты и основания //М: Мир. 1973. 183 с.
36. Толипова Х. С. Адсорбционно - энергетические, кислотные свойства кислотно-и термоактивированных глинистых минералов. Афтореф. дисс... канд. тех. наук. Ташкент, 2002. 20 с.
- 37 . Муминов С.З., Гулямова Д.Б., Рахимова Г.Б., Агзамходжаев А.А. Изомер органик катионлар билан модификацияланган монтмориллонитларда бунзол буғи адсорбцияси // Узб. хим. журн.
- 38.. Муминов С.З., Хандамов Д.А. Адсорбция паров метанола на натриевом и метиламмониевом монтмориллонитах в изостерических условиях // Узб. хим. журн. 2010. №1, С.8-11.
39. Муминов С.З., Саидова М.Д., Арипов Э.А. Адсорбция паров этилендиамина на монтмориллоните // Узб. хим. журн. Ташкент. 1997. №.1 С.15-17.
40. Муминов С.З., Хандамов Д.А. Адсорбция метанола на дегидратированных модифицированы монтмориллонитах // Узб. хим. журн. Ташкент. 2009. №5 С 12-15
41. Экспрементальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Москва, МГУ. 1973. С. 445-447