

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ХУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.02.30.12.2019.К/Т.35.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ҚОРАҚАЛПОҚ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

СЕЙТНАЗАРОВА ОКСАНА МУРАТБАЕВНА

**УГЛЕВОДОРОД РАДИКАЛИ ТУЗИЛИШИ ВА СФМ ҚАДОҚЛАНИШ
ЗИЧЛИГИГА БОҒЛИҚ СФМ-БЕНТОНИТ КОМПЛЕКСЛАРИНИНГ
СОРБЦИОН ХУСУСИЯТЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2024

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)

Contents of dissertation abstract of doctor (DSc)

Сейтназарова Оксана Муратбаевна

Углеводород радикали тузилиши ва СФМ қадоқланиш зичлигига боғлиқ
СФМ-бентонит комплексларининг сорбцион хусусиятлари..... 3

Сейтназарова Оксана Муратбаевна

Сорбционные характеристики комплексов ПАВ-бентонит в зависимости от
строения углеводородного радикала и плотности упаковки ПАВ 29

Seitnazarova Oksana Muratbaevna

Sorption characteristics of surfactant-bentonite complexes depending on the
structure of the hydrocarbon radical and the density of the surfactant packaging
..... 55

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 59

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ХУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.02.30.12.2019.К/Т.35.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ҚОРАҚАЛПОҚ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

СЕЙТНАЗАРОВА ОКСАНА МУРАТБАЕВНА

**УГЛЕВОДОРОД РАДИКАЛИ ТУЗИЛИШИ ВА СФМ ҚАДОҚЛАНИШ
ЗИЧЛИГИГА БОҒЛИҚ СФМ-БЕНТОНИТ КОМПЛЕКСЛАРИНИНГ
СОРБЦИОН ХУСУСИЯТЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2024

Фан доктори (DSc) диссертациясининг мавзуси Олий таълим, фан ва инновациялар Вазирлиги ҳузуридаги Олий Аттестация Комиссиясида B2023.2.DSc/K164 рақам билан рўйхатга олинган

Докторлик диссертацияси Қорақалпоқ давлат университетиде бажарилган.
Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида (www.iopx.uz) ва* «Ziynet» ахборот-таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Абдиқамалова Азиза Бахтияровна
кимё фанлари доктори

Расмий оппонентлар:

Эргашев Ойбек Каримович
кимё фанлари доктори, профессор

Бахронов Хаёт Нуорович
кимё фанлари доктори, доцент

Эшметов Расул Жумиязович
техника фанлари доктори, доцент

Етакчи ташкилот:

Урганч давлат университети

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.02.30.12.2019 К/Т.35.01 рақамли Илмий кенгашнинг «I» июль 2024 йил соат 10⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90, e-mail: iopxanuz@mail.ru.

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (14-рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60), факс: (+99871) 262-79-90).

Диссертация автореферати 2024 йил «27» июнь куни тарқатилди.
(2024 йил «27» июндаги № 14-реестр баённомаси)

Б.С.Закиров

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

Д.С.Салиханова

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

И.Д.Эшметов

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

КИРИШ ((DSc) фан доктори диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда табиий, оқава сувларда ва ҳавода ҳар хил ифлослантирувчилар тарқалиши билан боғлиқ вазият инсониятга ва атроф муҳитга салбий таъсирини кўрсатиб келмоқда. Бунинг натижасида келиб чиқадиган экологик муаммони бартараф этиш ва сув таъминоти тизимларини ҳамда атроф муҳит объектларини яхшилаш борасида янги адсорбцион материалларни яратиш долзарбдир. Шу сабабли, табиий ва синтетик адсорбентларнинг ғовакли структурасини ва хусусиятларини оптималлаштириш, шунингдек уларни олишнинг самарали усулларини ишлаб чиқиш катта аҳамиятга эга.

Жаҳонда бугунги кунда сувли муҳитни органик ифлослантирувчилардан зарарсизлантириш учун маҳаллий хомашёлар бўлган бентонитлар асосида янги адсорбцион материалларни яратиш буйича илмий ва амалий тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бу борада, қатор илмий ечимларни асослашга, жумладан: табиий хом ашё, синтетик реагентларни танлаш, бентонит ва сирт фаол моддалар (СФМ) таъсирлашиш шароитларини ўрганиш, СФМларнинг бентонитларга интеркалirlаниш жараёнларининг оптимал шароитларини аниқлаш, олинган органобентонитлар текстур ва адсорбцион хусусиятларини тадқиқ қилиш ва органобентонит адсорбентларни ишлаб чиқариш технологияларини яратишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикада янги материаллар, шу жумладан маҳаллий хом ашё ва саноат чиқиндилари асосида адсорбцион материаллар олиш буйича бир қатор илмий ва амалий натижаларга эришилган. Янги Ўзбекистонни ривожлантириш стратегиясининг учинчи йўналишида «Миллий иқтисодиёт барқарорлигини таъминлаш ва ялпи ички маҳсулотда саноат улушини оширишга қаратилган саноат сиёсатини давом эттириб, саноат маҳсулотларини ишлаб чиқариш ҳажмини 1,4 бараварга ошириш»¹ йўналиши буйича вазифалар белгилаб берилган. Бу жиҳатдан замонавий юқори самарали адсорбцион реагентларни ишлаб чиқишга қаратилган илмий тадқиқотлар муҳимдир. Ушбу тадқиқотлар замонавий саноат талабларига мувофиқ реагентларнинг функционал хусусиятлари, уларни ишлаб чиқариш шароитлари ҳамда таркиби ўртасидаги боғлиқликни ўрнатишга қаратилган.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «Янги Ўзбекистоннинг 2022-2026 йилларга мўлжалланган тараққиёт стратегияси» тўғрисидаги, Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш буйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармонлари, 2017 йил 23-августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021- йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида»ги, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чоратadbирлари тўғрисида»ги Қарорлари, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга мазкур диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

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

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

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи². Монтмориллонит қатламларига турли СФМларни интеркаляция қилиш, монтмориллонит қатламлари юзасига органик модификаторнинг тузилиши ва қадоқлаш зичлигининг таъсирини аниқлаш, уларнинг текстур хусусиятларини, ғовакли тузилишини ва адсорбцион фаоллигини ўрганиш, органофил бентонитларни ишлаб чиқариш усулларини яратиш, органобентонит адсорбентларини саноат ишлаб чиқариш технологияларини ишлаб чиқишга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан: Zhejiang University (Хитой), Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (Argentina), Islamic University of Indonesia (Индонезия), School of Chemistry and Chemical Engineering (Хитой), В.Г.Шухов номидаги Белгород технологик университети, Қозон ДАҚХУ, Д.И.Менделеев номидаги Россия КТУ, Россия Фанлар Академияси А.В.Топчиев номидаги нефт-кимё синтези институти (Россия), Беларус Давлат техника университети (Белорус) каби етакчи илмий муассасалар ва олий ўқув юртларида амалга оширилмоқда.

Органобентонитларнинг адсорбцион хусусиятларига органик модификатор ҳамда монтмориллонит гилининг тузилиши ва табиатининг таъсирини ўрганишга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: монтмориллонит қатламлараро бўшлиқларига СФМларни киритишнинг мақбул усули яратилган бўлиб, бу СФМ занжирларини сезиларли даражада интеркаляциялашга ва эритмада аралаштириш орқали композициялар ишлаб чиқаришга имкон берган (А.В.Топчиев номидаги нефт-кимё синтези институти, Россия), сувли муҳитдан дихлорофенолни адсорбциялаш учун янги ярим қуруқ усул билан органобентонит олинган (Wuhan University of Science and Technology, Хитой), тўқилган нефтни утилизация қилувчи органобентонитни олиш усули ишлаб чиқилган (Қозон Миллий тадқиқот технологиялар университети, Россия), оқава сувлардан олти валентли хромни олиб ташлаш учун хитозан ёрдамида органофил адсорбент ишлаб чиқилган (Selcuk University, Туркия).

Дунёда ғовакли органобентонит материалларни ишлаб чиқариш бўйича қуйидаги қатор устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: қатламли тизимларга турли модификаторларни киритиш усулларини ишлаб чиқиш; табиий монтмориллонитлар ва синтетик лапонитлардан фойдаланиш; кутбли ва кутбсиз турли ифлослантитувчи моддаларни тозалаш учун

² Диссертация мавзуси бўйича чет эл илмий тадқиқотларининг таҳлили: <http://www.antoninisrl.com.>, <http://www.bottero.com.>, <http://www.ocmigroup.com.>, <http://www.sklostroj.cz.>, <http://www.emhartglass.com.>, <http://www.imaca.nl.>, <http://www.fivesgroup.com.>, <http://www.glasmaschinenbau-freital-gmbh.>, <http://www.parkinson-spencer.co.uk.>, <http://www.lattimer.com.>, и др. источники

органобентонит адсорбентларининг янги композицияларини ишлаб чиқиш, органобентонит адсорбенти, ташувчиси, тўлдирувчиси олиш учун модификатор сифатида маҳаллий хом ашё ва техноген чиқиндилардан фойдаланиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Бентонит модификацияси ва органогилларни яратиш жараёнлари бўйича тадқиқотлар соҳасида мақсадли изланишлар дунё миқёсидаги илмий мактаблар намоёндалари Лысенко А.А., Карнаухов А.П., Земнухова, Комаров В.С., Ратько А.И., Клушин В.Н., Никитина Т.В., Ермаков Д.В., Воловичева Н.А., Брызгалова Л.В., Амфлета Ч., Ергожина Е.Е., Акимбаева А.М. Тиньгаевой Е.А., Кузнецова И.О., Andini S., Shawky H., Chang M., Gupta V., Chen H., Garg U., Grimm A., Gurgel L., Malkos E., Dahlan I., Dinu M., Liu A., Vieira M. ва бошқалар томонидан олиб борилмоқда.

Ўзбекистонда К.С. Ахмедов бошчилигида модификацияланган қатламли тизимларнинг ғовакли тузилишини ўрганишга қаратилган мактаб ташкил этилган бўлиб, уларнинг вакиллари: Э.А.Арипов, Ф.Л.Глекел, С.С.Хамраев, С.Н.Аминов, А.А.Агзамходжаев, У.К.Ахмедов, Г.У.Рахматқариев, С.З.Мўминов, Б.Н.Ҳамидов, В.П.Гуро, Г.Р.Нарметова, С.А.Абдурахимов, И.К.Сатаев, О.К.Бейсенбаев, И.Д.Эшметов, О.К. Эргашев, Ш.А.Кулдашева, Д.С.Салиханова А.Б.Абдикамалова, Д.Ж.Жумаева ва бошқалар унинг ривожланишига катта ҳисса қўшдилар.

Қайд этиш жоизки, СФМлар тузилиши, унинг монтмориллонитнинг қатламлараро юзасидаги миқдори ва монтмориллонитнинг катион алмашинув сифимининг олинаётган органобентонитлар тузилишига таъсирини аниқлаш бўйича ҳозиргача фундаментал тадқиқотлар ўтказилмаган. Шу сабабли, ушбу йўналишдаги тадқиқотлар монтмориллонитнинг қатламлараро юзасига СФМларни мақсадли интеркаляциялаш учун услубий асосларни яратиш учун жуда муҳимдир.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг тадқиқот режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқотлари Қорақалпоқ давлат университети илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ А-ОТ-2021-357 «Қорақалпоғистон ҳудудининг табиий ва оқова сувларини тозалаш учун маҳаллий хом ашё (кўмир, бентонит) асосида сорбентлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш» мавзусидаги амалий лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади углеводород радикалининг тузилиши ва СФМлар қадоқлаш зичлигига кўра СФМ-бентонит комплексларининг тузилиши ва сорбция хусусиятларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

Крантау кони бентонит гилининг (БК) катион алмашинув сифимини (КАС) ўзгариш жараёнлари ҳамда уларнинг тузилиши ва адсорбцион хусусиятларига таъсирини ўрганиш;

КАС кўрсаткичи 104 (БК); 86 (БК86) ва 70 (БК70) мг*экв/100 г бўлган бентонитларда дигексадецилдиметиламмонийбромид (ДГДДМАБ) ва гексадецилтриметиламмонийбромид (ГДТМАБ)ларнинг адсорбция

жараёнларини тадқиқ қилиш;

рентгенфазавий таҳлил ва паст ҳароратли азот адсорбцияси асосида сирт заряди ва СФМларнинг табиатига қараб монтмориллонит таркибидаги структур ўзгаришларни аниқлаш;

органобентонитларнинг бўёқ эритмаларига нисбатан адсорбцион фаоллигига турли СФМларни интеркаляциялаш жараёнларининг таъсирини ўрганиш;

газсимон муҳитда кутбли ва кутбсиз молекулаларга нисбатан органобентонитларнинг адсорбцион хусусиятларини ўрганиш;

олеин кислотаси асосида янги СФМлар синтез қилиш ва улар ёрдамида органобентонит олиш;

октадецилтриметиламмоний бромид (ОДТМАБ) ва диоктадецилдиметиламмоний бромид (ДОДДМАБ) асосидаги органобентонитларнинг адсорбцион фаоллигини ўрганиш;

бўёқ цеҳи оқова сувларини тозалашда ва пестицидлардан зарарсизлантиришда органобентонитлар фаоллигини ўрганиш.

Тадқиқотнинг объекти ДГДМАБ, ГДТМАБ, ОДТМАБ ДОДДМАБ, бентонитлар, органобентонитлар, бўёқ цеҳи оқова сувлари, метил зарғалдоғи, метилен кўки ва ацетохлор эритмаларидан иборат.

Тадқиқотнинг предмети СФМни интеркаляциялаш усуллари, эритмалардан бўёқ, СФМ ва пестицидларнинг адсорбциясини, газсимон муҳитдан адсорбатларни, СФМ-монтмориллонит, СФМ-адсорбат ва органобентонит-адсорбат ўзаро таъсир механизмларини ва орғано-ноорғаник тизимларнинг сирт фаоллигини ўрганишдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишини бажаришда дисперс тизимларнинг физик-кимёвий хусусиятларини аниқлашнинг замонавий ва анъанавий усуллари: рентген люминесценцияси, термик ва электрон микроскопик, спектрал таҳлиллар ва коллоид кимёвий (адсорбцион, кондуктометрик) усуллардан кенг фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

термик ишлов бериш ҳарорати ва давомийлигининг ўзгариши Li-бентонитнинг структур хусусиятлари ўзгаришига таъсир этиши, бунда 110, 120 и 135°C ҳароратларда термик ишлов бериш натижасида катионалмашинув сиғимининг дастлабки 108 дан мос равишда 97, 85 ва 65 мг*экв/100 г гача камайиши аниқланган;

гилларнинг катион алмашинув сиғими (КАС)ни ўзгариши уларнинг ғоваклигини ўзгаришига таъсир этиши ва БК; БК86 ҳамда БК70 бентонит намуналарининг қатламлараро масофаси мос равишда 1,261; 1,253 ва 1,199 нм ни ташкил этиб, бу қатламлараро сув ҳажмининг камайиши ва ғовак майдонининг ўзгариши билан боғлиқлиги исботланган;

БКнинг қатламлараро бўшлиғи тўйинганидан сўнг, СФМларнинг кўшимча сорбцияси кузатилиб, бу силикат текисликлари юзасида мицелласимон тузилмаларнинг шаклланиши ёки қатламлараро фазода кўплаб қатламларнинг шаклланиши билан боғлиқ бўлиши, гилнинг катионалмашинув сиғими 3,85 ва 3,27 маротаба ортиши аниқланган;

ДГДДМАБ ва ГДТМАБнинг КАС қиймати 70 ммоль/100 г бўлган монтмориллонитдаги сорбция механизмлари одатда КАС юқори бўлган монтмориллонитларга ўхшашлиги исботланган, лекин ушбу намунанинг тез тўйиниши кузатилиб, бу интеркаляция учун мўлжалланган қатламлараро бўшлиқларнинг камлиги билан асосланган;

ДГДДМАБ миқдорининг $n=1/4$ дан $n=1/2$ гача ортиши билан БК нинг d_{001} рефлекс интенсивлигининг ўзгариши ҳамда 2,23 нм атрофида янги рефлекс пайдо бўлиши, $n=1 \leq 1,25$ қийматларда янада яққол намоён бўлиши ва БК қатламлари орасидаги ДГДДМАБ нинг псевдомоноқаватли тузилишига мувофиқ келиши аниқланган;

БК учун n нинг тўйинганлик даражаси ДГДДМАБ учун 3,8 ва ГДТМАБ учун 3,27 нм ни ташкил этиши, бу ҳолда интеркаляцияланган СФМлар мос равишда қатламлараро масофани 2,87-2,90 ва 2,35 нм гача ўзгартириши, бу эса ДГДДМАБ нинг псевдомоноқатламли ҳамда ГДТМАБнинг псевдо-уч қатламли интеркаляцияланган тузилишини тасвирлаши аниқланган;

тўйинганлик даражасининг ортиши билан микроғоваклар ҳажми дастлаб ортиши ва қуйи тўйинганлик даражасида максимал даражага етиши, кейинчалик пасая бошлаши, бу ДГДДМАБ алкил занжирларининг киритилиши туфайли микроғовакларнинг ифлосланиши ёки блокланиши билан боғлиқ бўлиши исботланган;

техник олеин кислотасидан унумдорлиги 88% дан юқори янги СФМларни, шунингдек уларга асосланган органобентонитларни синтез қилиш учун мақбул шароитлар яратилган, бу бойитилган бентонитнинг бўёқлар ва ацетохлорга нисбатан сорбция коэффициенти нинг 1,5-1,6 баравар ортишига олиб келиши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

монтмориллонитларнинг КАС ни ўзгартириш жараёнларининг услубий асослари ишлаб чиқилган;

метилоранж эритмаси ёрдамида монтмориллонитларга интеркаляцияланган СФМлар миқдорини аниқлашнинг услубий асослари яратилган;

монтмориллонитнинг қатламлараро бўшлиғига турли СФМларни интеркаляция қилиш учун мақбул шароитлар ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Илмий тадқиқотлар замонавий физик-кимёвий ва коллоид кимёвий усуллар ёрдамида олиб борилган, лаборатория ва ишлаб чиқариш шароитида тажриба синовлари Қорақалпоғистон Республикаси Экология ва атроф-муҳитни муҳофаза қилиш қўмитаси, Қорақалпоғистон Республикаси Сув хўжалиги вазирлигида ўтказилган ва синов далолатномалари билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти монтмориллонитларнинг КАСни ўзгартириш жараёнлари методологиясини ишлаб чиқиш, монтмориллонитларга интеркаляцияланган СФМлар миқдорини аниқлашнинг услубий асосларини ишлаб чиқиш, монтмориллонитнинг қатламлараро бўшлиғига турли СФМларни интеркаляциялаш учун мақбул шароитларни

яратиш билан асосланган бўлиб, турли мақсадлар учун органобентонитларни яратиш жараёнини мақсадли ўтказиш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти турли хил муҳитларни тозалаш, оқова ва табиий сувларни органик ва ноорганик ифлослантирувчилардан зарарсизлантириш учун адсорбентлар олиш ва турлича ғовакли материалларни тайёрлаш учун органобентонитларни олиш технологиясини ишлаб чиқишда ҳамда кимё ва кимёвий технология соҳасидаги таълим муассасаларида магистр ва бакалаврларни тайёрлаш жараёнига хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Крантау бентонити ва органик модификаторлар асосида органобентонитлар ишлаб чиқариш бўйича илмий натижалар бўйича:

эритмаларда СФМларни индикатор сифатида метилоранж ёрдамида аниқлаш усули Қорақалпоғистон Республикаси Нукус шаҳар Экология ва атроф-муҳитни муҳофаза қилиш қўмитасининг «2025-2030 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхатига» киритилган (Қорақалпоғистон Республикаси Экология ва атроф-муҳитни муҳофаза қилиш қўмитасининг 2023 йил 17 апрелдаги 01/18-8-1007 сон маълумотномаси). Натижада, оқова сувлардаги сирт фаол моддаларнинг қолдиқ таркибини оғирлиги бўйича 0,001% гача аниқлаш имконини беради;

дигексадцетилдиметиламмоний бромид, гексадецилтриметиламмоний бромид ва бентонит асосидаги адсорбентлар «SOF MEGA TEKSTIL» МЧЖнинг «2025-2030 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхатига» киритилган (Қорақалпоғистон Республикаси Экология ва атроф-муҳитни муҳофаза қилиш қўмитасининг 2023 йил 17 апрелдаги 01/18-8-1007 сон маълумотномаси). Натижада, ушбу адсорбентлар ёрдамида оқова сувларни дастлабки ранг интенсивлиги 1:1000 бўлган ҳолатда 98,3 ва 89,0% ни тозалаш имконини беради;

октадецилтриметиламмоний бромид ва бойитилган Крантау бентонити асосидаги адсорбентлар Қорақалпоғистон Республикаси Сув хўжалиги вазирлигининг «2025-2026 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхатига» киритилган (Қорақалпоғистон Республикаси Сув хўжалиги вазирлигининг 2024 йил 23 февралдаги 03/08-3-64 сон маълумотномаси). Натижада, тупроқ ва оқова сув тизимларида ацетохлор сорбцияси даражаси табиий бентонитларга нисбатан 1,5-1,6 баравар ошириш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқотнинг асосий натижалари 7 та халқаро ва 13 та Республика илмий-амалий конференцияларида муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси ва материаллари юзасидан 35 та илмий иш чоп этилган, жумладан 1 та ўқув қўлланма, 2 та монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси диссертацияларнинг асосий натижаларини нашр этиш учун тавсия қилган илмий нашрларда 11 та илмий мақола, шундан 4 та республика ва 7 та халқаро журналларда нашр қилинган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, 5 та боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва илоадан ташкил топган. Диссертация ҳажми 174 бетдан иборат.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида олиб борилаётган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предмети баён этилган, тадқиқотларнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва техника тараққиётининг устувор йўналишларига мувофиқлиги кўрсатилган, илмий янгилиги ва амалий натижалари баён этилган, натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, саноат тажриба-синовлари, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **«Органобентонитларни яратиш масаласининг ҳозирги ҳолати. СФМ-монтмориллонит тизимининг ғовакли тузилиши ва функционал хусусиятларига қатламли материал таркиби ва СФМлар тузилишининг таъсири»** деб номланган биринчи бобида СФМ-бентонит тизимларининг тузилиши ва адсорбцион хусусиятларига турли омилларнинг таъсирини аниқлаш бўйича тадқиқотларнинг ҳозирги ҳолатига бағишланган илмий-техник адабиётларда ва патент нашрларида чоп этилган ишларнинг танқидий таҳлили ва улардан турли соҳаларда фойдаланиш истиқболлари муҳокама қилинган.

Адабиётларни таҳлили маҳаллий бентонит гилларининг юқори ғовакли ва адсорбцион хусусиятлари билан ажралиб турадиган органобентонитларни яратиш учун истиқболли материаллар бўлиши мумкинлигини кўрсатди. Адабиётларни таҳлил қилиш ушбу ишда белгиланган мақсад ва вазифаларни шакллантиришга имкон берган.

Диссертациянинг **«Органобентонитларни яратиш учун бентонитларни модификациялаш учун танланган объектлар ва уларни тадқиқ қилиш усуллари»** деб номланган иккинчи бобида Каратау конидан бентонитнинг таркиби ва тузилиши батафсил таҳлил қилинган.

Бентонитнинг минералогик таркиби ва унинг модификацияланган шакллари рентген дифракцияси (CuK α нурланиши билан Shimadzu компаниясининг XRD-6100 дифрактометри), термогравиметрия (Paulik-Paulik-Erdey дериватографи) ва сканерловчи электрон микроскоп (EVO MA10 SEM Carl Zeiss сканерловчи электрон микроскопи) ёрдамида комплекс таҳлил қилинган бўлиб, булар модификациялаш жараёнида модданинг хусусиятлари ўзгаришини аниқлаш имкониятини берди.

Адсорбентларни яратиш учун бентонитни бойитиш жараёнларида қуйидаги усуллар қўлланилган: механик ажратиш ва тиндириш; сода эритмаси билан ишлов бериш. Ушбу усул минимал миқдордаги кумсимон қўшимчаларни сақлаган монтмориллонит билан бойитилган бентонитни олиш имконини беради. Рентген фазавий таҳлил натижаларига кўра бойитиш натижасида монтмориллонит, клиноптилолит ва иллит миқдорининг ортиши гил бўлмаган минераллар, асосан паст ҳароратли тригонал кварц миқдорининг камайиши ҳисобига кузатилган.

1-жадвалда рентген фазавий таҳлил натижалари асосидаги намуналарнинг минералогик таркиби бўйича маълумотлар келтирилган.

1-жадвал.

Намуналарнинг минералогик таркиби, %

Намуна	ММ	кварц	каолин	иллит	хлоридлар	қўшим.
даст.	44,5	10,1	9,8	23,5	2,3	9,8
бойит.	91,8	0,2	0,9	6,1	0,1	0,9

Гиллар минералогик таркибининг таҳлили бойитишдан кейинги сезиларли ўзгаришларни намойиш этди. Бойитилган намунада Монтмориллонитнинг миқдори 44,5 дан 91,8% гача сезиларли даражада ортган, бу эса бойитиш жараёнининг самарадорлигини кўрсатади. Кварц миқдори дастлабки намунадаги 10,1% дан бойитилган намунада 0,2% гача кескин камаяди. Бу гилнинг адсорбцион хусусиятларига ҳисса қўшмайдиган ушбу минералдан муваффақиятли тозаланганини кўрсатади.

Каолин миқдори камроқ даражада бўлса ҳам, 9,8% дан 0,9% гача камайган. Шунингдек, иллитнинг ҳам улуши камайиб (23,5 дан 6,1% гача), бу бентонит адсорбцион сифатларининг ортишига ҳисса қўшиши мумкин.

Умумий ҳолда, бойитиш монтмориллонит улушини ошириш ва аралашмалар ҳамда бошқа минераллар миқдори камайтириш орқали бентонит сифатининг сезиларли яхшиланишига олиб келади. Минералогик таркибнинг ўзгариши ўрганилаётган намуналарнинг дисперслигига таъсир қилади, уларнинг бойитилган шаклларида дисперсликнинг бир неча мартага ортгани кузатилади.

Гилларнинг катион алмашинуви хусусиятларини ўзлаштириш маълум саноат қўлланмалари учун яхшиланган ёки ихтисослашган функционал хусусиятларга эга органобентонитларнинг янги турларини ишлаб чиқишга имкон беради.

2-жадвал.

Бойитилган БК намунасининг катион алмашинув комплекси таркиби (мг*эқв/100 г)

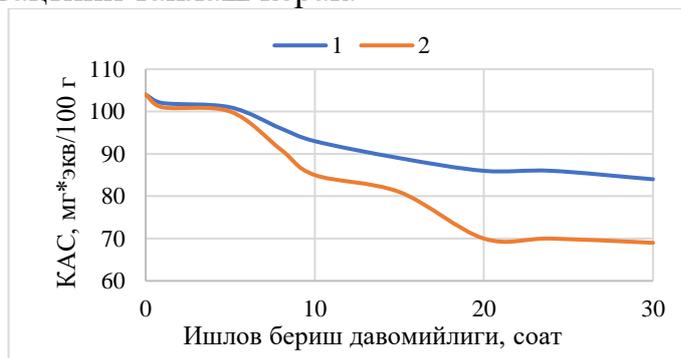
Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ _{катион}
88,6	11,8	3,1	0,5	104,0

2-жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, натрий катионлари катион алмашинув сифимининг (КАС) энг катта улушини (88,6 мг*эқв/100 г) ташкил қилади, бу бентонитнинг натрий ионлари билан юқори тўйинганлигини кўрсатади. Калций ва магний оз миқдорда (мос равишда 3,1 ва 0,5 мг*эқв/100 г) мавжуд бўлиб, уларнинг концентрациясини камайтириш бойитиш жараёнининг самарадорлигини оширади.

Бентонитнинг катион алмашинув сифими материалнинг СФМлар каби органик модификаторлар билан алмашиш қобилиятига бевосита таъсир қилади. КАСни тадқиқ қилиш ва ўзгартириш ҳосил қилинадиган комплексларнинг сорбция хусусиятларини оптималлаштиришда, яъни зарур хусусиятларга эришиш йўлида жуда муҳимдир.

Тадқиқот давомида бойитилган бентонит гили (БК) литий хлорид (LiCl) ёрдамида литий ионлари (Li⁺) билан тўйинтирилган. Бентонитнинг катион алмашинув сифимини ўзгартириш учун бентонит 104-БК намунасига бир соатдан 24 соатгача термик таъсир кўрсатилди. Илмий манбалардан маълумки,

зарур КАСга эришиш учун дастлабки бентонитнинг структуравий хусусиятларини ҳисобга олиш ва тегишли ҳарорат ҳамда ишлов бериш вақтини танлаш керак.



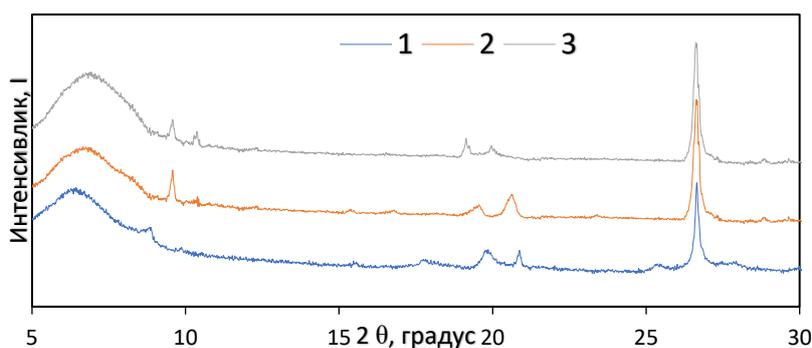
1-расм. Турли ҳароратларда иссиқлик билан ишлов бериш давомийлигининг БК намунасининг КАСга таъсири:
1) 120°C; 2) 135°C.

Хофман-Клемен эффектига кўра, бентонит маълум бир ҳароратгача қиздирилганда, кичик литий ионлари унинг тузилишига ўтиб, бошқа катионлар билан алмашилиш имкониятини чеклайди. Ушбу жараён натижасида литий билан ишланган бентонитнинг катион алмашинув сиғими (КАС) камаяди. Алмашинган литий ионларининг ҳажми, шунингдек КАСнинг тегишли пасайиши ишлов бериш ҳароратига мутаносибдир. Ушбу усул бентонитнинг СФУ ни бошқариш имконини беради.

1-расмда бентонитнинг катион алмашинув сиғимига (КАС) иссиқлик билан ишлов бериш вақтининг таъсири кўрсатилган. 1-эгри 120°C, 2-эгри эса 135°C да ишлов беришга тааллуқли. Иккала чизма ҳам иссиқлик билан ишлов бериш давомийлигининг ортиши билан КАСнинг камайишини кўрсатади. КАС нинг камайиши юқори ҳароратда (135) ишлов берилган намуна учун аҳамиятлироқ бўлиб, бу бентонитнинг катион алмашинув хусусиятларига ҳароратнинг янада кучли таъсир этишини кўрсатади. Ушбу натижалар бентонитнинг хусусиятларини саноат ва бошқа амалий қўлланмаларда тартибга солиш учун ишлатилиши мумкин.

Юқори ишлов бериш ҳарорати КАСнинг сезиларли даражада пасайишига олиб келади, бу монтмориллонитни модикация қилиш жараёнида ҳарорат шароитларининг аҳамиятини таъкидлайди. Олинган бентонит намуналари 84 ва 70 мг*экв/100 г катион алмашилиш сиғимига эга бўлиб, кейинчалик органик СФМлар билан модификациялаш учун ишлатилган.

2-расмда танланган бентонит намуналарининг диффрактограммалари келтирилган. Рентгенограмма таҳлили шуни кўрсатадики, намуналарнинг катион алмашилиш қобилиятидаги фарқлар қатламлараро масофанинг ўзгаришига олиб келади. БК ва БК86 намуналари учун d_{001} нинг асосий чўққиси мос равишда 1,261 нм ва 1,253 нмда жойлашган. БК70 намунасида юқорироқ 2 θ бурчакка силжиш кузатилиб, бу тахминан 1,199 нм кичикроқ қатламлараро масофага тўғри келади. Гидрофил катионлар концентрациясининг камайиши қатламлараро сув миқдорининг камайишига олиб келади, бу эса қатламлараро масофанинг кичрайишига олиб келади деб тахмин қилинади. Бу монтмориллонит билан боғланган сувнинг бир қисмини йўқотилишини ва ғовак бўшлиғининг ўзгаришини кўрсатиши мумкин, бу эса ўз навбатида сиртнинг кислоталилигига таъсир қилади.



2-расм. Намуналарнинг рентгенограммалари: 1) БК; 2) БК86; 3) БК70.

Ушбу тадқиқотда бентонит намуналарининг ғовакли тузилишининг хусусиятларини аниқлаш учун статик адсорбция қурилмаси Quantachrome Nova 1000e да 77К паст ҳароратли азот адсорбцияси усули қўлланилган. 3-жадвалда олинган изотермалар асосида ғовакли структуранинг параметрлари келтирилган.

3-жадвал.

Азот адсорбцияси ва десорбцияси асосида олинган намуналарнинг текстура хусусиятлари

	S^I , м ² /Г	S^2 , м ² /Г	t -Plot*, м ² /Г	V_a , см ³ /Г	V_b , см ³ /Г	R , Å	D , Å	D^* , Å
БК	53,13	52,19	0,941	0,039	0,087	44,6	14,23	4,39
БК86	57,07	56,03	1,031	0,040	0,093	44,1	14,33	4,40
БК70	48,01	47,17	0,894	0,033	0,079	44,7	14,37	4,41

¹–БЭТ бўйича солиштирма сирт юзаси; ²–мезоғовакларнинг солиштирма сирт юзаси, м²/г; * - ташқи юза; - ўртача ғоваклар кенлиги; * - микроғовакларнинг ўртача ўлчами; R – ғовакларнинг ўртача ўлчами.

БК86 намунаси БЭТ усули ва мезоғовакларнинг ҳажми бўйича энг катта солиштирма сирт юзага эга, бу БК ва БК70 билан таққослаганда янада ривожланган ғовакли тузилмани кўрсатиши мумкин. БК86 намунасини бойитилган БК билан солиштирганда катион алмашинуви сиғимининг (КАС) кузатилаётган камайиши унинг азот адсорбцияси маълумотларига асосланган юқори текстур хусусиятларини намойиш этишига тўсқинлик қилмайди. Бу БК86 қатлам оралиғидаги ион миқдорининг камайиши билан боғлиқ бўлиши мумкин бўлиб, ўз навбатида физик азот адсорбцияси жараёнларида самарали иштирок этадиган янада ривожланган микроғовакли тузилманинг шаклланишига ёрдам беради.

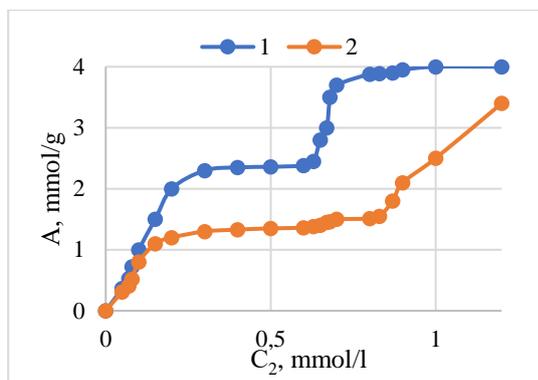
БК70 энг кичик солиштирма сирт ва ташқи юзани намойиш этиб, бу паст ғоваклилик кўрсаткичи билан боғлиқ. Ғоваклар ва микроғовакларнинг ўртача ҳажми барча намуналарда ўхшаш бўлиб, бу уларнинг микроструктуравий хусусиятларининг ўхшашлигини кўрсатади. БК ва БК86 билан таққослаганда БК70 намунаси учун азот адсорбциясининг текстур хусусиятларининг пасайиши ғоваклиликнинг пастлигини ва натижада адсорбция учун кичикроқ солиштирма сирт юзани кўрсатади. Бу БК70 структурасида озроқ ионлар ва камроқ микроғоваклар туфайли қатламлараро бўшлиқнинг зичроқ қадоқланиши билан боғлиқ, унинг азотни ушлаб туриш қобилиятини пасайтиради.

«Монтмориллонит-СФМ тизимининг структуравий хусусиятлари: СФМларни қадоқланиш зичлигининг таъсири ва монтмориллонит юзасининг табиати» деб номланган учинчи бобда тадқиқот монтмориллонит-СФМ тизимининг таркибий хусусиятларини ўрганишга қаратилган. Модификация жараёни учун асос сифатида катион алмашинуви сифимининг (КАС) турли қийматларига эга монтмориллонит намуналари ишлатилган. Ушбу намуналарни СФМлар ёрдамида модификацияга тайёрлаш учун 5 грамм монтмориллонит ва 300 мл сувдан иборат суспензиялар тайёрланди.

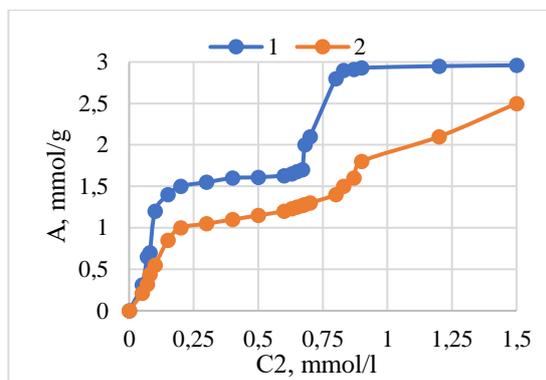
Сирт фаол моддаларнинг эритмалари олдиндан белгиланган миқдордаги СФМларни 100 мл сувда $70 \pm 1^\circ\text{C}$ ҳароратда эритиб, бир соат давомида доимий аралаштириш йўли билан тайёрланди. СФМлар концентрацияси БК учун 0,416 дан 5,2 ммол/г гача, БК86 учун 0,344 дан 4,3 ммол/г гача, ва БК70 учун 0,28 учун 3,5 ммол/г гача, бентонитларнинг катион алмашилиш сифимидан 2,5 баравар кам ва 5 баравар юқори диапазонлар қамраб олинди. Ушбу эритмалар гил суспензияларига қўшилиб, кейинчалик 70°C да 4 соат давомида сақланди. Қаттиқ фаза центрифугалаш йўли билан ажратилиб, дистилланган сув билан ювилди ва 80°C да қуритилди. Намуналар майдаланиб, 154 микронли элакдан ўтказилди. Sigma-Aldrich компанияси томонидан ишлаб чиқарилган дигексадецилдиметиламмоний бромид (ДГДМАБ) ва гексадецилтриметиламмоний бромид (ГДТМАБ) ёрдамида органобентонитлар олинди. Эритмалардаги СФМлар концентрацияси СФМ-метилоранж (МО) комплексининг ютилиш интенсивлигига асосланган калибрлаш графиги асосида алкиламмонийли СФМларнинг МО билан ўзаро таъсирдан фойдаланган ҳолда УБ ва кўринадиган нурда оптик зичлик таҳлили билан аниқланди. СФМ-МО комплексининг ютилиш интенсивлиги СФМлар концентрацияси билан ўзаро боғлиқ бўлиб, тизимдаги СФМлар таркибини аниқ аниқлаш учун калибрлаш графикларини яратишга имкон беради.

МО сирт фаол моддалар билан ўзаро таъсирлашганда, молекулалар орасидаги электростатик ва гидрофоб ўзаро таъсир туфайли бўёқнинг ютилиш соҳаси силжийди. Сувли тизимда метилоранж (МО) билан $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}+\text{Br}$ ($n = 14-16$) бирикмасининг молекулаларини ўрганиш жараёнида ҳосил бўлган комплекснинг ютилиш спектри 370-390 нм оралиғида намоён бўлиши аниқланиб, бу тадқиқот натижалари билан тасдиқланди. СФМга боғланган МО концентрациясининг 50 мартадан зиёд камайиши адсорбцион спектрнинг 20 нм га қисқа тўлқинлар томон силжишига олиб келади.

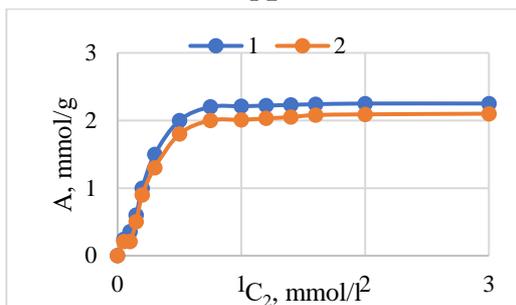
3-расмда БК, БК86 ва БК70 га интеркаляцияланган ДГДМАБ ва ГДТМАБ нинг СФМнинг бошланғич концентрациясига боғлиқлик эгрилари тасвирланган. Кўриниб турибдики, ушбу эгрилар бир-биридан фарқ қилади. Агар БК ва БК86 намуналари учта асосий қисмга бўлинган эгрилар билан тавсифланса, БК70 учун эгрилар максимал даражага етишини кўриш мумкин, ва сўнгида иккала СФМлар учун концентрациянинг янада ортиши билан барқарорлашади.



A



B



C

3-расм. БК (А), БК86 (В), БК70 (С)
намуналарида ДГДМАБ (1) ва
ГДТМАБ (2) нинг сорбция изотермлари.

3-расмдан кўриниб турибдики, монтмориллонитнинг дастлабки тезкор тўйинганлиги иккала СФМлар учун ҳам кузатилади, бу ДГДМАБ катионларининг гил қатлами оралиғига юқори мойиллигини кўрсатади. Ушбу концентрация оралиғида (0 дан 0,2 ммол/л гача) асосий сорбция механизми ион алмашинувиға яқиндир. Монтмориллонитда СФМларнинг сорбцияси 0,2 дан 0,65 ммол/л гача бўлган қолдиқ концентрацияда секинлашади ва амалда барқарорлашади, бу қатламлараро бўшлиқнинг СФМ катионлари билан тўйинганлигини кўрсатади.

Эритмадаги СФМлар концентрациясининг 0,65 ммол/л ва ундан юқори қийматларға ортиши билан монтмориллонитнинг қўшимча тўйинганлиги содир бўлади, бу айниқса ДГДМАБ учун сезиларлидир. ДГДМАБ нинг кейинги эквивалентдан ортиқ сорбцияси қатламлараро бўшлиқда эмас, балки гил текисликларининг ташқи юзасида кўп қатламли структуранинг шаклланиши билан боғлиқ.

ДГДМАБ учун қатламлараро бўшлиқнинг тўйиниши тахминан 2,45 ммол/г концентрациясида (СФМларнинг эритмадаги қолдиқ концентрацияси 0,63 ммол/л бўлганда) эришилади. Ушбу қиймат гилнинг катион алмашинув сиғимидан (1,04 ммол/г) 2,36 барабар юқоридир. Ҳолбуки, ГДТМАБ учун бу кўрсаткичға тахминан 1,55 ммол/г адсорбцияланиш миқдориди (эритмада 0,83 ммол/л қолдиқ концентрацияси билан) эришилади, бу гилнинг КАСидан 1,49 барабар юқори.

Қатламлараро бўшлиқ тўйинганидан сўнг, СФМларнинг қўшимча сорбцияси кузатилади, бу силикат пластиналари юзасида мицеллага ўхшаш тузилмаларнинг шаклланиши ёки қатламлараро бўшлиқда кўп қатламларнинг шаклланиши билан боғлиқ. Ушбу механизм бошқа катионли СФМлар учун ҳам кузатилган, бу ҳар хил турдаги СФМлар учун ушбу жараённинг

умумлаштирилган хусусиятини тасдиқлайди. Ушбу гил намунасида адсорбцияланган ДГДМАБ ва ГДТМАБ нинг умумий миқдори 4,0 ва 3,4 ммол/г ни ташкил қилиб, бу гил КАСидан 3,85 ва 3,27 баравар юқоридир.

Юқоридаги ҳолатда бўлгани каби, иккала СФМлар учун ҳам БК86 нинг тезкор дастлабки тўйиниши кузатилади. КАС қиймати 86 ммол/100 г бўлган монтмориллонит учун ДГДМАБнинг дастлабки ютилиши ГДТМАБГА нисбатан юқоридир. Бу ДГДМАБнинг ушбу монтмориллонит учун юқори мойиллигини кўрсатиши мумкин.

Ҳар икки ҳолда ҳам яққол тўйиниш соҳаси мавжуд, аммо ДГДМАБ учун эритмада 0,4 мол/л га яқин концентрацияда эришилади, ГДТМАБ учун эса тахминан 0,3 мол/л дан бошланади. Ушбу фарқлар СФМларнинг турли хил тузилиши ва кимёвий хусусиятларига боғлиқ. Бироқ, қатламлараро бўшлиқ тўйинганидан сўнг, иккала СФМлар учун ҳам қўшимча сорбцияланиш давом этади. Шунга қарамай, бу монтмориллонит юзасида мицеллалар ёки қатламлараро бўшлиқда кўп қатламларнинг шаклланиши билан боғлиқ.

КАС қиймати 86 ммол/100 г бўлган монтмориллонит учун ДГДМАБ билан тўйиниш соҳаси КАС қиймати 104 ммол/100 г бўлган монтмориллонит билан таққослаганда эритмадаги СФМларнинг бироз юқори концентрациясида (БК учун 0,62 га қарши 0,70 ммол/л) содир бўлади. Бу КАС қиймати кичикроқ бўлган монтмориллонит ДГДМАБ асосида интеркаляциялаш учун камроқ мавжуд соҳалар сақлашини кўрсатади. Бироқ, ГДТМАБ учун фарқ унчалик сезиларли бўлмай ($C_2=0,83$), ушбу СФМнинг сорбция механизми монтмориллонитнинг КАС қийматига нисбатан камроқ сезгирлигини намоён этади.

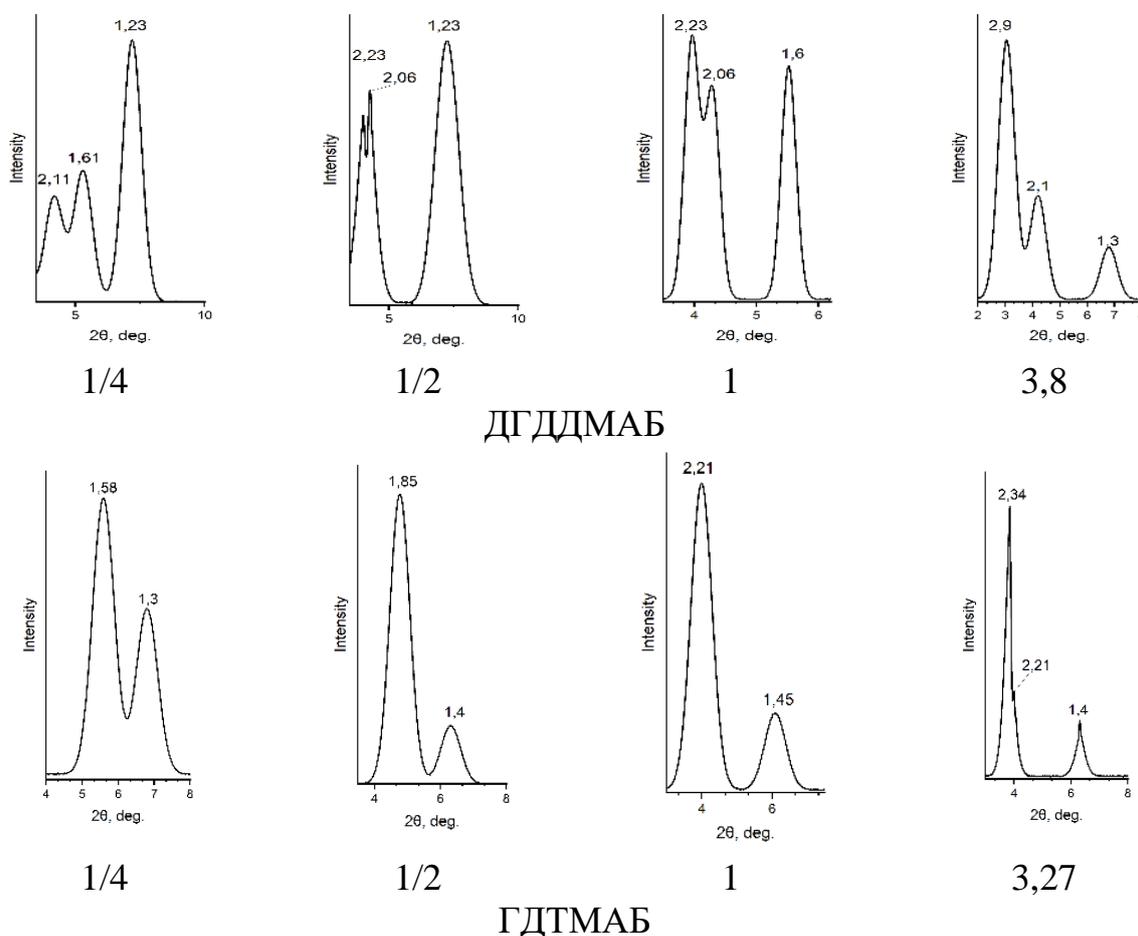
Мазкур гил намунасида адсорбцияланган ДГДМАБ ва ГДТМАБ нинг умумий миқдори мос равишда 2,96 ва 2,5 ммол/г ни ташкил этади ва бу гилнинг КАС қийматидан мос равишда 3,44 ва 2,91 баробар ортиқдир.

БК70 намунаси учун ҳар икки СФМлар дастлабки адсорбцияси тез содир бўлади ва 0,2 мол/л концентрацияда монтмориллонитда СФМларнинг ютилиши сезиларли даражада ортади. Аввал таъкидлаб ўтилганидек, ушбу намунадаги СФМларнинг адсорбцияси икки босқичда давом этади. СФМларнинг 1 ммол/л қолдиқ концентрациясида адсорбцияланган ДГДМАБ миқдори 2,21 ммол/г га етади, бу монтмориллонитнинг КАС қийматидан тахминан 3,16 баробар кўпдир. ГДТМАБ учун эритмадаги бундай қолдиқ концентрацияда ютилган миқдор 2,01 ммол/г га етади ва монтмориллонитнинг КАС қийматидан тахминан 2,87 баробар кўпдир.

КАС қиймати 70 ммол/100 г бўлган монтмориллонитда ДГДМАБ ва ГДТМАБнинг сорбция механизмлари одатда КАС кўрсаткичи юқори бўлган монтмориллонитларга ўхшайди. Бироқ, 70 ммол/100 г КАСга эга монтмориллонит тезкор тўйинишни кўрсатади, бу интеркаляция учун камроқ етарли қатламлараро соҳалар туфайли бўлиши мумкин. Ушбу монтмориллонит учун СФМларнинг мойиллигида ҳам озгина фарқ бор, бунда ДГДМАБ ГДТМАБ билан таққослаганда жуда юқори сорбцияни кўрсатади.

Бентонитлардаги СФМларнинг сорбция зичлигидаги фарқ уларнинг адсорбцияси ва заряд хусусиятларига боғлиқ. Заряди камайган бентонитларда

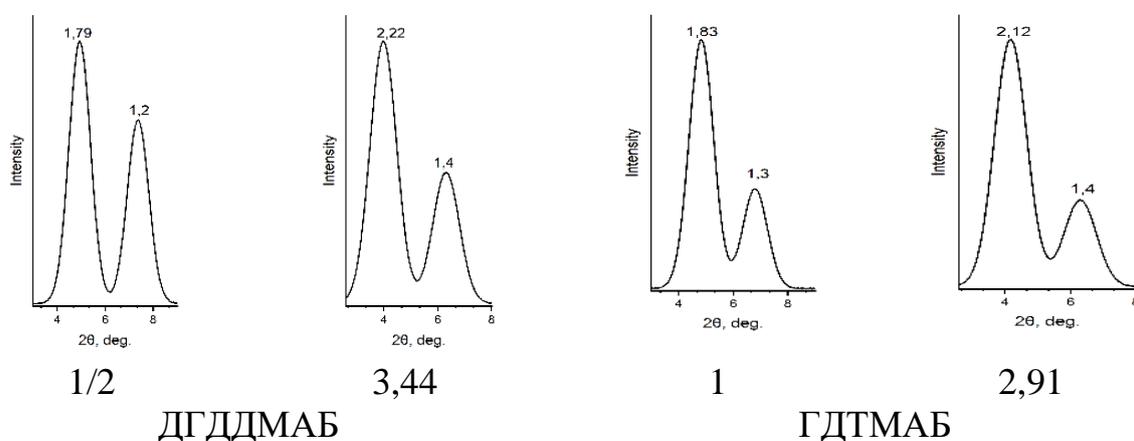
зарядланган жойлар орасидаги катта масофа СФМларнинг кичик концентрациясида ион алмашинувиға ёрдам беради ва СФМлар зичлигини камайишига олиб келади. СФМларнинг юқори концентрациясида гидрофоб ўзаро таъсирлашув ҳисобига СФМлар орасидаги бўшлиқни камайтиради ва СФМларнинг зарядсиз жойларга тарқалишини ёрдам беради, бу эса турли зарядли бентонитларда қадоқлаш зичлигининг бир хил бўлишига олиб келади. БК, БК86 ва БК70 учун КАС устидан ДГДДМАБ миқдорининг тажриба асосида ўрнатилган коэффициентлари мос равишда 3,85; 3.44 ва 3.21 ни ташкил қилиб, адсорбциядаги фарқларни кўрсатади. ГДТМАБ адсорбцияси БК 70 учун юқори бўлди. ДГДДМАБ адсорбциясидан кейинги БК нинг рентген фазавий таҳлили аралаш гил тузилишини ифодалайдиган турли масофадаги қатламларга эга кристалитлар мавжудлигини кўрсатди.



4-расм. Органомодификацияланган БК намуналарининг рентгенограммалари.

ДГДДМАБ миқдорининг $n=1/4$ дан $n=1/2$ гача ортиши билан икки рефлекс орасидаги интенсивлик тақсмотида ўзгариш кузатилди. Гилнинг модификатор билан $n=1/2$ ва юқори тўйинганлик даражасида янги рефлекс ажралиб, тахминан 2,23 нм масофага эга бўлган кўшимча чўққини ҳосил қилади ва $n=1 \leq 1,25$ да яққол кўринади. Бундай тўлиш билан ($n=1/4$ дан $n=1/2$ гача) БК қатламлари орасидаги ДГДДМАБ нинг псевдо-моноқаватли тузилишини тахмин қилиш мумкин. n ни 3,8 гача ошириш ушбу чўққини 2,87-2,90 нм қатламлараро масофага тўғри келадиган кичикроқ рефлекс

бурчакларига силжитади. Бундай ҳолда, интеркаляцияланган СФМнинг псевдо-икки қатламли тузилишини тахмин қилиш мумкин. Шунга қарамай, қатламлараро масофанинг кўрсатилган қийматлари БКни диоктадецилдиметиламмоний бромид билан модификациялашдан аввал олинган натижалардан сезиларли даражада фарқ қилади. Бу, эҳтимол, биринчи навбатда, ММ хусусиятларига ва шундан кейингина СФМларнинг хусусиятларига боғлиқ, чунки солиштирилган СФМлар табиати ва ўлчами жиҳатидан бир оз фарқ қилади. ГДТМАБ иштирокида модификацияланган монтмориллонит (БК) рентгенограммалари таҳлил асосида ГДТМАБ нинг $n=0,25$ микдорида ютилиши билан 1,51-1,58 нм гача бўлган қатламлараро масофага эга ноёб рефлекс ҳосил бўлиши аниқланди. Ушбу ҳодиса ДГДМАБ ёрдамида олинган маълумотларга зиддир. Ушбу фарқ ГДТМАБ молекулаларининг ўлчамидаги фарқлар туфайли юзага келади деб ҳисоблаш мумкин.

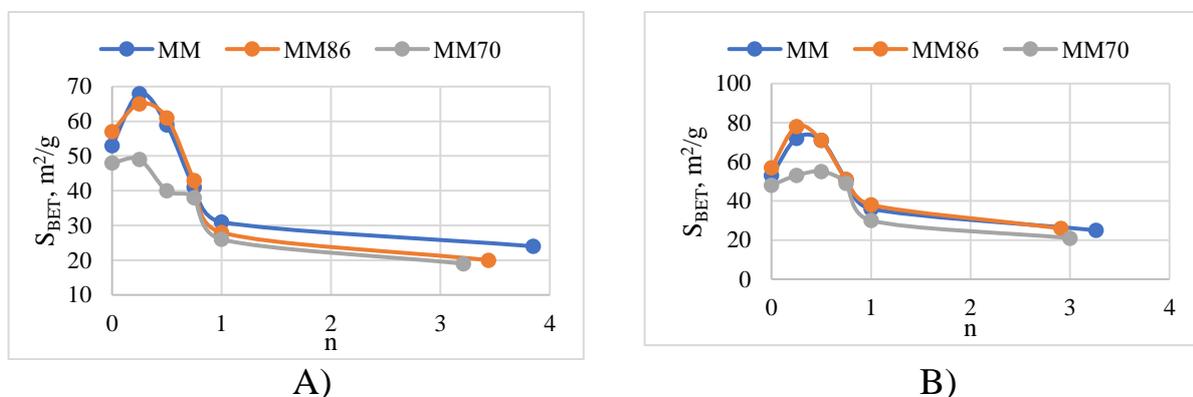


5-расм. Органомодификацияланган БК86 намуналарининг рентгенограммалари.

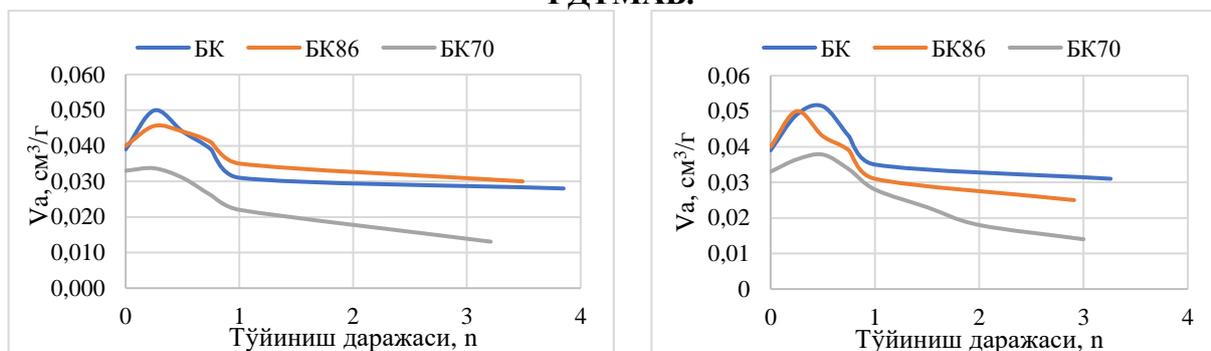
БК нинг ГДТМАБ билан ўзаро таъсири қатламлараро бўшлиқни оширади: $n=0,5-0,6$ да 1,84-1,85 нм гача ва $n=3,27$ да 2,21-2,34 нм гача. Рентгенограммалар шуни кўрсатадики, ГДТМАБ концентрациясининг ортиши билан БК86 ва БК70 учун қатламлараро масофа катталашади, БК70 учун ўзгаришлар кам бўлиб, ГДТМАБ нинг кичик тартибланган моноқатламни шаклланишини кўрсатади. $n=1$ ва максимал тўлдирилишида (БК86 учун тахминан $n=2,91$ ва БК70 учун $n=3,00$), қатламлараро майдони кенгайиб, гил пластиналарига параллел равишда ГДТМАБ алифатик занжирларининг учта қатлами билан тузилгани ҳосил қилади. ГДТМАБ адсорбциясининг БК86 га нисбатан БК70 да юқори бўлишига қарамай, ГДТМАБ БК70 га ютилган СФМларнинг умумий ҳажмига нисбатан оз фоизни ташкил этиб, бу БК70 учун қатламлараро масофанинг кичик қийматларига мос келади.

«Органобентонитларнинг тузилишига боғлиқ адсорбцион хусусиятлари» деб номланган тўртинчи бобда органобентонитларнинг тузилишига қараб адсорбцион хусусиятларини ўрганиш натижалари келтирилган. Тадқиқот органобентонитларнинг тузилиш хусусиятлари ва уларнинг турли моддаларни адсорбциялаш қобилияти ўртасидаги боғлиқликни аниқлашга қаратилган.

Монтмориллонит намуналари солиштирма сирт юзасининг n қийматига боғлиқлик эгрлари 6-расмда келтирилган. БК-ДГДМАБ тизимида n қийматининг 0,25 га ортиши билан солиштирма сирт юзаси 53 дан 68 m^2/g гача ортади, лекин кейин $n=3,85$ да 24 m^2/g гача камайишни бошлайди. Шунга ўхшаш ўзгаришлар БК-ГДТМАБ тизимида ҳам кузатилади.



6-расм. Солиштирма сирт юзанинг n қийматига боғлиқлиги: А) ДГДМАБ; В) ГДТМАБ.



7-расм. Бентонитларнинг тўйинганлик даражасига (ДГДМАБ) кўра микроғоваклар ҳажмининг ўзгариши.

8-расм. Бентонитларнинг тўйинганлик даражасига (ГДТМАБ) кўра микроғоваклар ҳажмининг ўзгариши.

БК86 тизимлари учун $n=0,25$ микдорда ДГДМАБ нинг киритилиши билан солиштирма сирт юза дастлабки БК (57 m^2/g) билан таққослаганда 65 m^2/g га ортади. $n=3,44$ концентрацияда у 20 m^2/g га етади, ГДТМАБ билан тўйинишида эса бу кўрсаткич 26 m^2/g ($n = 2.91$) қийматга эга.

БК70-ДГДМАБ тизими учун солиштирма сирт юзасининг ўсиши $n=0,25$ да 48 m^2/g дан 49 m^2/g гача деярли ўзгаришсиз, кейинчалик $n=3,21$ да 19 m^2/g гача камаяди. ГДТМАБ ҳолатида $n = 0,25$ да солиштирма сирт юзаси 48 дан 53 m^2/g га ортади ва кейинчалик максимал ($n=3$) тўйинганликда 21 m^2/g гача камаяди.

БК намунаси учун микроғовакларнинг ҳажми 0,039 cm^3/g ни ташкил қилади. Тўйиниш даражасининг 0,25 гача ортиши билан V_a ҳажми 0,050 cm^3/g гача ўзгариб, бу микроғоваклар ҳажмининг ортишини кўрсатади. Кейинчалик 0,5; 0,75 ва 1 тўйинганлик даражасида микроғоваклар ҳажми мос равишда 0,044; 0,039 ва 0,031 cm^3/g гача камаяди. $n=3,85$ кўрсаткичда ДГДМАБ билан тўйинганликда V_a minimal қиймати 0,028 cm^3/g га етади, бу тўйинганлик даражасининг ортиши билан микроғовакларнинг сезиларли камайишини кўрсатади.

Бентонит БК86 учун $n=0,25$ да микроғоваклар ҳажми $0,046 \text{ см}^3/\text{г}$ гача ортади. $0,5$ ва $0,75$ га навбатдаги ўсиш билан микроғоваклар ҳажми мос равишда $0,044$ ва $0,041 \text{ см}^3/\text{г}$ гача камаяди. Тўйиниш билан ($n=3,49$) V_a $0,030 \text{ см}^3/\text{г}$ гача тушади. БК70 бентонити учун микроғовакларнинг дастлабки ҳажми $0,033 \text{ см}^3/\text{г}$ ни ташкил қилади. Тўйинганликда ($n=3,21$) микроғоваклар ҳажми минимал $0,013 \text{ см}^3/\text{г}$ га етади, бу учала намуна орасида микроғоваклар ҳажмининг энг кўп камайиши ҳисобланади.

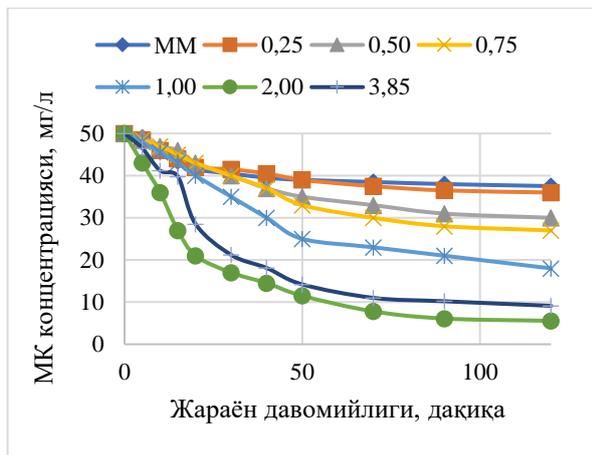
БК бентонитини ГДТМАБ билан $n=0,25$ миқдорда модификацияланганда микроғоваклар ҳажми $0,049 \text{ см}^3/\text{г}$ гача ортади. $0,5$ тўйиниш даражасида микроғоваклар ҳажми кўшимча равишда $0,051 \text{ см}^3/\text{г}$ гача катталашади. Шундан сўнг, $0,75$ ва 1 тўйинганлик даражасида микроғоваклар ҳажми камайишни бошлайди ва мос равишда $0,043$ ва $0,035 \text{ см}^3/\text{г}$ га етади. Тўлик тўйинганликда $n=3,26$, микроғоваклар ҳажми $0,031 \text{ см}^3/\text{г}$ гача камаяди.

БК86 бентонити учун микроғовакларнинг дастлабки ҳажми ҳам $0,040 \text{ см}^3/\text{г}$ ни ташкил қилади. Тўйиниш даражасининг $0,25$ гача ортиши билан микроғоваклар ҳажми $0,050 \text{ см}^3/\text{г}$ га етади. $n=2,91$ юқори тўйинганлик даражасида V_a $0,025 \text{ см}^3/\text{г}$ гача камаяди. БК70 бентонити учун максимал тўйиниш даражаси $n=3$ да микроғоваклар ҳажми минимуми $0,014 \text{ см}^3/\text{г}$ га етади.

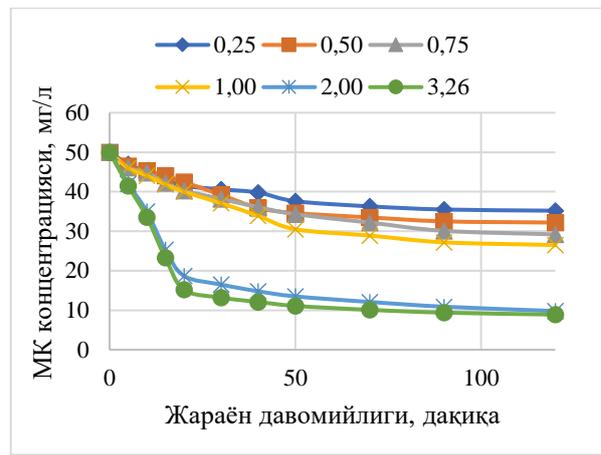
Сўнг метилен кўки (МК) нинг сувли эритмасига нисбатан турли органобентонит намуналарининг адсорбцион фаоллиги ўрганилди. Монтмориллонитларнинг адсорбцион хусусиятларидаги фарқлар уларнинг тузилиш хусусиятлари, хусусан, алмашинадиган катионлар сони билан боғлиқ. Монтмориллонитнинг КАС қиймати қанчалик катта бўлса, адсорбцияланган бўёқ миқдори ҳамда тезлиги шунчалик катта бўлади ва бу аввалдан маълум бўлган маълумотларга мувофиқ келади. Агар адсорбция фақат ион алмашинуви туфайли давом этади деб тахмин қилинса, БК, БК86 ва БК70 алмашинув катионларини алмашиниш даражасининг ҳисобланган қийматлари мос равишда $18,75$, $15,49$ ва $10,27\%$ ни ташкил қилади.

Монтмориллонитларнинг иккала СФМлар билан модификацияси МК учун мойилликнинг ўзгаришига олиб келди (9 ва 10 расмлар). Маълум бўлишича, барча модификацияланган намуналар учун эритмадан МКни тозалаш даражаси мос келувчи модификацияланмаган намуналарига нисбатан юқори бўлиб, бу ноорганик матрицанинг органофиллиги ортганлигини исботлайди. Эҳтимол, бу ҳолда катионли бўёқнинг адсорбцияси ион алмашинуви туфайли эмас, балки эритмадаги заррачаларнинг монтмориллонит қатламларига киритилган СФМларнинг гидрофоб қисми билан ўзаро таъсирлашиши туфайли давом этади.

Монтмориллонитни (ММ) дигексадецилдиметиламмоний бромид (ДГДДМАБ) билан модификацияси метилен кўки (МК) адсорбциясининг сезиларли ўзгаришига олиб келди. Ушбу ҳолда, МК адсорбцияси, асосан, монтмориллонитларда адсорбциянинг анъанавий механизмларига мос келадиган ион алмашинуви туфайли содир бўлади.



9-расм. n нинг (ДГДМАБ) тўйинганлик даражасига кўра эритмадаги МК концентрациясини камайиш кинетикаси.



10-расм. n нинг (ГДТМАБ) тўйинганлик даражасига кўра эритмадаги МК концентрациясини камайиш кинетикаси.

9-расмдан кўриниб турибдики, $n=0,25-0,5$ бўлган намуналар учун МК адсорбцияли дастлабки БКга нисбатан ортади. Бу нафақат ион алмашинуви, балки МК нинг СФМларнинг гидрофоб қисми билан қўшимча ўзаро таъсири билан ҳам боғлиқ. Бироқ, бу ўзаро таъсирлашиш эффекти кейинги намуналардаги каби аниқ ифодаланмаган.

$n=0,75 \leq 2$ оралиғида МК адсорбциясида кескин ўсиш кузатилади, айниқса $n=2$ да бу сезиларлидир. Бу адсорбция механизмининг СФМларнинг гидрофоб қисми билан ўзаро таъсири туфайли устунлигини кўрсатади. Адсорбциянинг бундай ўсишига МК адсорбцияси учун қўшимча жойларни таъминлайдиган БК қатламлараро майдонида мицелляр тузилмалар ёки СФМларнинг агрегатлари шаклланиши сабаб бўлади. Бироқ, тўйинганлик даражасининг янада ошишига қарамай, МК адсорбциясининг самарадорлиги $n=2$ га нисбатан камаяди. Бу БК нинг қатламлараро фазосида СФМ молекулаларининг зичроқ қадоқланиши билан боғлиқ, бу еса катта МК молекулаларининг адсорбция жойларига киришини қийинлаштиради. Бундан ташқари, ортикча тўйинганлик микромицеллалар ёки қатламлараро бўшлиқларга киришни жисмонан тўсиб қўядиган СФМ агрегатларининг шаклланишига олиб келади.

Шунингдек, БК ни ГДТМАБ билан $n=0,25$ миқдорда модификацияланганда эритмада МК концентрациясининг 120 кун давомида бироз пасайиши кузатилади. Бу МК нинг ўртамиёна адсорбциясини кўрсатади. Бундан ташқари, юқоридаги ҳолатда кузатилгани каби, МК нинг энг юқори адсорбцион самарадорлиги $n \geq 1$ да кузатилади. Бу қатламлараро фазода СФМ молекулаларининг қадоқлаш зичлигининг ортиши, метилен кўки катионининг адсорбцияси учун мақбул шароитларни яратилиши билан боғлиқ. Бироқ шуни таъкидлаш жоизки, тўйиниш даражаси 2 дан 3,26 гача кўтарилишига қарамай, адсорбциядаги фарқ унчалик сезиларли эмас, бу адсорбция марказларининг тўйинганлигини ёки СФМ молекулаларининг зичроқ қадоқланиши туфайли эришиладиган адсорбция жойлари камайдиганини кўрсатади.

БК86 ва БК70 намуналари бўйича тадқиқот натижалари БК га ўхшаш натижаларни кўрсатди. Бироқ, МК ни тозалаш даражасини БК учун тегишли

туйиниш даражалари n га нисбатан пастлиги диққатга сазовордир. Яъни, БК учун ДГДМАБ нинг максимал тўйинганлик даражасида МК концентрациясининг 18,24% гача камайиши кузатилади, бу ҳол $n=2$ ҳолатида 11,12 % ни ташкил этган. КАС қиймати кичик бўлган намуналар учун МКни тозалаш даражаси тўйиниш даражаси n нинг ортиши билан ортади. Шундай қилиб, МК концентрацияси БК86 намунаси учун n 2 дан 3,44 гача 21,2% дан 14,5% гача, БК70 намунаси учун эса n 2 дан 3,21 гача 28,6% дан 21,8% гача ўзгаради. ГДТМАБ билан модификациялаш ва ушбу намуналарнинг тўйиниш ҳолида МК ни тозалаш даражаси БК86 ва БК70 учун мос равишда 82,1% ва 79,9% га етади. Таъкидлаш жоизки, ушбу натижаларга бўёқ билан 120 дақиқа давомида ўзаро таъсирлашувдан кейин эришилган. Адсорбция вақтини 5-7 соатгача ошириш эритмадан бўёқни 99% гача тозалаш имконини беради.

МК нинг максимал адсорбцияси 50 мг/л қолдиқ концентрацияда 16,5 мг/л ни ташкил қилади. Адсорбция самарадорлиги МК нинг бошланғич концентрацияси ортиши билан ортади. Гилнинг КАС қиймати кичрайиши билан, яъни БК>БК86>БК70 қаторида камаяди. БК86 намунаси $C_1=40-42$ мг/л мувозанат концентрациясида максимал 14,5 мг/л га етади. Мувозанат концентрациясининг бундай қийматларида БК70 учун адсорбция миқдори 13,2 мг/л ни ташкил этади. Уларнинг $n=1$ миқдорда модификацияланган шакллари учун адсорбция миқдори мос равишда 56,5; 50,2 ва 47,0 мг/л га етади. Дастлабки монтмориллонитларнинг n нинг 1 дан то тўйинишгача ортиши изотерма шаклини ўзгартирмайди, фақат адсорбция миқдори қийматларининг ўзгаришига олиб келади. Бундай ҳолда, олинган маълумотлар МК концентрациясининг ўзгариш кинетикасини ўрганишда аввал олинган натижаларни такрорлайди.

Ушбу маълумотларга асосланиб, монтмориллонит юзасида ДГДМАБнинг мавжудлиги ММ ва МК молекулалари орасидаги ўзаро таъсирни яхшилайти, бу эса адсорбция самарадорлигининг ортишига олиб келади. Бу монтмориллонит модификациясидан кейин унинг сирт хусусиятини ўзгариши билан боғлиқ. ГДТМАБ қўлланилган ҳолатда дастлабки кўрсаткичларга нисбатан МК адсорбцияси миқдорининг ортиши ҳам кузатилади, бу айниқса кичик мувозанат концентрацияларида сезиларлидир.

Изотермлар Langmuir ва БЕТ тенгламалари ёрдамида тавсифланиб, олинган натижалар қуйида келтирилган (3-жадвал).

Монтмориллонитларнинг ДГДМАБ билан модификацияси A_0 моноқаватнинг сифимини дастлабки намуналарга нисбатан 3-4 баробар оширади ва дастлабки намуналар орасида БК A_0 нинг энг юқори қийматини, БК70 эса энг паст қийматини кўрсатади. Модификациялаш, шунингдек, солиштирма сирт юзаси каби яққол бўлмаса-да, ғовакларнинг умумий ҳажмининг ортишига ва ўртача ғовак ҳажмининг пасайишига олиб келади.

Органобентонитларнинг таркибига турли кутбли ва кутбсиз молекулаларни сингдириш қобилиятини ўрганиш БК, БК70 ва БК86 намуналарининг глицерин ва бензолда бўқиши вақтида қатламлараро масофадаги ўзгаришларни ўлчаш орқали амалга оширилди.

Ленгмюр тенгламаси асосида МК га нисбатан намуналарнинг адсорбцион кўрсаткичлари

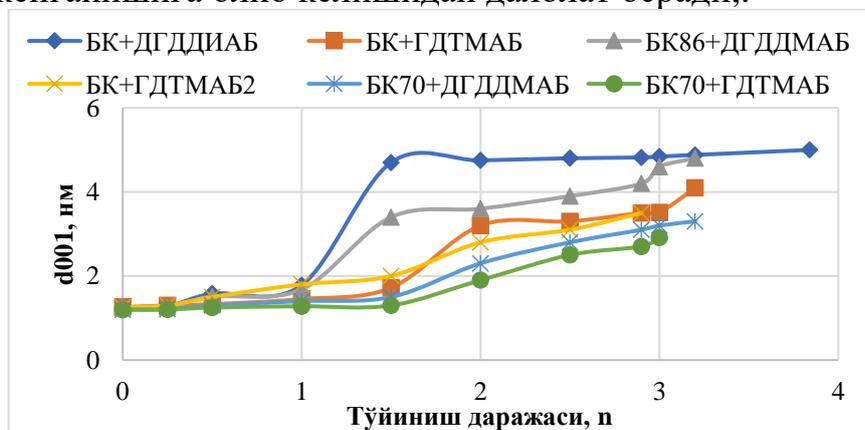
Намуна	A_0 , ммоль/г	K	$S_{\text{сол}}$, м ² /г	$\sum V$, см ³ /г	R, нм
БК	0,052	57,854	33,082	0,0767	36,17
БК86	0,049	84,003	30,928	0,0744	38,69
БК70	0,047	46,736	29,697	0,0729	40,29
БК+ДГДМАБ	0,179	38,217	112,913	0,1223	10,59
БК86+ДГДМАБ	0,163	48,471	103,335	0,1153	11,58
БК70+ДГДМАБ	0,168	51,531	106,11	0,1119	11,27
БК+ГДТМАБ	0,170	237,976	107,537	0,11187	20,806
БК86+ГДТМАБ	0,157	45,228	99,331	0,11187	22,525
БК70+ГДТМАБ	0,146	51,546	92,271	0,11187	24,248

Рентген маълумотларига кўра, глицерин БК пакетлари орасидаги фазога кириб, улар орасида ҳосил бўлган ДГДМАБ модификаторининг органофил қатламлари структурасидан келиб чиқиб алюмосиликат қатламларини турли даражада кенгайтиради.

Глицерин билан алоқада дастлабки бентонитнинг қатламлараро майдони 1,65 нм гача катталашади. Гилларнинг ДГДМАБ билан тўйинган ($n=0,5$) шаклида қатламлараро масофа сезиларли даражада ошиб, 2,9-3,1 нм га етади. ДГДМАБ миқдорининг $n=1,0$ и ва ундан юқорига кўпайиши билан масофалар янада катталашади ва 3,6-4,0 нм гача етади ҳамда глицерин таъсирини чеклайдиган тартиюли қадокни яратади. ДГДМАБ нинг катта миқдорида ($n=3.84$) қатламлараро масофадаги ўзгаришлар 1,1-1,2 нм билан чекланиб, СФМлар мезоўлчамли кластерининг глицеринга барқарорлигини кўрсатади. Глицерин базал сиртдаги алифатик СФМ занжирларининг конформациясига таъсир қилади ҳамда уларнинг тўғриланишига ҳамда қатламлараро масофанинг катталанишига олиб келиб, рентген дифракцияси таҳлили асосида булар тасдиқланди.

Турли хил миқдорда ГДТМАБ тутган органобентонитларнинг глицерин билан таъсирлашуви шуни кўрсатадики, $n=0,5$ (қатламлараро масофа тахминан 1,84 нм) миқдорда ГДТМАБ билан адсорбцияланган монтмориллонит максимал 0,4 нм га катталашади. Монтмориллонитнинг ГДТМАБ билан тўйиниш даражасини $n=1,0$ га ортиши билан глицериннинг киритилиши қуруқ органобентонитга хос 2,20-2,21 нм билан солиштирганда қатламлараро масофанинг 2,51-2,53 нм гача катталанишига олиб келади. Бу қисман ўзгариш (атиғи 0,3 нм), эҳтимол, силикат плиталари юзасини ГДТМАБнинг алифатик занжирлари билан бир текис қопланиши билан боғлиқ бўлиб, бу уларга гидрофоб хусусиятларни беради ва кутбли органик бирикмалар билан комплексларнинг шаклланиш имкониятини чеклайди. Гилдаги модификатор миқдорининг янада ортиши ($n=3,27$ гача) қатламлараро масофага деярли таъсир қилмайди.

86 мг*экв/100 г катион алмашинув сифимига эга БК86 учун ДГДМАБ билан тўйиниш даражасининг ортиши асносида қатламлараро масофанинг босқичма-босқич катталашини кузатилади: 0,25 даги 1,69 нм дан $n=3,44$ даги 2,22 нм гача. Бу монтмориллонитнинг қатламлараро бўшлиқларида ДГДМАБ миқдорининг ортиши билан қатламлараро масофанинг кенгайишини кўрсатади. Шунга ўхшаш йўналиш КАС=70 мг*экв/100 г бўлган БК70 учун ҳам кузатилади, бунда қатламлараро масофа $n=0,5$ учун 1,76 нм дан $n=3,2$ учун 1,82 нм гача ортади. Глицеринни органобентонитларга киритиш қатламлараро масофаларнинг қўшимча катталашинига олиб келади. БК86 учун ДГДМАБ билан $n=1$ ва 3,44 тўйинганлигида қатламлараро масофа мос равишда 2,34 ва 2,42 нм гача кенгайди. БК70 учун $n=1$ ва 3,2 тўйинганликда қатламлараро масофа 2,0 ва 2,11 нм гача катталашади. Бу глицерин органобентонитларнинг қатламлараро бўшлиқларига кириб, айниқса ДГДМАБ тўйинганлигининг юқори даражаларида уларнинг қўшимча кенгайишига олиб келишидан далолат беради.



11-расм.
Органобентонитларга бензолни киритиш жараёнига d_{001} нинг ўзгариши.

ДГДМАБнинг юқори тўйинганлигида глицериннинг киритилиши органобентонитнинг қатламлараро масофасига унчалик таъсир қилмайди, аммо тузилиши камроқ тартибли бўлган тўйинганликнинг паст даражаларида глицерин базал сиртларнинг сезиларли кенгайишига олиб келади. Ушбу ҳолат нафақат паст, балки юқори КАСли бентонитларига ҳам тегишлидир. ГДТМАБ билан тўйинган органобентонитларга глицериннинг киритилиши қатламлараро масофаларнинг янада ошишига олиб келади: БК86 ва БК70 учун турли тўйинганлик даражаларида глицерин бу масофаларни мос равишда 2,41-2,53 нм ва 2,18-2,26 нм гача кенгайтиради. Ушбу кенгайишлар глицериннинг модификаторнинг қутбли гуруҳлари билан водород боғларини ҳосил қилиши билан боғлиқ, бу ГДТМАБ билан модификацияланган органобентонитлардаги қатламлараро бўшлиқларнинг янада очиқ структурасига глицерин молекулаларининг кириб боришини яхшилайдди. ДГДМАБ ва ГДТМАБ молекулаларининг кимёвий табиати ва ўлчамидаги фарқлар уларнинг глицерин билан ўзаро таъсирлашувида ҳам таъсир қилади.

ГДТМАБ билан $n=3,84$ даражада тўйинган БК бентонитида қатламлараро масофа камида 5,0 нм гача етади. Шу билан бирга, гексадецилтриметиламмоний бромид (ГДТМАБ) билан тўйинган бентонитда бензол қатламлараро масофани 4,1 нм гача катталашинига олиб келади ва қатламлараро масофанинг сезиларли ўзгаришлари n тўйинганлик даражаси 2 ёки ундан катта бўлганда кузатилади.

ДГДДАБ ва ГДТМАБ билан маълум даражада тўйинган бўлса (БК ва БК70 учун $n=1,0$), бензолнинг кириб бориши қатламлараро масофанинг ўртача катталашига олиб келади. Бироқ, модификатор миқдорнинг $n=1,5$ ва ундан юқори даражага ортиши билан қатламлараро масофанинг кескин катталашини кузатилади. БК86 ва БК70 учун ДГДДАБ билан $n=3,44$ ва $n=3,2$ тўйинганликда, мос равишда, қатламлараро масофа тахминан 5.0 нм гача катталашади, бу қатламлараро бўшлиқларнинг сезиларли кенгайишини кўрсатади. ГДТМАБ ҳолида, БК86 нинг $n=2.91$ даражада тўйиниши билан қатламлараро масофа 2.53 нмга етади, БК70 ҳолида эса $n=3.0$ да 2.26 нм бўлиб, ДГДДАБга нисбатан кичикдир.

Диссертациянинг «Крантау кони бентонит гиллари асосидаги органобентонитлар олиш учун янги СФМларни яратиш» деб номланган бешинчи бобда олеин кислотаси асосидаги СФМлар синтезини тадқиқ қилиш ва уларни оқава сувлардан бўёқ ва пестицидлардан тозаловчи органобентонитларни яратишда фойдаланиш натижалари ёритилган.

Олеин кислотаси асосида тўртламчи аммоний тузларини синтез қилиш жараёни бир неча босқичда амалга оширилган бўлиб, уларнинг ҳар бири ўзининг асосий параметрларига эга.

Олеин кислотанинг аммонолизи $175-180^{\circ}\text{C}$ да амалга оширилди, 250 кПа аммиак босими остида 1,5 соат давомида аммиак совуни ва амидларни олиш имконини берди. Амидларни нитрилларга парчалаш $270-295^{\circ}\text{C}$ да Al_2O_3 катализатори ёрдамида 3 соат давомида амалга оширилди. Нитрилларни бирламчи аминларга гидрогенлаш никел-алюминий катализатори ёрдамида $170-180^{\circ}\text{C}$ да ва 4 МПа водород босимида 2-2,5 соат давомида амалга оширилди. Якуний босқичда бирламчи аминларнинг алкилланиши ёки арилланиши $40-45^{\circ}\text{C}$ да 2 соат давомида амалга оширилди, натижада тўртламчи аммоний тузларини синтез қилиш учун алкил ёки ариламмоний бирикмалари ҳосил бўлди. Шундай қилиб, юқоридаги усуллар асосида сирт фаол октадецилтриметиламмоний бромид (ОДТМАБ) ва диоктадецилдиметиламмоний бромид (ДОДДАБ) синтез қилинди. Маҳсулот унуми ОДТМАБ учун 93,5-93,9% ва ДОДДАБ учун 88-89% ни ташкил этди.

Бентонитларнинг органик модификацияси катион алмашилиш оркали, яъни: майда фракцияли бентонит ($<0,5$ мм) модификаторнинг 0,1 М эритмаси билан аралаштирилган (ҳажм бўйича 1:22), аралаштириш икки соат давомида 55°C да амалга оширилди. Cl^- ионидан филтрлаш йўли билан (AgNO_3 ёрдамида) ювилиб, бентонит $100-105^{\circ}\text{C}$ да қуритилган. Na_2CO_3 катион алмашинуви учун ишлатилди. Қуритгандан сўнг, бентонит ОДТМАБ ёки ДОДДАБ (0,3 мол/л) гача бўлган сувли эритма билан ишлов берилди, бунда СФМларнинг юқори концентрацияси гелга ўхшаш тузилма ҳосил қилди. Аралаштириш 600 айл/дақ ва $30-60^{\circ}\text{C}$ ҳароратда 2 соат давомида амалга оширилди. КАС 104 мг*экв/100 г бўлган бентонитдаги катионларни алмаштириш учун $\sim 0,0656$ г ДОДДАБ ёки $\sim 0,0379$ г ОДТМАБ талаб қилинган. Органобентонитларнинг унумини ошириш учун модификаторларнинг икки барабар миқдори ишлатилган бўлиб, мос равишда ОДТМА-КР ва ДОДДА-КР этиб белгиланган.

Яратилган органобентонитларни ўрганиш учун бўёқ сифатида тўқ зарғалдоқ 2К (Т32К) (ТУ 2463-354-05800142-2015) ва фаол кўк 2R (ФК2R) танланган.

Модель эритманинг 100 см³ ига 1 г бентонит сарфи билан бўёқларнинг модель эритмаларини адсорбцион тозалаш

Намуна	Ранг интенсивлиги (шаффофгача суюлтириш асосида)					
	Тўқ-зарғалдоқ 2К эритмаси			Фаол кўк 2R эритмаси		
-	1:1000	1:500	1:100	1:1000	1:500	1:100
ДОДМА-КР	1:13	1:11	1:2	1:21	1:22	1:4
ОДТМА-КР	1:15	1:14	1:4	1:23	1:21	1:7

Тўқ зарғалдоқ 2К 1:1000 концентрациядаги ДОДМАБ-КР нинг ранг интенсивлигини 1:13 га, ОДТМА-КР нинг эса 1:15 гача камайтирди. Бу ДОДМАБ-КР юқори концентрациядаги бўёқни самарали тозалашини кўрсатади. 12 ва 13-расмларда адсорбцион тозалашдан олдин ва кейин 1:1000 ва 1:500 ранг интенсивлиги билан ўрганилган бўёқларнинг эритмалари тасвирлари кўрсатилган.



1:1000



1:500



1:1000



1:500

12-расм. Т32К эритмасининг ДОДМА-КР билан тозалашдан аввалги ва кейинги интенсивлигининг ўзгариши

13-расм. ФК2R эритмасининг ДОДМА-КР билан тозалашдан аввалги ва кейинги интенсивликнинг ўзгариши

1:500 ва 1:100 концентрацияларида, ДОДМАБ-КР ОДТМА-КР билан солиштирганда юқори самарадорликни ҳам кўрсатади, ранг интенсивлигини мос равишда 1:11 ва 1:2 гача пасайтирилди, ДОДМА-КР да эса 1:14 ва 1:4 қийматларгача тозаланишга эришилди.

Фаол кўк 2R концентрациясида 1:1000, ДОДМАБ-КР ранг интенсивлигини 1:21 га камайтиради, ОДТМА-КР эса уни 1:23 га олиб келади, бу юқори концентрацияларда бу бўёқ учун ОДТМА-КР нинг юқори самарадорлигини кўрсатади. 1:500 ва 1:100 концентрацияларда ДОДМАБ-КР ОДТМА-КР (1:22 ва 1:4) дан юқори самарадорликни сақлайди (1:21 ва 1:7).

ХУЛОСА

1. Бентонитларнинг КАС ўзгариши уларнинг структуравий ва текстура хусусиятларига бевосита таъсир қилиши ва структуранинг модификациясига ҳамда БК86 ва БК70 учун қатламлар аро масофасининг 1.261 дан 1,253 ва 1,199 гача, нисбий юзасининг эса 57,07 дан 48,01 м²/г гача пасайишига олиб келиши исботланган.

2. Электрон ютилиш спектрлари ва калибрлаш графикаларидан фойдаланиш тизимдаги модификатор микдорини аниқ аниқлашга имкон берди (қолдиқ концентрацияси 0,01% дан кам) ва метил оранжнинг СФМ билан ўзаро таъсири натижасида ютилиш чўққисининг молекулалар орасидаги мураккаб электростатик ва гидрофоб ўзаро таъсирлар туфайли силжиши аниқланди.

3. БК, БС86 ва БС70 намуналари учун ДГДМАБ билан тўйиниш коэффициентлари, мос равишда 3,85; 3,44 ва 3,21 ташкил қилса, ГДТМАБ учун бу коэффициентлар 3,26; 2,91 ва 3 бўлиб, бу ММ юзасида СФМ қадоқлаш зичлиги нафақат унинг сирт зарядига, балки СФМнинг тузилишига ҳам боғлиқлигини исботлайди.

4. ДГДМАБ ва ГДТМАБ нинг КАС қийматлари юқори бўлган намуналарда (БК ва БК86) сорбцияси дастлабки тез тўйинганлик, плато босқичини ва мицеллага ўхшаш тузилмалар ёки кўп қатламларнинг кейинги шаклланиши босқичларини ўз ичига олган классик уч босқичли жараёнга мос келиши аниқланди. ДГДМАБ ўзининг иккита занжири билан ГДТМАБ билан таққослаганда анча мураккаб интеркаляция профилига эга эканлиги, аммо битта занжирга эга бўлган ГДТМАБ дастлабки босқичларда юқори самарадорлик билан бентонитга интеркаляция қила олиши аниқланди.

5. Тўйинганлик коэффициенти $n = 1$ бўлганда, d_{001} БК86 намунаси учун 1,83 ва БК70 намунаси 1,76 бўлиб, бу лойнинг пакетлараро майдонининг икки алифатик занжирга тенг миқдорга ортиши аниқланди. БК86 намунасида ГДТМАБ учун максимал тўлдириш даражаси тахминан $n = 2,91$ ва БК70 намунаси учун $n=3,0$ d_{001} мос равишда 2,12 ва 1,81 нм га тенг. Квант-кимёвий ҳисоб-китобларига асосланиб, ушбу босқичда иккала БК намуналарида алифатик занжирлар лой қатламларида параллел равишда учта қатламда жойлашган ГДТМАБ молекулаларининг мураккаб тузилиши ҳосил бўлганлиги аниқланди.

6. Монтмориллонитлар юзасининг зарядига қараб интеркаляцияланган СФМнинг миқдори лойларнинг ғовакли тузилишига хар ҳил таъсир кўрсатиши, бу эса қатламлар ора юзанинг дастлабки кенглиги билан боғлиқлиги аниқланди. Агар БК-ДГДМАБ тизимида n қийматининг 0,25 га ошиши билан $S_{\text{нис}}$ 53 дан 68 м²/г гача ошса, лекин кейин $n = 3,85$ қийматида 24 м²/г гача ва БК86 тизимлари учун ҳам 65 м²/г гача ошиб, кейин 20 м²/г га камайса, БК70-ДГДМАБ учун $S_{\text{нис}}$ ўсиш кам – $n=0,25$ да 48 дан 49 м²/г гача ортиб, шундан кейин $n=3,21$ да 19 м²/г гача камаяди.

7. Метилен кўкнинг адсорбцион самарадорлиги лойнинг КАС пасайиши билан камаяди ва БС<БС86<БС70 қаторига тўғри келиши аниқланди. $n=1$ миқдоридаги уларнинг модификацияланган шакллари учун адсорбция миқдори 56,5; 50,2 ва 47,0 мг/г этади. Дастлабки монтмориллонитларнинг $n = 1$ дан тўйиниш даражасигача ортиши изотерма шаклини ўзгартирмайди, фақат адсорбция миқдори қийматларининг ўзгаришига олиб келиб, тизимдаги адсорбцион мувозанатга эришишни кўрсатади.

8. Техник олейн кислотаси асосида СФМ - октадецилтриметиламмоний бромиди ва диоктадецилдиметиламмоний бромиди муваффақиятли синтез қилинди, шу билан бирга ушбу маҳсулотларнинг ўними мос равишда 93,5-93,9% ва 88-89% ни ташкил этди. Синтез қилинган СФМ асосидаги органобентонитларнинг иккала тури ҳам оқова сувлардан бўёқлар ва ацетохлорни самарали зарарсизлантириши аниқланди. ОДТМА-КР ва ДОДМА-КР учун дастлабки намуналарга нисбатан анча юқори бўлиб, K_c сорбцион коэффициентлари мос равишда 1,50 ва 1,58 ни ташкил этади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02.30.12.2019. К/Т35.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ ИНСТИТУТЕ
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

КАРАКАЛПАКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

СЕЙТНАЗАРОВА ОКСАНА МУРАТБАЕВНА

**СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ ПАВ-
БЕНТОНИТ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА И ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ ПАВ**

02.00.11 – Коллоидная и мембранная химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА (DSc)
ХИМИЧЕСКИХ НАУК**

Ташкент – 2024

Тема диссертации доктора (DSc) химических наук зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистана под номером B2023.2.DSc/K164

Диссертация выполнена в Каракалпакском государственном университете.

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

Научный консультант:	Абдикамалова Азиза Бахтияровна доктор химических наук
Официальные оппоненты:	Эргашев Ойбек Каримович доктор химических наук, профессор Бахронов Хаёт Нурувич доктор химических наук, доцент Эшметов Расул Жумязович доктор технических наук, доцент
Ведущая организация:	Ургенчский государственный университет

Защита состоится «11» июля 2024 г. в «10⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc.02.30.12.2019.K/T35.01 при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60, факс: (+99871) 262-79-90, e-mail: iopxanguz@mail.ru

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за № 14, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а). Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90.

Автореферат диссертации разослан «27» июня 2024 года.
(Регистр за № 14 от «27» июня 2024 года).



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

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

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора (DSc) наук)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире ситуация с распространением различных загрязняющих веществ в природных, сточных водах и воздухе демонстрирует их негативное влияние на человечество и окружающую среду. Актуальным является устранение вызванной этим экологической проблемы и создание новых адсорбционных материалов для улучшения систем водоснабжения и природоохранных сооружений. Поэтому важно оптимизировать пористую структуру и свойства природных и синтетических адсорбентов, а также разработать эффективные способы их получения.

На сегодняшний день в мире проводятся научные и практические исследования по созданию новых адсорбционных материалов на основе местного сырья, таких как бентониты, для очистки водной среды от органических загрязнителей. В связи с этим особое внимание уделяется обоснованию ряда научных решений, в том числе: подбору природного сырья, синтетических реагентов, изучению условий воздействия поверхностно-активных веществ на бентонит, определению оптимальных условий процессов интеркаляции ПАВ в бентониты, исследованию структурных и адсорбционных свойств полученных органобентонитов и созданию технологий производства органобентонитовых адсорбентов.

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

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

¹ Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий в дальнейшем развитии Республики Узбекистан»

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

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

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации². Комплексные научные исследования, посвященные интеркаляции различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в слои монтмориллонита, установлению влияния структуры и плотности упаковки органического модификатора на поверхности слоев монтмориллонита, исследованию их текстурных свойств, пористой структуры и адсорбционной активности, созданию способов получения органophilных бентонитов, разработке технологий промышленного получения органобентонитовых адсорбентов и исследованию их перспективности при очистке сточных вод, почвы и продуктов различных отраслей промышленности осуществляются в ведущих научных учреждениях и высших учебных заведениях, включая: Zhejiang University (China), Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (Argentina), Islamic University of Indonesia (Indonesia), School of Chemistry and Chemical Engineering (China), Белгородском технологическом университете им. В.Г.Шухова, Казанском ГАСУ, Российском ХТУ им. Д.И.Менделеева, Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (Россия), Белорусском ГТУ (Белоруссия).

В результате исследований, проведенных в мире по изучению влияния органического модификатора, а также структуры и природы монтмориллонитовой глины на адсорбционные свойства органобентонитов, были получены следующие научные результаты: установлен оптимальный способ внедрения ПАВ в монтмориллонит, позволяющая достигать значительного интеркалирования цепей ПАВ в межслоевые пространства глины и при получении композитов смешением в расплаве (Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева, Россия), получен органобентонит новым полусухим методом для адсорбции дихлорфенола из водного раствора (Wuhan University of Science and Technology, China), разработан способ получения органобентонита для утилизации разливов нефти (Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия), разработан органophilный адсорбент с использованием хитозана для удаления шестивалентного хрома из сточных вод (Selcuk University, Turkey)

В мире проводятся исследования по производству пористых органобентонитовых материалов, охватывающие, в частности, следующие приоритетные направления: разработка способов внедрения различных

² Обзор иностранных научных исследований по теме диссертации: <http://www.antoninisrl.com.>, <http://www.bottero.com.>, <http://www.ocmigroup.com.>, <http://www.sklostroj.cz.>, <http://www.emhartglass.com.>, <http://www.imaca.nl.>, <http://www.fivesgroup.com.>, <http://www.glasmaschinenbau-freital-gmbh.>, <http://www.parkinson-spencer.co.uk.>, <http://www.lattimer.com.>, и др. источники

модификаторов в слоистые системы; использование природных монтмориллонитов и синтетических лапонитов; разработка новых составов органобентонитового адсорбентов для удаления различных загрязнителей из полярных и не полярных сред; использование местного сырья и техногенных отходов в качестве модификаторов для получения органобентонитового адсорбента, носителя, наполнителя.

Степень изученности проблемы. В мире целенаправленные исследования в области исследования процессов модификации бентонитов и создания органоглин проводятся научными школами Лысенко А.А., Карнаухова А.П., Земнухова, Комаров В.С., Ратько А.И., Клушин В.Н., Никитина Т.В., Ермаков Д.В., Воловичева Н.А., Брызгалова Л.В., Амфлета Ч., Ергожина Е.Е., Акимбаева А.М. Тиньгаевой Е.А., Кузнецова И.О., Andini S., Shawky H., Chang M., Gupta V., Chen H., Garg U., Grimm A., Gurgel L., Malkos E., Dahlan I., Dinu M., Liu A., Vieira M. и др.

В Узбекистане под руководством К.С.Ахмедова была создана школа, направленная на исследование пористой структуры модифицированных слоистых системы, представители которой: Э.А.Арипов, Ф.Л.Глекель, С.С.Хамраев, С.Н.Аминов, А.А.Агзамходжаев, У.К.Ахмедов, Г.У.Рахматкариев, С.З.Муминов, Б.Н.Хамидов, В.П.Гуро, Г.Р.Нарметова, С.А.Абдурахимов, И.К.Сатаев, О.К.Бейсенбаев, И.Д.Эшметов, О.К. Эргашев, Ш.А.Кулдашева, Д.С.Салиханова А.Б.Абдикамалова, Д.Ж.Жумаева и др. внесли весомый вклад в ее развитие.

Следует отметить, что до настоящего времени не проводились фундаментальные исследования по установлению влияния структуры ПАВ, его количества в межслойной поверхности монтмориллонита и катионообменной емкости монтмориллонита на структуру получаемых органобентонитов. Поэтому фундаментальные исследования в этом направлении очень важны для создания методических основ для целенаправленного проведения процессов интеркалирования ПАВ в межслойную поверхность монтмориллонита.

Связь исследования с научно-исследовательскими планами научно-исследовательского учреждения, в котором была выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Каракалпакского государственного университета по проекту А-ОТ-2021-357 «Разработка технологии получения сорбентов на основе местного сырья (уголь, бентонит) для очистки природных и сточных вод территории Каракалпакстана».

Целью исследования является установление структуры и сорбционные характеристики комплексов ПАВ-бентонит в зависимости от строения углеводородного радикала и плотности упаковки ПАВ.

Задачи исследования:

исследование процессов изменения катионообменной емкости (КОЕ) бентонитовой глины (БК) Крантауского месторождения и их влияния на структуру и адсорбционные характеристики;

исследование процессов адсорбции дигексадецилдиметиламмонийбромида (ДГДДМАБ) и гексадецилтриметиламмонийбромида (ГДТМАБ) на бентонитах с КОЕ 104 (БК); 86 (БК86) и 70 (БК70) мг*экв/100 г;

установление структурных изменений в составе монтмориллонита в зависимости от заряда поверхности и природы ПАВ на основе рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота;

изучение влияния процессов интеркалирования различных ПАВ на адсорбционную активность органобентонитов по отношению к растворам различных красителей;

изучение адсорбционных свойств органобентонитов по отношению полярным и неполярным молекулам из газовой среды;

создание новых ПАВ на основе олеиновой кислоты и органобентонитов на их основе;

исследование адсорбционной активности органобентонитов на основе октадецилтриметиламмоний бромида (ОДТМАБ) и диоктадецилдиметиламмоний бромида (ДОДДМАБ);

исследование активности органобентонитов при очистке сточных вод красильного цеха и при удалении пестицида.

Объектами исследования являются ДГДДМАБ, ГДТМАБ, ОДТМАБ ДОДДМАБ, бентониты, органобентониты, сточная вода красильного цеха, растворы метилоранжа, метиленового голубого и ацетохлора.

Предметом исследования являются методы интеркалирования ПАВ, исследования адсорбции красителей, ПАВ и пестицида из растворов, адсорбатов из газовой среды, механизмы взаимодействия ПАВ-монтмориллонит, ПАВ-адсорбат и органобентонит-адсорбат и поверхностная активность органо-неорганических систем.

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы широко использовались современные и традиционные методы определения физико-химических характеристик дисперсных систем: рентгенофлуоресцентный, термический и электронно-микроскопические, спектральные анализы и коллоидно-химические (адсорбционные, кондуктометрические) методы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

выявлено, что температура и продолжительность термической обработки Li-бентонита приводит к изменению структурных характеристик, при этом термическая обработка при температурах 110, 120 и 135°C КОЕ снижает КОЕ с изначальных 108 мг*экв/100 г до 97, 85 и 65 мг*экв/100 г, соответственно;

установлено, что изменение КОЕ глины способствует изменению их пористости и образцы бентонита БК; БК86 и БК70 имеют межслойное расстояние соответственно 1,261; 1,253 и 1,199 нм, что связано с уменьшением объема межслойной воды и изменение порового пространства;

установлено, что после насыщения межслоевого пространства БК наблюдается дополнительная сорбция ПАВ, что связано с формированием мицеллоподобных структур на поверхности силикатных пластин или с

образованием мультислоев в межплоскостном пространстве, что приводит к превышению КОЕ глины в 3,85 и 3,27 раза;

доказано, что механизмы сорбции ДГДМАБ и ГДТМАБ на монтмориллоните с КОЕ 70 ммоль/100 г в целом схожи с монтмориллонитами с более высоким КОЕ, однако данный образец быстрое насыщение, что связано с меньшим количеством доступных межслоевых мест для интеркаляции.

установлено, что с увеличением количества ДГДМАБ от $n=1/4$ до $n=1/2$, изменялось распределение интенсивности между d_{001} рефлексами БК и образование нового рефлекса с расстоянием около 2,23 нм, который становится отчетливым при $n=1 \leq 1,25$, что соответствует псевдомonosлойной структуре ДГДМАБ между слоями БК.

установлено, что для БК степень насыщения n составляет 3,8 по ДГДМАБ и 3,27 нм по ГДТМАБ, в этом случае интеркалированные ПАВ смешают межплоскостное расстояние 2,87-2,90 и 2,35 нм, соответственно, что дает предположить псевдобислойную структуру ДГДМАБ и псевдо-трехслойного интеркалированного ГДТМАБ;

доказано, что с увеличением степени насыщения объем микропор вначале увеличивается, достигая максимума при низком уровне насыщения, после чего начинает снижаться, что связано с засорением или блокировкой микропор из-за введения алкильных цепей ДГДМАБ;

установлены оптимальные условия синтеза новых ПАВ с выходом более 88% из технической олеиновой кислоты, а также органобентонитов на их основе, что приводит к повышению коэффициента сорбции обогащенного бентонита по отношению к красителям и ацетохлору в 1,5-1,6 раза.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны методические основы проведения процессов изменение КОЕ монтмориллонитов;

разработаны методические основы установления количества ПАВ, интеркалированного в монтмориллониты с использованием раствора метилоранжа;

разработаны оптимальные условия проведения процессов интеркалирования различных ПАВ в межслоевое пространство монтмориллонита;

Достоверность результатов исследования. Научные исследования проводились с использованием современных физико-химических и коллоидно-химических методов, а экспериментальные испытания в лабораторных и производственных условиях были проведены в Комитете по экологии и охране окружающей среды Республики Каракалпакстан, Министерстве водного хозяйства Республики Каракалпакстан и подтверждены протоколами испытаний.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования обосновывается разработкой методологии процессов изменение КОЕ монтмориллонитов, методических основ установления количества ПАВ, интеркалированного в

монтмориллониты, установлением оптимальных условий проведения процессов интеркалирования различных ПАВ в межслоинное пространство монтмориллонита, которые послужат базой для целенаправленного проведения процесса создания органобентонитов для различных целей.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке технологии получения органобентонитов для очистки различных сред, получении адсорбентов для обезвреживания сточных и природных вод от органических и неорганических загрязнений, разработки технологии получения органобентонитов для подготовки различных пористых материалов, а также в подготовке магистров и бакалавров в учебных заведениях в области химии и химической технологии.

Внедрение результатов исследования. На основании научных результатов по получению органобентонитов на основе Крантауского бентонита и органических модификаторов:

методика определения ПАВ в растворах с использованием метилоранжа в качестве индикатора, включены «в перечень перспективных разработок для реализации в 2025-2030 годах» на Нукусского городского управления Комитета по экологии, охраны окружающей среды Республики Каракалпакстан (Справка Комитета по экологии и охраны окружающей среды Республики Каракалпакстан № 01/18-8-1007 от 17 апреля 2023 г.). В результате представляется возможность выявления остаточного содержания поверхностно-активных веществ в сточных водах на уровне до 0,001% по массе;

адсорбенты на основе дигексадецилдиметиламмонийбромида, гексадецилтриметиламмонийбромида и бентонита, включены «в перечень перспективных разработок для реализации в 2025-2030 годах» на ООО «SOF MEGA TEKSTIL» (Справка Комитета по экологии и охраны окружающей среды Республики Каракалпакстан № 01/18-8-1007 от 17 апреля 2023 г.). В результате, при очистке сточных вод данными адсорбентами достигается удаление красителей до 98,3 и 89,0 % при 1:1000 начальной кратности окраски;

адсорбенты на основе октадецилтриметиламмонийбромида и обогащенного Крантауского бентонита включены «в перечень перспективных разработок для реализации в 2025-2026 годах» на практике Министерства водного хозяйства Республики Каракалпакстан (Справка Министерства водного хозяйства Республики Каракалпакстан № 03/08-3-64 от 23 февраля 2024 г.). В результате степень сорбции ацетохлора в системах почвы и сточных вод по сравнению с природными бентонитами увеличилась в 1,5-1,6 раза.

Апробация результатов исследования. Основные результаты данного исследования обсуждались на 7 международных и 13 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликование результатов исследования. По теме и материалам диссертации опубликовано 35 научных работ, в том числе 1 учебно-методический комплекс для ВУЗов, 2 монография, 11 научных статей, 4 в республиканских и 7 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей

аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 174 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

В первой главе диссертации **«Современное состояние вопроса создания органобентонитов. влияние состава слоистого материала и строения пав на пористую структуру и функциональные характеристики системы пав-монтмориллонит»** приведены обсуждения критического анализа опубликованных работ в научно технической литературе и патентных изданиях, посвященных современному состоянию исследований по установлению влияния различных факторов на структуру и адсорбционные свойства систем ПАВ-бентонит и перспективам их использования в различных отраслях промышленности.

Обзор литературы позволяет предположить, что местные бентонитовые глины могут быть перспективными материалами для создания органобентонитов, отличающихся высокопористой структурой и адсорбционными характеристиками. Анализ литературы позволяет сформулировать цель и задачи, поставленные в данной работе.

Во второй главе диссертации **«Выбранные объекты для модифицирования бентонитов для создания органоглин и методы их исследования»** подробно анализируется состав и структура бентонита Крантауского месторождения.

Минералогический состав бентонита (БК) и его модифицированные версии подвергались комплексному анализу с использованием методов рентгеновской дифракции (дифрактометр XRD – 6100 компании Shimadzu с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$), термогравиметрии (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey) и сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп EVO MA10 SEM Carl Zeiss), что позволило исследовать изменения в свойствах вещества в процессе его модификации.

В исследовании по обогащению бентонита для создания адсорбентов применялись следующие методы: механическое разделение и отмучивание; обработка раствором кальцинированной соды. Этот метод позволяет получить бентонит, обогащенный монтмориллонитом, с минимальным содержанием песчаных примесей. Рентгенофазовым анализом установлено, что в

результате обогащения увеличилось содержание монтмориллонита, клиноптилолита, иллита за счет снижения содержания не глинистых минералов, а прежде всего низкотемпературного тригонального кварца.

В табл. 1. приводятся данные установления минералогического состав образцов на основе рентгенофазового анализа.

Таблица 1.

Минералогический состав образцов, %

Образец	ММ	кварц	каолин	иллит	Хлориды	примеси
Исход.	44,5	10,1	9,8	23,5	2,3	9,8
Обогащ.	91,8	0,2	0,9	6,1	0,1	0,9

Анализ минералогического состава глин показывает значительные изменения после обогащения. В обогащенном образце его содержание значительно увеличивается с 44,5 до 91,8%, что свидетельствует об эффективности процесса обогащения в концентрации этого ключевого компонента. Содержание кварца резко уменьшается с 10,1% в исходном образце до 0,2% в обогащенном. Это указывает на успешное удаление этого минерала, который не способствует адсорбционным свойствам глины.

Содержание каолина также снижается, хотя в меньшей степени, с 9,8% до 0,9%. Также уменьшается доля иллита (с 23,5 до 6,1%), что способствует повышению адсорбционных качеств бентонита.

В целом, обогащение приводит к значительному улучшению качества бентонита за счет увеличения доли монтмориллонита и уменьшения содержания примесей и других минералов. Изменение в минералогическом составе влияет на дисперсность изучаемых образцов, у их обогащенных форм наблюдается повышение дисперсности несколько раз.

Понимание катионообменных свойств глин позволяет разрабатывать новые типы органобентонитов с улучшенными или специализированными функциональными характеристиками для конкретных промышленных применений.

Таблица 2.

Состав катионообменного комплекса (мг*экв/100 г) обогащенного БК

Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ _{катион}
88,6	11,8	3,1	0,5	104,0

Как можно увидеть из данных табл. 2. натриевые катионы составляют наибольшую долю КОЕ (88,6 мг*экв/100 г), что указывает на высокую насыщенность бентонита ионами натрия. Кальций и магний присутствуют в небольших количествах (3,1 и 0,5 мг*экв/100 г соответственно), что указывает на эффективность процесса обогащения в снижении их концентраций.

КОЕ бентонита напрямую влияет на способность материала обмениваться с органическими модификаторами, такими как ПАВ. Исследование и модификация КОЕ позволят оптимизировать сорбционные свойства образующихся комплексов, что критически важно для достижения желаемых характеристик.

В ходе исследования обогащенная глина бентонитовой глины (БК) подвергалась насыщению ионами лития (Li⁺) с использованием хлорида лития

(LiCl). Для модификации катионообменной емкости (КОЕ) бентонита было применено тепловое воздействие на пробу бентонита 104-БК в течение от одного до 24 часов. Из литературных источников известно, что для достижения нужной КОЕ необходимо учитывать структурные особенности исходного бентонита и подбирать соответствующие температуру и время обработки.

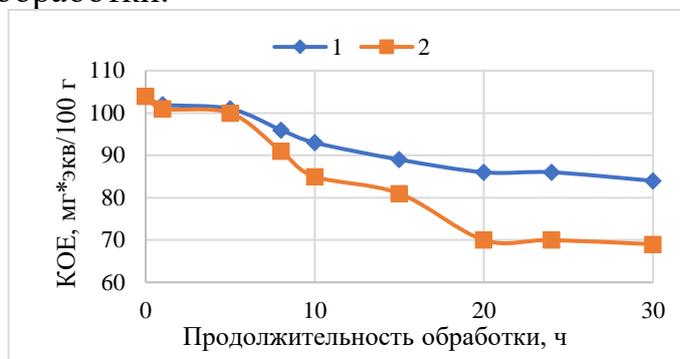


Рис. 1. Влияние продолжительности термообработки при различных температурах на КОЕ образца БК: 1) 120°C; 2) 135°C.

В соответствии с эффектом Хофмана-Клемена, когда бентонит подвергается нагреванию до определенной температуры, небольшие ионы лития могут перемещаться в его структуру, при этом оставаясь недоступными для замены другими катионами. В результате этого процесса катионообменная емкость (КОЕ) бентонита, обработанного литием, уменьшается. Объем перемещенных ионов лития, а также соответствующее уменьшение КОЕ, пропорциональны температуре обработки. Этот метод позволяет контролировать КОЕ бентонита.

На рис. 1 показано влияние времени термической обработки на катионообменную емкость (КОЕ) бентонита. Линия 1 соответствует обработке при 120°C, а линия 2 - при 135°C. Оба графика демонстрируют уменьшение КОЕ с увеличением продолжительности термообработки. Снижение КОЕ более значительное для образца, подвергшегося обработке при более высокой температуре (135°C), что указывает на более интенсивное воздействие температуры на катионообменные свойства бентонита. Эти результаты могут быть использованы для регулирования свойств бентонита в промышленных и других практических приложениях.

Высокие температуры обработки приводят к более значительному уменьшению КОЕ, что подчеркивает важность температурного режима в процессе модификации монтмориллонита. Полученные образцы бентонита с катионообменной емкостью 84 и 70 мг*экв/100 г будут использованы далее для модифицирования с органическими ПАВ.

На рис. 2. демонстрируются дифрактограммы избранных образцов бентонита. Анализ показывает, что различия в катионообменной емкости образцов приводят к изменениям межслойного расстояния. Главный пик d_{001} для образцов БК и БК86 находится на уровне 1,261 нм и 1,253 нм соответственно. В случае образца БК70 наблюдается сдвиг пика к большему углу 2θ , что соответствует меньшему межслойному расстоянию примерно 1,199 нм. Предполагается, что уменьшение концентрации гидрофильных катионов ведет к сокращению объема межслойной воды, что приводит к

уменьшению межслойного расстояния. Это свидетельствует о потере монтмориллонитом части связанной воды и изменении порового пространства, что, в свою очередь, влияет на кислотность поверхности.

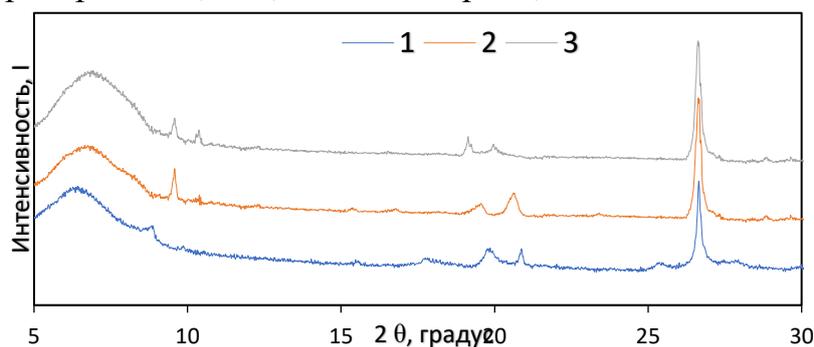


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: 1) БК; 2) БК86; 3) БК70.

В данном исследовании был использован метод низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на статической адсорбционной установке Quantachrome Nova 1000e для определения характеристик пористой структуры образцов бентонита. В табл. 3 приведены параметры пористой структуры на основе полученных изотерм.

Таблица 3.

Текстурные характеристики образцов на основе адсорбции и десорбции азота

	S^1 , м ² /г	S^2 , м ² /г	$t-Plot^*$, м ² /г	V_a , см ³ /г	V_b , см ³ /г	R , Å	D , Å	D^* , Å
БК	53,13	52,19	0,941	0,039	0,087	44,6	14,23	4,39
БК86	57,07	56,03	1,031	0,040	0,093	44,1	14,33	4,40
БК70	48,01	47,17	0,894	0,033	0,079	44,7	14,37	4,41

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

Образец БК86 имеет наибольшую удельную поверхность по методу БЭТ и объем мезопор, что свидетельствует о более развитой пористой структуре по сравнению с БК и БК70. Наблюдаемое уменьшение катионообменной емкости (КОЕ) у образца БК86 по сравнению с обогащенным БК не мешает ему демонстрировать более высокие показатели текстурных свойств, основанных на данных адсорбции азота. Это связано с уменьшенным содержанием ионов в межслойном пространстве у БК86, что, в свою очередь, способствует формированию более развитой микропористой структуры, эффективно участвующей в процессах физической адсорбции азота.

БК70 показывает наименьшую удельную и внешнюю поверхность, что является индикатором меньшей пористости. Средний размер пор и микропор близок у всех образцов, что говорит о схожести их микроструктурных особенностей. Снижение текстурных характеристик по адсорбции азота для образца БК70 по сравнению с БК и БК86 указывает на меньшую пористость и, как следствие, меньшую удельную поверхность, доступную для адсорбции. Это связано с более плотной упаковкой межслойного пространства за счет меньшего количества ионов и меньшего количества микропор в структуре БК70, что уменьшает его способность удерживать азот.

В третьей главе «Структурные особенности системы монтмориллонит-ПАВ: влияние плотности упаковки пав и природы

поверхности монтмориллонита» исследования фокусируются на изучении структурных особенностей системы монтмориллонит-поверхностно-активные вещества (ПАВ). Образцы монтмориллонита, обладающие разнообразными значениями катионообменной емкости (КОЕ), были использованы в качестве основы для процесса модификации. Для подготовки этих образцов к модификации с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ), создавались суспензии, состоящие из 5 граммов монтмориллонита и 300 мл воды.

Растворы ПАВ готовились растворением заданного количества ПАВ в 100 мл воды при $70 \pm 1^\circ\text{C}$ с постоянным перемешиванием в течение часа. Концентрации ПАВ варьировались от 0,416 до 5,2 ммоль/г для БК, от 0,344 до 4,3 ммоль/г для БК86, и от 0,28 до 3,5 ммоль/г для БК70, охватывая диапазон в 2,5 раза меньше и в 5 раз выше катионообменной емкости бентонитов. Эти растворы добавляли в глиняные суспензии, которые затем поддерживали при 70°C в течение 4 часов. Твердая фаза отделялась центрифугированием, промывалась дистиллированной водой и сушилась при 80°C . Образцы измельчались и просеивались через сито 154 мкм. Используя дигексадецилдиметиламмоний бромид (ДГДДАБ) и гексадецилтриметиламмоний бромид (ГДТМАБ) от Sigma-Aldrich, были получены органобентониты. Концентрации ПАВ в растворах определялись анализом оптической плотности в УФ и видимом свете, используя взаимодействие ПАВ с метилоранжем (МО) для создания калибровочных графиков на основе интенсивности абсорбции комплекса ПАВ-МО.

Концентрацию ПАВ в водных растворах определяют анализом оптической плотности в УФ и видимом свете, используя взаимодействие алкиламмониевых ПАВ с метилоранжем (МО). Интенсивность абсорбции комплекса ПАВ-МО коррелирует с концентрацией ПАВ, позволяя создать калибровочные графики для точного определения содержания ПАВ в системе.

При взаимодействии МО с ПАВ происходит смещение поглощающей полосы красителя, что обусловлено как электростатическими, так и гидрофобными взаимодействиями между молекулами. В ходе исследования молекул соединения $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Br}$ ($n = 14-16$) с метилоранжем (МО) в водной системе было установлено, что абсорбционный спектр образованного комплекса проявляется в диапазоне 370-390 нм, что подтверждено результатами наших исследований. Снижение концентрации связанного красителя МО к ПАВ в диапазоне более чем 50 раз приводит к сдвигу абсорбционной полосы на 20 нм в сторону коротких волн.

На рис. 3. приведены кривые зависимости количества интеркалированных ДГДДАБ и ГДТМАБ на БК, БК86 и БК70 от исходных концентрации ПАВ. Как можно увидеть эти кривые различаются между собой. Если для образцов БК и БК86 характерны кривые, выделенные на три основных участка, то для БК70 возможно увидеть, как кривые достигают максимума, а затем стабилизируются при дальнейшем увеличении концентрации для обеих ПАВ.

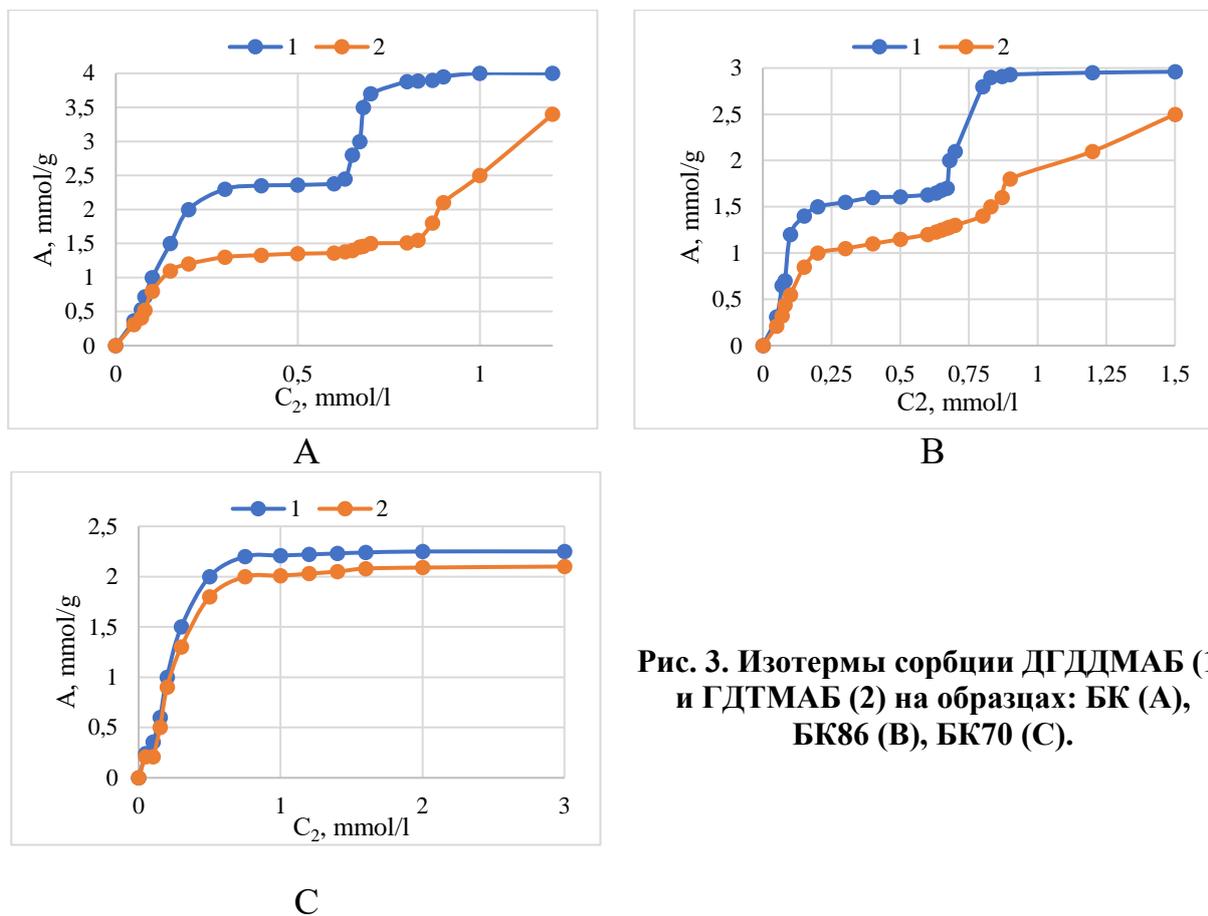


Рис. 3. Изотермы сорбции ДГДМАБ (1) и ГДТМАБ (2) на образцах: БК (А), БК86 (В), БК70 (С).

Как можно увидеть из рис. 3. для обоих ПАВ наблюдается быстрое начальное насыщение монтмориллонита, что указывает на высокую аффинность катионов ДГДМАБ к межслоевому пространству глины. В этом диапазоне концентраций (от 0 до 0,2 ммоль/л) главным механизмом сорбции, скорее всего, является ионный обмен. При остаточной концентрации в растворе от 0,2 до 0,65 ммоль/л, сорбция ПАВ на монтмориллоните замедляется и практически стабилизируется, указывая на насыщение межслоевого пространства катионами ПАВ.

С увеличением концентрации ПАВ в растворе от 0,65 ммоль/л и выше, происходит дополнительное насыщение монтмориллонита, особенно заметное для ДГДМАБ. Дальнейшая сверхэквивалентная сорбция ДГДМАБ связана с формированием мультислойной структуры на внешней поверхности глинистых пластин, а не в межслоевом пространстве.

Для ДГДМАБ, насыщение межслоевого пространства достигается при концентрации примерно 2,45 ммоль/г (при остаточной концентрации ПАВ в растворе 0,63 ммоль/л). Это значение в 2,36 раза превышает КОЕ глины (1,04 ммоль/г). Тогда как для ГДТМАБ этот показатель достигается при количестве адсорбции около 1,55 ммоль/г (при остаточной концентрации в растворе 0,83 ммоль/л), что в 1,49 раза превышает КОЕ глины.

После насыщения межслоевого пространства наблюдается дополнительная сорбция ПАВ, что связано с формированием мицеллоподобных структур на поверхности силикатных пластин или с образованием мультислоев в межплоскостном пространстве. Этот механизм

также был замечен для других катионных ПАВ, что подтверждает обобщенный характер этого процесса для разных типов ПАВ. Общее количество ДГДМАБ и ГДТМАБ, адсорбированного в данном образце глины составляет 4,0 и 3,4 ммоль/г, что превышает КОЕ глины в 3,85 и 3,27 раза.

Как и в предыдущем случае, для обоих ПАВ наблюдается быстрое начальное насыщение БК86. Для монтмориллонита с КОЕ 86 ммоль/100 г, начальное поглощение ДГДМАБ значительно выше, чем для ГДТМАБ. Это указывает на более высокую аффинность ДГДМАБ к этому конкретному монтмориллониту.

В обоих случаях наблюдается явное плато насыщения, но для ДГДМАБ плато достигается при концентрации в растворе, приближенной к 0,4 моль/л, в то время как для ГДТМАБ оно начинается приблизительно на уровне 0,3 моль/л. Эти различия могут быть обусловлены разной структурой и химическими свойствами ПАВ. Вместе с тем после насыщения межслоевого пространства, дополнительная сорбция ПАВ продолжается для обоих ПАВ. Опять же, это связано с формированием мицелл на поверхности монтмориллонита или мультислоев в межслоевом пространстве.

Для монтмориллонита с КОЕ 86 ммоль/100 г, плато насыщения для ДГДМАБ наступает чуть более высокой концентрации ПАВ в растворе (0,70 против 0,62 ммоль/л для БК) по сравнению с монтмориллонитом с КОЕ 104 ммоль/100 г. Это указывает на то, что монтмориллонит с меньшей КОЕ имеет меньше доступных мест для интеркаляции ДГДМАБ. Однако для ГДТМАБ различие не такое заметное ($C_2=0,83$), что свидетельствует о том, что механизм сорбции этого ПАВ менее чувствителен к КОЕ монтмориллонита.

Общее количество ДГДМАБ и ГДТМАБ, адсорбированного в данном образце глины, составляет 2,96 и 2,5 ммоль/г соответственно, что превышает КОЕ глины в 3,44 и 2,91 раз соответственно.

В случае образца БК70 для обоих ПАВ, начальное поглощение происходит быстро, и к концентрации 0,2 моль/л, сорбция ПАВ на монтмориллоните значительно увеличивается. Как было отмечено ранее адсорбция ПАВ на данном образце протекает в двух стадиях. При остаточной концентрации ПАВ 1 ммоль/л, количество адсорбированного ДГДМАБ достигает 2,21 ммоль/г, что составляет приблизительно 3,16 раза больше КОЕ монтмориллонита. Для ГДТМАБ, при той же остаточной концентрации в растворе, адсорбированное количество достигает 2,01 ммоль/г, что составляет приблизительно 2,87 раза больше от КОЕ монтмориллонита.

Механизмы сорбции ДГДМАБ и ГДТМАБ на монтмориллоните с КОЕ 70 ммоль/100 г в целом схожи с монтмориллонитами с более высоким КОЕ. Однако монтмориллонит с КОЕ 70 ммоль/100 г показывает быстрое насыщение, что связано с меньшим количеством доступных межслоевых мест для интеркаляции. Наблюдается также небольшое различие в аффинности ПАВ к этому монтмориллониту, где ДГДМАБ демонстрирует немного большую сорбцию по сравнению с ГДТМАБ.

Разница в плотности сорбции ПАВ на бентонитах зависит от их адсорбционных и зарядовых свойств. У бентонитов с уменьшенным зарядом большее расстояние между заряженными участками способствует ионному обмену при низких концентрациях ПАВ, ведя к уменьшенной плотности ПАВ. При высоких концентрациях ПАВ происходит гидрофобное взаимодействие, уменьшающее пространство между ПАВ и способствующее распространению ПАВ на не заряженные участки, что приводит к более однородной упаковочной плотности на бентонитах с разными зарядами. Экспериментально установленные коэффициенты превышения содержания ДГДМАБ над КОЕ для БК, БК86 и БК70 составляют 3,85; 3,44 и 3,21 соответственно, показывая различия в адсорбции. Адсорбция ГДТМАБ оказалась выше для БК70. Рентгенофазовый анализ БК после адсорбции ДГДМАБ показал наличие кристаллитов с различным межслоевым расстоянием, указывая на смешанную структуру глины.

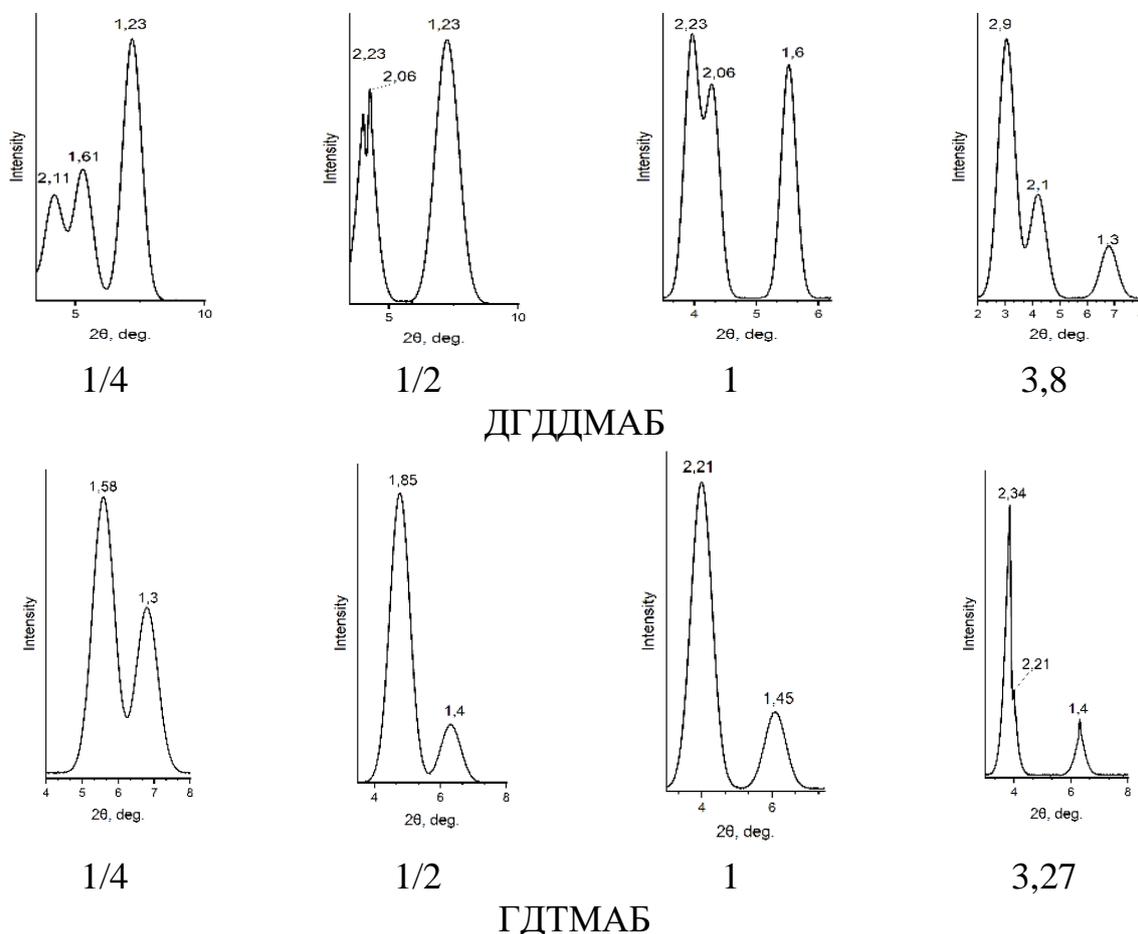


Рис. 4. Рентгенограммы образцов органомодифицированного образца БК.

С увеличением количества ДГДМАБ от $n=1/4$ до $n=1/2$, изменялось распределение интенсивности между двумя рефлексами. При уровне насыщения глины модификатором $n=1/2$ или выше, новый рефлекс делится, формируя дополнительный пик с расстоянием около 2,23 нм, который становится отчетливым при $n=1 \leq 1,25$. При таком заполнении (от $n=1/4$ до $n=1/2$) можно предположить псевдомонослойную структуру ДГДМАБ

между слоями БК. Повышение n до 3,8 смещает этот пик еще в более меньшие углы отражения, что соответствует межплоскостному расстоянию 2,87-2,90 нм. В данном случае можно предположить псевдобислойную структуру интеркалированного ПАВ. Тем не менее, указанные значения межплоскостного расстояния существенно отличаются от результатов, полученных ранее при модификации БК диоктадецилдиметиламмоний бромидом. Это, вероятно, в первую очередь связано с особенностями ММ, и лишь затем с характеристиками ПАВ, учитывая, что сравниваемые ПАВ незначительно различны по своей природе и размерам. На основе проведенного анализа рентгенограмм модифицированного монтмориллонита (БК) в присутствии ГДТМАБ было выявлено, что при сорбции ГДТМАБ в количестве $n=0.25$ образуется уникальный рефлекс с межслоевым расстоянием, колеблющимся в диапазоне 1,51-1,58 нм. Такое явление контрастирует с данными, полученными при использовании ДГДМАБ. Предполагается, что указанное отличие может происходить из-за различий в размере молекул ГДТМАБ.

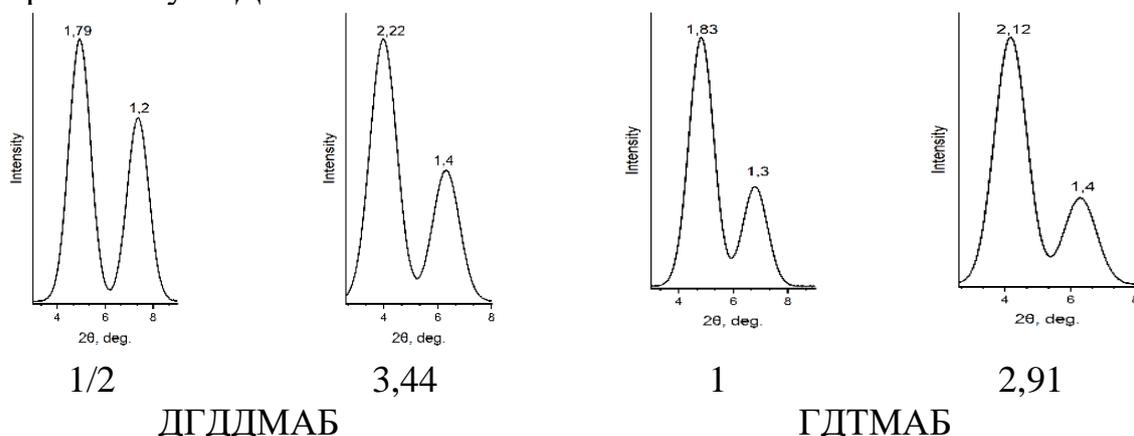


Рис. 5. Рентгенограммы образцов органомодифицированного образца БК86.

Взаимодействие БК с ГДТМАБ увеличивает межслоевое пространство: при $n=0,5-0,6$ до 1,84-1,85 нм, а при $n=3,27$ до 2,21-2,34 нм. Рентгенограммы показывают, что с увеличением концентрации ГДТМАБ, межплоскостное расстояние для БК86 и БК70 растет, при этом изменения для БК70 меньше, что указывает на формирование менее упорядоченного одиночного слоя ГДТМАБ. При $n=1$ и максимальном заполнении (около $n=2,91$ для БК86 и $n=3,00$ для БК70), межпакетное пространство расширяется, образуя структуру с тремя слоями алифатических цепей ГДТМАБ, параллельных глинистым пластинам. Несмотря на высокий уровень адсорбции ГДТМАБ на БК70 по сравнению с БК86, предполагается, что ГДТМАБ занимает меньший процент от общего объема адсорбированного ПАВ на БК70, что согласуется с более низкими значениями межплоскостного расстояния для БК70.

В четвертой главе «Адсорбционные характеристики органобентонитов в зависимости от их строения» приводятся результаты исследования адсорбционных характеристик органобентонитов в зависимости от их строения. Исследование направлено на выявление взаимосвязи между структурными особенностями органобентонитов и их способностью к адсорбции различных веществ.

Кривые зависимости изменения удельной поверхности образцов монтмориллонитов от значения n приводятся на рис. 6. В системе БК-ДГДМАБ с увеличением значения n до 0,25 удельная поверхность увеличивается с 53 до 68 м²/г, но затем начинает уменьшаться до 24 м²/г при $n = 3,85$. Для систем БК-ГДТМАБ также наблюдается схожие изменения.

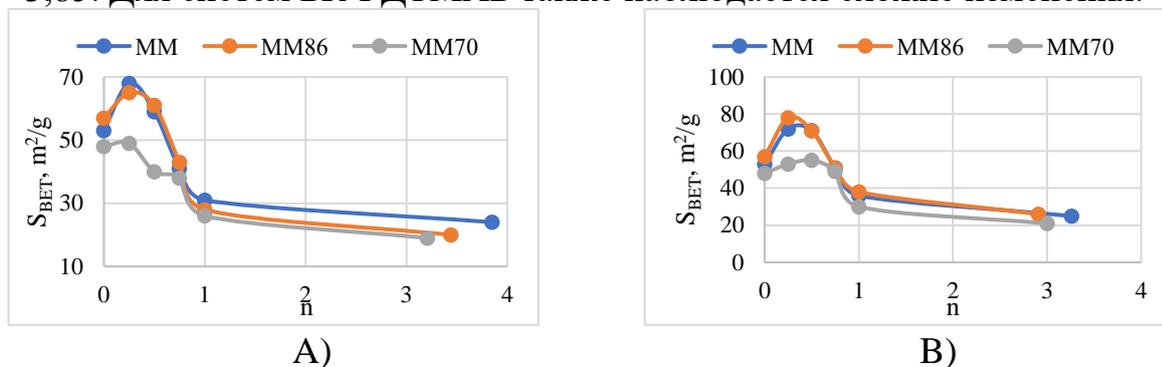


Рис. 6. Зависимость удельной поверхности от значения n : А) ДГДМАБ; В) ГДТМАБ.

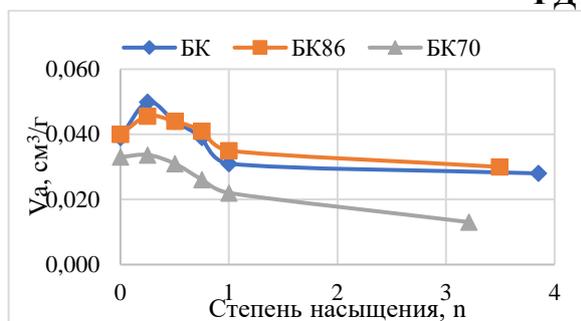


Рис. 7. Изменение объема микропор в зависимости от степени насыщения (ДГДМАБ) бентонитов.

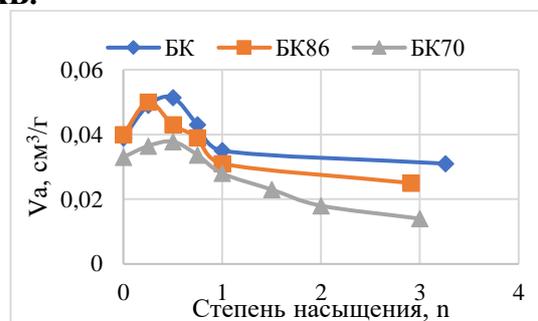


Рис. 8. Изменение объема микропор в зависимости от степени насыщения (ГДТМАБ) бентонитов.

Для систем с БК86 удельная поверхность увеличивается до 65 м²/г при внедрении ДГДМАБ в количестве $n = 0,25$ по сравнению с исходным БК86 (57 м²/г). А при $n = 3,44$ достигает 20 м²/г, а при насыщении ГДТМАБ этот показатель имеет значения 26 м²/г ($n = 2,91$).

Для системы БК70-ДГДМАБ увеличение удельной поверхности незначительно с 48 до 49 м²/г при $n = 0,25$, после чего происходит снижение до 19 м²/г при $n = 3,21$. В случае с ГДТМАБ удельная поверхность возрастает с 48 до 53 м²/г при $n = 0,25$ и далее уменьшается до 21 м²/г при максимальном насыщении ($n = 3$).

Объем микропор составляет 0,039 см³/г для образца БК. С увеличением степени насыщения до 0,25 значение V_a возрастает до 0,050 см³/г, что указывает на увеличение объема микропор. Далее, при степени насыщения 0,5; 0,75 и 1 объем микропор снижается до 0,044; 0,039 и 0,031 см³/г, соответственно. При насыщении с ДГДМАБ ($n=3,85$), V_a достигает своего минимального значения 0,028 см³/г, что свидетельствует о значительном уменьшении микропористости с увеличением степени насыщения.

Для бентонита БК86 при $n=0,25$ объем микропор увеличивается до 0,046 см³/г. С дальнейшим увеличением до 0,5 и 0,75 объем микропор снижается до 0,044 и 0,041 см³/г соответственно. При насыщении ($n=3,49$) V_a падает до 0,030 см³/г. Начальный объем микропор для бентонита БК70 составляет 0,033 см³/г.

При насыщении ($n=3,21$) объем микропор достигает минимального значения $0,013 \text{ см}^3/\text{г}$, что является наиболее значительным снижением объема микропор среди всех трех образцов.

При модификации с ГДТМАБ бентонита БК в количестве $n=0,25$ объем микропор возрастает до $0,049 \text{ см}^3/\text{г}$. При степени насыщения $0,5$ объем микропор дополнительно увеличивается до $0,051 \text{ см}^3/\text{г}$. После этого при степенях насыщения $0,75$ и 1 объем микропор начинает уменьшаться, достигая $0,043$ и $0,035 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. При полном насыщении $n=3,26$, объем микропор снижается до $0,031 \text{ см}^3/\text{г}$.

Для бентонита БК86 начальный объем микропор также составляет $0,040 \text{ см}^3/\text{г}$. С увеличением степени насыщения до $0,25$, объем микропор достигает $0,050 \text{ см}^3/\text{г}$. При более высоком уровне насыщения $2,91$, V_a уменьшается до $0,025 \text{ см}^3/\text{г}$. Для бентонита БК70 при степени насыщения $n=3$, объем микропор достигает минимума $0,014 \text{ см}^3/\text{г}$.

Далее была изучена адсорбционная активность различных образцов органобентонитов по отношению к водным растворам метиленового голубого (МГ). Различия в адсорбционных свойствах монтмориллонитов могут быть связаны с их структурными особенностями, в частности, с количеством обменных катионов, чем больше КОЕ монтмориллонита, тем больше и скорость, а также количество адсорбированного красителя, что хорошо согласуется ранее известными данными. Если считать, что адсорбция протекает только за счет ионного обмена, то рассчитанные значения степени замещения обменных катионов БК, БК86 и БК70 составляют, соответственно $18,75$; $15,49$ и $10,27 \%$.

Модификация монтмориллонитов с обеими ПАВ привела к изменению сродства к МГ (рис. 9 и 10). Как оказалось, для всех модифицированных образцов степень удаления МГ из раствора выше по сравнению соответствующими не модифицированными образцами, что доказывает повышение органофильности неорганической матрицы. Вероятно, в данном случае адсорбция катионного красителя протекает не за счет ионного обмена, а за счет взаимодействия частиц в растворе с гидрофобной частью ПАВ, внедренных в слои монтмориллонита.

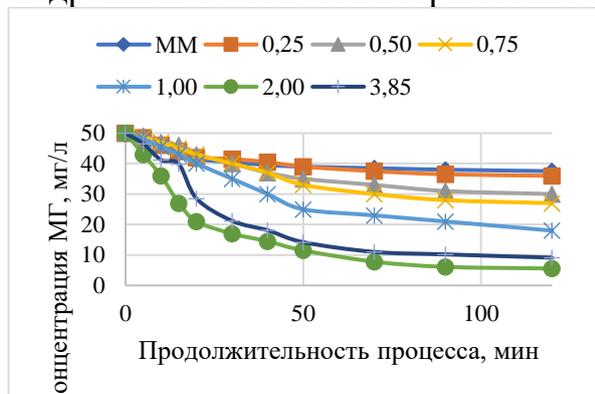


Рис. 9. Кинетика снижения концентрации МГ в растворе в зависимости от степени насыщения n (ДГДМАБ).

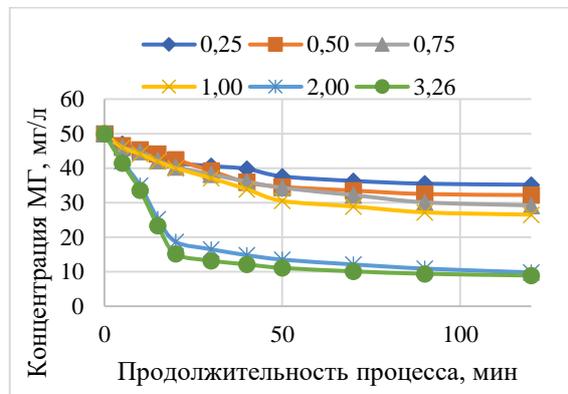


Рис. 10. Кинетика снижения концентрации МГ в растворе в зависимости от степени насыщения n (ГДТМАБ).

Модификация монтмориллонита (ММ) дигексадецилдиметиламмоний бромидом (ДГДДМАБ) привела к заметному изменению адсорбции метиленового голубого (МГ). В этом случае адсорбция МГ, вероятно, происходит преимущественно за счет ионного обмена, что соответствует традиционным механизмам адсорбции на монтмориллонитах.

Как можно увидеть из рис. 9, для образцов с $n=0,25-0,5$ адсорбция МГ увеличивается по сравнению с исходным БК. Это связано не только с ионным обменом, но также с дополнительным взаимодействием МГ с гидрофобной частью ПАВ. Однако эффект от этого взаимодействия не настолько выражен, как в последующих образцах.

При $n=0,75 \leq 2$ наблюдается резкое увеличение адсорбции МГ, особенно заметное при $n=2$. Это свидетельствует о преобладании механизма адсорбции за счет взаимодействия с гидрофобной частью ПАВ. Такое увеличение адсорбции вызвано формированием мицеллярных структур или агрегатов ПАВ в межслоевом пространстве БК, что предоставляет дополнительные места для адсорбции МГ. Однако, несмотря на дальнейшее повышение степени насыщения, эффективность адсорбции МГ уменьшается по сравнению с $n=2$. Это связано с более плотной упаковкой молекул ПАВ в межслоевом пространстве БК, что затрудняет доступ к адсорбционным местам для больших молекул МГ. Кроме того, чрезмерное насыщение приводит к формированию микромицелл или агрегатов ПАВ, которые физически блокируют доступ к межслоевым пространствам.

В случае модификации БК с ГДТМАБ при $n=0,25$, также наблюдается незначительное уменьшение концентрации МГ в растворе в течение 120. Это указывает на умеренную адсорбцию МГ. Также, как и в предыдущем случае наблюдается наибольшая эффективность адсорбции МГ при $n \geq 1$. Это связано с увеличением плотности упаковки молекул ПАВ в межслоевом пространстве, создавая оптимальные условия для адсорбции катиона метиленового голубого. Однако, стоит отметить, что несмотря на увеличение степени насыщения от 2 до 3,26, разница в адсорбции не так значительна, что указывает на насыщение адсорбционных мест или возможное уменьшение доступности адсорбционных мест из-за более плотной упаковки молекул ПАВ.

Исследования для образцов БК86 и БК70 показали результаты, аналогичные БК. Впрочем, заслуживающим внимания является уменьшение степени удаления МГ в сравнении с соответствующими степенями замещения n для БК. Так, при максимальной степени насыщения ДГДДМАБ для БК наблюдается снижение концентрации МГ до 18,24% по сравнению с 11,12% для образца БК с $n=2$. Для образцов с меньшим КОЕ степень удаления МГ возрастает с увеличением степени насыщения n . Таким образом, концентрация МГ уменьшается с 21,2% до 14,5% для БК86 при изменении n от 2 до 3,44, и с 28,6% до 21,8% для БК70 при изменении n от 2 до 3,21. В контексте модификации с ГДТМАБ и насыщения указанных образцов степень удаления МГ достигает 82,1% и 79,9% для БК86 и БК70 соответственно. Важно отметить, что данные значения были достигнуты при взаимодействии с

красителем в течение 120 минут. Дальнейшее увеличение времени адсорбции до 5-7 часов позволяет достигать до 99% удаления красителя из раствора.

Максимальная адсорбция МГ составляет 16,5 мг/л при остаточной концентрации 50 мг/л. Эффективность адсорбции увеличивается с увеличением начальной концентрации МГ. Эффективность адсорбции снижается с уменьшением КОЕ глины, т.е. в ряду БК<БК86<БК70. БК86 достигает максимума 14,5 мг/л при равновесной концентрации $C_1=40-42$ мг/л. При таких значениях равновесной концентрации количество адсорбции на БК70 достигает значения 13,2 мг/л. Для их модифицированных форм в количестве $n=1$ количество адсорбции достигает 56,5; 50,2 и 47,0 мг/л. Дальнейшее повышение n от 1 до насыщения исходных монтмориллонитов не меняет форму изотермы, только приводя к изменению значений количества адсорбции. В этом случае полученные данные повторяют ранее полученные данные при изучении кинетика изменения концентрации МГ.

Основываясь на этих данных, можно предположить, что присутствие ДГДМАБ улучшает взаимодействие между поверхностью монтмориллонита и молекулами МГ, что приводит к увеличению эффективности адсорбции. Это связано с изменением характера поверхности монтмориллонита после его модификации. При введении ГДТМАБ также наблюдается повышение количеств адсорбции МГ по сравнению с исходными данными, что особенно заметно при низких значениях равновесной концентрации.

Представленные изотермы были охарактеризованы с использованием уравнения Ленгмюра и БЭТ, которые приводятся ниже (табл. 3).

Таблица 3.

Адсорбционные данные образцов по МГ на основе уравнения Ленгмюра

Образец	A_0 , ммоль/г	K	$S_{уд}$, м ² /г	ΣV , см ³ /г	R, нм
БК	0,052	57,854	33,082	0,0767	36,17
БК86	0,049	84,003	30,928	0,0744	38,69
БК70	0,047	46,736	29,697	0,0729	40,29
БК+ДГДМАБ	0,179	38,217	112,913	0,1223	10,59
БК86+ДГДМАБ	0,163	48,471	103,335	0,1153	11,58
БК70+ДГДМАБ	0,168	51,531	106,11	0,1119	11,27
БК+ГДТМАБ	0,170	237,976	107,537	0,11187	20,806
БК86+ГДТМАБ	0,157	45,228	99,331	0,11187	22,525
БК70+ГДТМАБ	0,146	51,546	92,271	0,11187	24,248

Модификация монтмориллонитов с ДГДМАБ увеличивает емкость монослоя A_0 в 3-4 раза по сравнению с исходными образцами, а среди исходных образцов, БК показывает наивысшее значение A_0 , в то время как БК70 имеет наименьшее. Модификация также приводит к увеличению суммарного объема пор, хотя и не так радикально, как удельная площадь поверхности и снижению среднего размера пор.

Способность органобентонитов включать в свой состав различные полярные и неполярные молекулы исследовалась путем измерения изменений

межплоскостного расстояния при набухании БК, БК70 и БК86 в глицерине, и бензолу.

Согласно рентгеновским данным, глицерин проникает в пространство между пакетами БК, расширяя слои алюмосиликата в различной степени в зависимости от структуры органофильных слоев модификатора ДГДМАБ, образовавшихся между ними.

В контакте с глицерином межслоевое пространство исходного бентонита увеличивается до 1,65 нм. При насыщении глин ДГДМАБ ($n=0,5$), межпакетные расстояния значительно растут, достигая 2,9-3,1 нм. При увеличении содержания ДГДМАБ до $n=1,0$ и выше, расстояния увеличиваются ещё больше, до 3,6-4,0 нм, создавая упорядоченную упаковку, что ограничивает действие глицерина. При высоком содержании ДГДМАБ ($n=3,84$), изменения межплоскостного расстояния ограничиваются 1,1-1,2 нм, показывая устойчивость мезофазных кластеров ПАВ к глицерину. Глицерин влияет на конформацию алифатических цепей ПАВ на базальной поверхности, вызывая их выпрямление и увеличение межплоскостного расстояния, подтвержденное рентгеноструктурным анализом.

Органобентонитов с разным содержанием ГДТМАБ после взаимодействия с глицерином показывают, что монтмориллонит с количеством адсорбированного ГДТМАБ $n=0,5$ (межплоскостные расстояния около 1,84 нм) увеличивается максимум на 0,4 нм. При увеличении степени насыщения монтмориллонита ГДТМАБ до $n=1,0$, введение глицерина приводит к увеличению межплоскостного расстояния до 2,51-2,53 нм по сравнению с 2,20-2,21 нм для сухого органобентонита. Это незначительное изменение (всего около 0,3 нм), вероятно, связано с равномерным покрытием поверхности силикатных пластин алифатическими цепями ГДТМАБ, которые придают им гидрофобные свойства, ограничивая доступность для образования комплексов с полярными органическими соединениями. Дальнейшее увеличение количества модификатора в глине (до $n=3,27$) практически не влияет на межплоскостное расстояние.

Для БК86 с катионообменной емкостью 86 мг*эquiv/100 г наблюдается постепенное увеличение межплоскостного расстояния с увеличением степени насыщения ДГДМАБ: от 1,69 нм при $n=0,25$ до 2,22 нм при $n=3,44$. Это указывает на то, что с увеличением количества ДГДМАБ в межплоскостных пространствах монтмориллонита происходит их расширение. Аналогичная тенденция наблюдается и для БК70 с КОЕ=70 мг*эquiv/100 г, где межплоскостное расстояние увеличивается с 1,76 нм при $n=0,5$ до 1,82 нм при $n=3,2$. Внедрение глицерина в органобентониты приводит к дополнительному увеличению межплоскостных расстояний. Для БК86 при насыщении ДГДМАБ $n=1$ и 3,44 межплоскостное расстояние расширяется до 2,34 и 2,42 нм соответственно. Для БК70 при насыщении $n=1$ и 3,2 межплоскостное расстояние увеличивается до 2,0 и 2,11 нм. Это свидетельствует о том, что глицерин способен проникать в межплоскостные пространства органобентонитов и вызывать их дополнительное расширение, особенно при более высоких степенях насыщения ДГДМАБ.

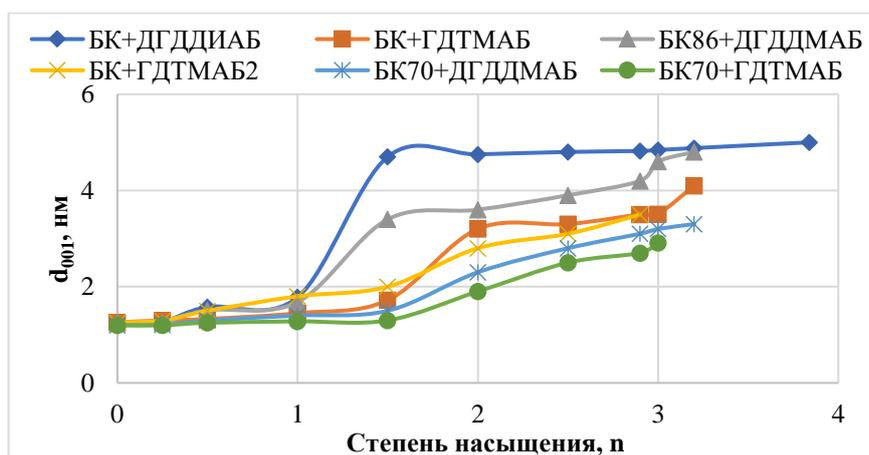


Рис. 11. Изменение d_{001} при введении бензола в органобентониты.

При высоком насыщении ДГДДМАБ, внедрение глицерина мало влияет на межплоскостное расстояние органобентонита, но при более низких степенях насыщения, где структура менее упорядочена, глицерин вызывает значительное расширение базальных поверхностей. Это наблюдение применимо как к бентонитам с низкой, так и с высокой КОЕ. Внедрение глицерина в органобентониты, насыщенные ГДТМАБ, приводит к дальнейшему увеличению межплоскостных расстояний: для БК86 и БК70 при различных степенях насыщения глицерин расширяет эти расстояния до 2,41-2,53 нм и 2,18-2,26 нм соответственно. Это увеличение связано с способностью глицерина формировать водородные связи с полярными группами модификатора, улучшая проницаемость молекул глицерина в более открытую структуру межплоскостных пространств в органобентонитах, модифицированных ГДТМАБ. Различия в химической природе и размерах молекул ДГДДМАБ и ГДТМАБ также влияют на их взаимодействие с глицерином.

В бентоните БК, насыщенном ДГДТМАБ до степени $n=3,84$, межплоскостное расстояние достигает как минимум 5,0 нм. В то же время, в бентоните, насыщенном гексадецилтриметиламмоний бромидом (ГДТМАБ), бензол вызывает увеличение межплоскостного расстояния до 4,1 нм, причем значительные изменения межплоскостного расстояния наблюдаются при степени насыщения n , равной или превышающей 2.

При насыщении ДГДДМАБ и ГДТМАБ до определенной степени ($n=1,0$ для БК и БК70), проникновение бензола приводит к умеренному увеличению межплоскостного расстояния. Однако при дальнейшем увеличении содержания модификатора до $n=1,5$ и выше, происходит резкое увеличение межплоскостного расстояния. Для БК86 и БК70 с ДГДДМАБ при насыщении $n=3,44$ и $n=3,2$ соответственно, межплоскостное расстояние увеличивается до значений примерно 5,0 нм, что говорит о значительном расширении межслоевых пространств. В случае ГДТМАБ, увеличение межплоскостного расстояния в БК86 при насыщении $n=2,91$ достигает 2,53 нм, а в БК70 при $n=3,0-2,26$ нм, что ниже по сравнению с ДГДДМАБ.

В пятой главе «Создание новых пав для получения органобентонитов на основе бентонитовых глин Крантауского месторождения» освещены результаты исследования синтеза ПАВ на основе олеиновой кислоты и

использования их при создании органобентонитов для очистки сточных вод от красителей и пестицидов.

Был реализован процесс синтеза четвертичных аммониевых солей на основе олеиновой кислоты в несколько этапов, каждый из которых имеет свои ключевые параметры:

Аммонолиз олеиновой кислоты проводился при 175-180°C под давлением аммиака 250 кПа в течение 1,5 часа, что позволило получить аммиачное мыло и амиды. Деструкция амидов до нитрилов осуществлялась при 270-295°C с катализатором Al_2O_3 в течение 3 часов. Гидрирование нитрилов до первичных аминов проходило при 170-180°C и давлении водорода 4 МПа на протяжении 2-2,5 часов с использованием никель-алюминиевого катализатора. Завершающий этап, алкилирование или арилирование первичных аминов, проводился при 40-45°C в течение 2 часов, в результате чего формировались алкил- или ариламмониевые соединения для синтеза четвертичных аммониевых солей. Таким на основе вышеприведенных методов был синтезирован ПАВ – октадецилтриметиламмонийбромид (ОДТМАБ) и доксодецилдиметиламмонийбромид (ДОДДМАБ). Выход продукта составлял 93,5-93,9% для ОДТМАБ и 88-89% для ДОДДМАБ.

Органическая модификация бентонитов проводилась через катионный обмен: бентонит мелкой фракции (<0.5 мм) смешивался с 0,1 М раствором модификатора (1:22 по объему), перемешивание осуществлялось два часа при 55°C. После фильтрации для удаления Cl^- ионов (контролируемой $AgNO_3$) бентонит сушили при 100-105°C. Использовался Na_2CO_3 для катионного обмена. После сушки бентонит обрабатывался водным раствором ОДТМАБ или ДОДДМАБ (0,3 моль/л), где высокие концентрации ПАВ формировали гелеобразную массу. Смесь перемешивалась при 600 об/мин и температуре 30-60°C в течение двух часов. Для замены катионов в бентоните с КОЕ 104 мг*экв/100 г требовалось ~0,0656 г ДОДДМАБ или ~0,0379 г ОДТМАБ. Использовались удвоенные дозы модификаторов для увеличения выхода органобентонитов, обозначенных как ОДТМА-КР и ДОДДМА-КР.

В качестве красителей для исследования созданных органобентонитов были выбраны прочно-желтый 2К (ПЖ2К) (ТУ 2463-354-05800142-2015) и активный синий 2R (АС2R).

Таблица 4.

Адсорбционная очистка модельных растворов красителей с использованием органобентонитов в количестве 1 г на 100 см³ модельного раствора

Образец	Интенсивность окраски (по разбавлению до бесцветной)					
	ПДК					
	Раствор прочно-желтого 2К			Активного синего 2R		
-	1:1000	1:500	1:100	1:1000	1:500	1:100
ДОДДМА-КР	1:13	1:11	1:2	1:21	1:22	1:4
ОДТМА-КР	1:15	1:14	1:4	1:23	1:21	1:7

При концентрации прочно-желтого 2К 1:1000, ДОДДМАБ-КР снизил интенсивность окраски до 1:13, а ОДТМА-КР до 1:15. Это показывает, что ДОДДМАБ-КР эффективнее удаляет окраску при более высокой

концентрации красителя. На рис. 12 и 13 приводятся снимки растворов изучаемых красителей с интенсивностью окраски 1:1000 и 1:500 до и после адсорбционной очистки.



1:1000

Рис 12. Изменение интенсивности окраски раствора ПЖ2К до и после очистки с ДОДДМА-КР.



1:500



1:1000

Рис 13. Изменение интенсивности окраски раствора АС2R до и после очистки с ДОДДМА-КР.



1:500

При концентрациях 1:500 и 1:100, ДОДДМАБ-КР также демонстрирует более высокую эффективность по сравнению с ОДТМА-КР, уменьшая интенсивность окраски до 1:11 и 1:2 соответственно, в то время как ОДТМА-КР достигает значений 1:14 и 1:4.

При концентрации активного синего 2R 1:1000 ДОДДМАБ-КР уменьшает интенсивность окраски до 1:21, в то время как ОДТМА-КР доводит ее до 1:23, что указывает на высокую эффективность ОДТМА-КР для этого красителя при высоких концентрациях. При концентрациях 1:500 и 1:100, ДОДДМАБ-КР сохраняет более высокую эффективность (1:22 и 1:4 соответственно), чем ОДТМА-КР (1:21 и 1:7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Доказано, что изменение в КОЕ бентонитов напрямую влияют на их структурные и текстурные характеристики и приводит к модификации структуры и снижению межслойного расстояния от 1,261 до 1,253 и 1,199 нм для БК86 и БК70, при этом удельная поверхность данных образцов снижается от 57,07 до 48,01 м²/г.

2. Использование спектров электронного поглощения и калибровочных графиков позволило точно определить количество модификатора в системе (при остаточной концентрации менее 0,01%) и выявлено, что в результате взаимодействия метилоранжа с ПАВ происходит смещение поглощающей полосы за счет сложных электростатических и гидрофобных взаимодействиях между молекулами.

3. Установлено, что коэффициенты насыщения ДГДДМАБ для образцов БК, БК86 и БК70 составляют 3,85; 3,44 и 3,21 соответственно, а для ГДТМАБ эти коэффициенты равны 3,26; 2,91 и 3, что доказывает зависимость плотности упаковки ПАВ на поверхности ММ не только от его заряда поверхности, но и от строения самого ПАВ.

4. Выявлено, что сорбция ДГДДМАБ и ГДТМАБ на образцах с более высокими значениями КОЕ (БК и БК86) следует классическому трехэтапному

процессу, включающий этапы начального быстрого насыщения, стадию плато и последующего образование мицеллоподобных структур или мультислоев. Определено, что ДГДМАБ с его двумя цепями имеет более сложный профиль интеркаляции по сравнению с ГДТМАБ, однако, ГДТМАБ, имея одну цепь, способен интеркалироваться в глину с большей эффективностью на ранних этапах.

5. Установлено, что при коэффициенте насыщения $n=1$ d_{001} равен 1,83 нм для образца БК86 и 1,76 нм для БК70, что указывает на рост межпакетного пространства глины на величину, равную двум алифатическим цепям. При максимальной степени заполнения, равной приблизительно $n=2,91$ для ГДТМАБ на образце БК86 и $n=3,00$ для БК70, d_{001} равен соответственно 2,12 и 1,81 нм. На основе кванто-химических расчетов установлено, что на этом этапе в обоих образцах БК происходит формирование сложной структуры молекул ГДТМАБ, где алифатические цепи расположены в трех слоях, параллельно глинистым пластинам.

6. Установлено, что количество интеркалированного ПАВ в зависимости от заряда поверхности монтмориллонитов по различному влияет на пористую структуру глин, что связано с начальной шириной межплоскостной поверхности. Если в системе БК-ДГДМАБ с увеличением значения n до 0,25 $S_{уд}$ увеличивается с 53 до 68 м²/г, но затем начинает уменьшаться до 24 м²/г при $n = 3,85$ и для систем с БК86 также увеличивается до 65 м²/г и снижается до 20 м²/г, то для БК70-ДГДМАБ увеличение $S_{уд}$ незначительно с 48 до 49 м²/г при $n = 0,25$, после чего происходит снижение до 19 м²/г при $n = 3,21$.

7. Установлено, что эффективность адсорбции метиленового голубого снижается с уменьшением КОЕ глины и соответствует ряду БК < БК86 < БК70. Для их модифицированных форм в количестве $n=1$ количество адсорбции достигает 56,5; 50,2 и 47,0 мг/г. Дальнейшее повышение n от 1 до насыщения исходных монтмориллонитов не меняет форму изотермы, только приводя к изменению значений количества адсорбции, что показывает достижения адсорбционного равновесия в системе.

8. Были успешно синтезированы ПАВ – октадецилтриметиламмоний бромид и диоктадецилдиметиламмоний бромид на основе технической олеиновой кислоты, при этом выход данных продуктов составил 93,5-93,9% и 88-89%, соответственно. Установлено, что оба типа органобентонитов на основе синтезированных ПАВ эффективно удаляют красящие вещества и ацетохлор из сточных вод. Коэффициенты сорбции K_c для ОДТМА-КР и ДОДДМА-КР составили 1,50 и 1,58 соответственно, что значительно выше, чем у исходных образцов.

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

KARAKALPAK STATE UNIVERSITY

SEITNAZAROVA OKSANA MURATBAEVNA

**SORPTION CHARACTERISTICS OF SURFACTANT-BENTONITE
COMPLEXES DEPENDING ON THE STRUCTURE OF THE
HYDROCARBON RADICAL AND THE DENSITY OF THE
SURFACTANT PACKAGING**

02.00.11 – Colloid and membrane chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF
CHEMICAL SCIENCES (DSc)**

Tashkent – 2024

The subject of the Doctor of Science (DSc) dissertation has been registered with the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science, and Innovation of the Republic of Uzbekistan under the number B2023.2.DSc/K164.

Dissertation work completed at the Karakalpak State University.

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

Scientific advisor: **Abdikamalova Aziza Bakhtiyarovna**
Doctor of Chemical Sciences

Official opponents: **Ergashev Oybek Karimovich**
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Bakhronov Khayat Nurovich
Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor

Eshmetov Rasul Djumyazovich
Doctor of Technical Sciences, Associate Professor

Leading organization: **Urgench State University**

The defense will take place «11» July 2024 at 10⁰⁰ o'clock at the meeting of on-time scientific Council No.DSc.02/30.12.2019.K/T.35.01 at General and Inorganic Chemistry Institute (Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek district, Mirzo Ulug'bek street, 77-a. Tel.: (+99 871) 262-56-60, fax: (+99 871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru).

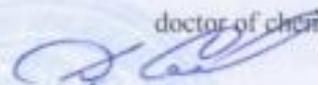
The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of the General and Inorganic Chemistry, (is registered under № 14). Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek street, 77-a. Tel./fax: (+99871) 262-56-60, (+99871) 262-79-90).

Abstract of dissertation sent out on «27» June 2024 y.
(mailing report №14 from «27» June 2024 y.)



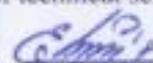
B.S.Zakirov

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



D.S.Salikhanova

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



L.D.Eshmetov

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

INTRODUCTION (abstract of DSc dissertation)

The aim of the research work: is to establish the structure and sorption characteristics of surfactant-bentonite complexes depending on the structure of the hydrocarbon radical and the packing density of the surfactant.

The object of the research work: are DGDMAb, GDTMAb, ODTMAb, DODDMAb, bentonites, organobentonites, wastewater from the dyeing workshop, solutions of methyl orange, methylene blue, and acetochlor.

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

it has been observed that the temperature and duration of thermal treatment of Li-bentonite lead to changes in structural characteristics. Specifically, thermal treatment at temperatures of 110, 120, and 135°C reduces the cation exchange capacity (CEC) from the initial 108 mgeq/100 g to 97, 85, and 65 mgeq/100 g, respectively;

it has been established that changes in the cation exchange capacity (CEC) of clays contribute to alterations in their porosity. Bentonite samples BK, BK86, and BK70 exhibit interlayer distances of 1.261, 1.253, and 1.199 nm, respectively. This phenomenon is associated with a reduction in the volume of interlayer water and changes in pore space;

it has been observed that after saturation of the interlayer space of bentonite (BK), additional sorption of surfactants occurs. This phenomenon may be associated with the formation of micelle-like structures on the surface of silicate plates or the creation of multilayers in the interplanar space. As a result, the cation exchange capacity (CEC) of the clay exceeds its initial value by 3.85 and 3.27 times, respectively;

it has been demonstrated that the sorption mechanisms of DGDMAb and GDTMAb on montmorillonite with a cation exchange capacity (CEC) of 70 mmol/100 g are generally similar to those on montmorillonites with higher CEC. However, this particular sample exhibits rapid saturation, which may be attributed to a lower number of available interlayer sites for intercalation;

it has been established that with an increase in the amount of DGDMAb from $n=1/4$ to $n=1/2$, there is a change in the intensity distribution between the d_{001} reflections of bentonite (BK) and the formation of a new reflection at a distance of approximately 2.23 nm. This new reflection becomes distinct at $n=1 \leq 1.25$, corresponding to the pseudomonolayer structure of DGDMAb between the layers of bentonite;

it has been determined that for bentonite (BK), the degree of saturation (n) is 3.8 for DGDMAb and 3.27 nm for GDTMAb. In this case, the intercalated surfactants alter the interplanar distance to 2.87-2.90 nm and 2.35 nm, respectively, suggesting a pseudobilayer structure for DGDMAb and a pseudotr layered structure for intercalated GDTMAb;

it has been proven that with an increase in the degree of saturation, the volume of micropores initially increases, reaching a maximum at a low saturation level, after which it starts to decrease. This phenomenon may be attributed to the clogging or blocking of micropores due to the introduction of alkyl chains of DGDMAb;

optimal synthesis conditions have been identified for the production of new surfactants with yields exceeding 88% from technical oleic acid, as well as organobentonites based on them. This leads to an increase in the sorption coefficient of enriched bentonite towards dyes and acetochlor by 1.5-1.6 times.

Implementation of research results. Based on the scientific results regarding the synthesis of organobentonites using Krantau bentonite and organic modifiers:

the methodology for determining surfactants in solutions using montmorillonite and methyl orange as an indicator has been included in the list of prospective developments for implementation in the years 2025-2030 in the practice of the Nukus City Administration of the Committee for Ecology and Environmental Protection of the Republic of Karakalpakstan (Reference from the Committee for Ecology and Environmental Protection of the Republic of Karakalpakstan No. 01/18-8-1007 dated April 17, 2023). As a result, there is a possibility to detect residual levels of surfactants in wastewater at levels as low as 0.001% by mass.

adsorbents based on dodecyltrimethylammonium bromide, hexadecyltrimethylammonium bromide, and bentonite have been included in the list of prospective developments for implementation in the years 2025-2030 in the practice of LLC «SOF MEGA TEKSTIL» (Reference from the Committee for Ecology and Environmental Protection of the Republic of Karakalpakstan No. 01/18-8-1007 dated April 17, 2023). As a result, using these adsorbents in wastewater treatment achieves dye removal rates of up to 98.3% and 89.0% at an initial dye concentration ratio of 1:1000.

adsorbents based on octadecyltrimethylammonium bromide and enriched Krantau bentonite have been included in the list of prospective developments for implementation in the years 2025-2026 in the practice of the Ministry of Water Management of the Republic of Karakalpakstan (Reference from the Ministry of Water Management of the Republic of Karakalpakstan No. 03/08-3-64 dated February 23, 2024). As a result, the sorption capacity of acetochlor in soil and wastewater systems compared to natural bentonites has increased by 1.5-1.6 times.

The structure and scope of the thesis. The dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a bibliography and an appendix. The volume of the thesis is 174 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Abdikamalova A.B., Sharipova A.I., O.M.Seytnazarova. Adsorbction processler // Uslubiy qollanma QQ Nókis-2023 160 с

2. Сейтназарова О.М., Танатаров У.Р., Шарипова А.И., Абдикамалова А.Б. Коллоидно-химические основы создания органобентонитовых адсорбентов // Монография. – Т.: «Фан зиёси», 2022. 126 с.

3. Сейтназарова О.М., Тилеубаев С.О., Ўташев Ё.Ш., Абдикамалова А.Б., Эшметов И.Д. Научно-технологического аспекты создания буровых растворов на основе местных сырьевых ресурсов // Монография. – Т.: «Фан зиёси», 2022. С. 130.

4. Маматалиев Н., Абдикамалова А., Шарипова А., Сейтназарова О.М., Шарипов А., Атажанова Ю. Development of adsorbents for the removal of phenol from aquatic environments // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 8, Issue 11, November 2021. pp. 18654-18661. (05.00.00., № 8)

5. Шарипов А.А., Куралбаева М.К., Шарипова А.И., Танатаров У.Р., Сейтназарова О.М., Косназаров К.К. Исследование адсорбционных свойств природного бентонита по отношению к красителям // Universum: технические науки:электрон. научн. журн. 2022. 6(99) <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/13870> (02.00.00. № 1)

6. Qalibaeva U.T., Nurjanova G.I., Sharipova A.I., Abdikamalova A.B., Seytnazarova O.M., Allamuratova A.S. Synthesis of Fe-intercalated montmorillonites and investigation of their adsorption characteristics // «Science and Education in Karakalpakstan», 2022. Issue 4/2, pp. 78-85. (02.00.00., №16)

7. Arzuev H.E., Najmova N.B., Sharipova A.I., Seytnazarova O.M., Abdikamalova A.B. Investigation of the adsorption activity of a microsphere - waste from a thermal power plant // «Science and Education in Karakalpakstan», 2023. Issue 1/1, pp. 101-104. (02.00.00., №16)

8. Нажимова Н.Б., Сейтназарова О.М., Абдикамалова А.Б. ПАВ на основе четвертичных солей аммония для модификации минеральных пористых материалов и их пористая структура // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2023. 8 (113). (02.00.00. № 1)

9. Nazhimova N., Seitnazarova O., Abdikamalova A. Surfactant for Modification of Mineral Porous Materials and Their Porous Structure // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 10, Issue 7, July 2023, pp. 20894-20899. (05.00.00., № 8)

10. Нажимова Н.Б., Сейтназарова О.М., Абдикамалова А.Б. Проблемы очистки воды с использованием водорастворимых полимеров // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2023. 10 (112). (02.00.00. № 1)

11. Алламуратова А.С., Сейтназарова О.М., Шарипова А.И., Абдикамалова А.Б. Синтетические водорастворимые полимеры и важнейшие отрасли их применения // *Universum: технические науки : электрон. научн. журн.* 2023. 9 (114). (02.00.00. № 1)

12. Калбаев А.М., Нажимова Н.Б., Сейтназарова О.М., Маматалиев Н.Н., Абдикамалова А.Б. Исследование органических модификаторов глин и характеристик органобентонитов // *НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК. Кокандский ГПИ.* 4 (12)-2023, декабрь, С. 122-130. (ЎзР Олий аттестация комиссияси Раёсатининг 2021 йил 31 мартдаги №01-07/1368 қарори)

13. Salikhanov A.S., Seytnazarova O.M., Abdikamalova A.B. Analysis of structural changes in bentonites depending on the value of cation exchange capacity // «*Science and Education in Karakalpakstan*», 2023. Issue 4/2, pp. 53-57. (02.00.00., №16)

14. Kosnazarov K.Kh., Salikhanov A.S., Numonov M.A., Seitnazarova O.M., Abdikamalova A.B., Adizov B.Z. Colloid-chemical and filtration characteristics of suspensions based on organobentonites with Electrolyte Additives // *International journal of advanced research in science, engineering and technology* vol. 10, issue 8, August 2023 pp 21012-21017. (05.00.00., № 8)

II бўлим (II часть; part II)

15. Abdikamalova A., Abdurakhimov D., Ismailov B., Seytnazarova O., Iembergenov B. Hydrolysis of polyacrylamide and investigation of characteristics of its hydrolyzed forms // *AIP Conf. Proc.* 3045, 030061 (2024) <https://doi.org/10.1063/5.0197882> (*Scopus*).

16. Khoshimov Sh., Raxmonaliyeva N., Askarova D., Seytnazarova O.M., Abdikamalova A.B. Changes in the porous structure of carbonizate of carbon containing raw under alkaline activation // *AIP Conf. Proc.* 3045, 030061 (2024) <https://doi.org/10.1063/5.0197882> (*Scopus*).

17. Салиханов А.С., Сейтназарова О.М., Абдикамалова А.Б. Описание адсорбционного равновесия в системе органобентонит-краситель. // *XCI International Correspondence Scientific and Practical Conference «International Scientific Review of the Problems and Prospects of Modern Science and Education»* (Boston, USA, October 17-18, 2023).

18. Abdikamalova A., Tanatarov O., Seitnazarova O., Allamuratova A., Shamuratova M. Study of the physical and chemical characteristics of soils in Karakalpakstan // *E3S Web of Conferences.* Vol. 537, 030 (2024) <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202453703006> (*Scopus*).

19. O.Seytnazarova, A.Kalbaev, A.Abdikamalova, N.Mamataliyev, I.Eshmetov. Catalytic activity of iron-intercalated montmorillonites in the oxidation of dyes Third International Scientific and Practical Symposium on Materials Science and Technology (MST-III 2023). 25–27 October 2023 Dushanbe, Tajikistan, 129860V-1- 129860V-8. (*Scopus*).

20. Abdikamalova A.B., Najimova N.B., Seytnazarova O.M. Изучение кинетики адсорбции красителя конго // *Материалы II Международной*

научной конференции по теме «Инновационные решения актуальных проблем химической и горнодобывающей промышленности». Ташкент: O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Umumiy va noorganik kimyo institute, 2024. С. 33-35.

21. Abdikamalova A.B., Asqarova D.O., Sharipova A.I., Seytnazarova O.M. Kationli va anionli bo'yoqlarning qu'ng'ir ko'mir namunalarda adsorbsiyalanish jarayonlarining kinetikasi // «WOMEN IN STEM» Xalqaro forum ilmiy ishlar toplami, TOSHKENT 2023 yil 10-14 fevral, 465-468 b.

22. Косназаров К.К., Танатаров О.Р., Сейтназарова О.М., Шарипова А.И. Основные характеристики бентонитовых глин в качестве сорбентов // Материалы международной научно-технической конференции «Современные проблемы экологии и охраны окружающей среды и биотехнологии». 15-16 июня 2022 г. С. 56-58.

23. Нажимова Н.Б., Сейтназарова О.М., Абдикамалова А.Б. Очистка сточных вод, содержащих нефтепродукты и масло-жировые вещества // Материалы Международной научной конференции по теме «Инновационные решения актуальных проблем химической и горнодобывающей промышленности». Нукус, 2023 г., 20 ноября. С. 45.

24. Нажимова Н.Б., Сейтназарова О.М., Абдикамалова А.Б. Очистка сточных вод, содержащие нефтепродукты и масложировые вещества // Материалы Международной конференции «Инновационные подходы к Локализацию». 2023 г., С. 45.

25. Сейтназарова О.М., Нажимова Н.Б., А.М.Калбаев., Н.Н.Маматалиев., А.Б.Абдикамалова. Структурные особенности системы ПАВ-монтмориллонит в зависимости от количества обменных катионов // Международная научно-техническая конференция “Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана”. 16-17 ноября 2023 года. Ташкент. С. 286-288.

26. Калбаев А.М., Сейтназарова О.М., Нажимова Н.Б., Маматалиев Н.Н., Абдикамалова А.Б. Кинетика адсорбции метиленового голубого на образцах бентонитов с различными значениями катионообменной емкости. Международная научно-техническая конференция “Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана”. 16-17 ноября 2023 года. Ташкент. С. 288-289.

27. Сейтназарова О.М., Нажимова Н.Б., Абдикамалова А.Б. Влияние количества обменных катионов глины на адсорбцию ПАВ // Материалы Международной научной конференции по теме «Инновационные решения актуальных проблем химической и горнодобывающей промышленности». Нукус, 2023 г., 20 ноября. С. 139-141.

28. Нажимова Н.Б., Сейтназарова О.М., Абдикамалова А.Б. Изучение кинетики адсорбции метиленового голубого на бентонитах // Материалы Международной научной конференции по теме «Инновационные решения актуальных проблем химической и горнодобывающей промышленности». Нукус, 2023 г., 20 ноября. С. 134-136.

29. Kuralbaeva K.M., Qalibaeva U.T., Nurjanova G.I., Seytnazarova O.M., Abdikamalova A.B. Tábiyiy montmorillonit strukturasi rentgen usulida aniqlaw // Материалы Республиканской научно-практической конференции на тему «Оролбўйи худудларида кимё ва кимёвий технология ривожланишининг ҳозирги замон тенденциялари». 2023 йил 13 март. С. 78-80.

30. Джумамуратова М., Ажиниязова Ш., Қалбаев С., Сейтназарова О.М. Технология получения модифицированных сорбентов для очистки сточных вод // Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук. V Международная научно-практическая конференция. Нукус, 11-12 июля 2014 г. С. 104-105.

31. Сейтназарова О.М., Ажиниязова Ш. Влияние конформационных состояний на коллоидно-химические свойства полимеров // Бердақ номидаги ҚҚДУ «XXI аср-интеллектуал авлод асри» шиори остида ёш олимлар ва талабаларнинг худудий илмий-амалий конференцияси. 2014, №2, С. 7-9.

32. Сейтназарова О.М., Калбаев А.М., Маматалиев Н.Н., Абдикамалова А.Б. Адсорбция ПАВ на органика-интеркалированных бентонитах в статических условиях // International Scientific Review. 2021. pp. 5-10.

33. Токтабаев Е.Р., Сейтназарова О.М., Абдикамалова А.Б. Сорбционная способность интеркалированного монтмориллонита по отношению к парам воды LXXIX International correspondence scientific and practical conference «European research: innovation in science, education and technology» London, United Kingdom. November 28-29, 2023. pp. 6-9.

34. Сейтназарова О.М., Абдикамалова А.Б. Исследование активности органобентонитов по отношению к ацетохлору // Актуальные проблемы и инновационные технологии в области естественных наук. Международная научно-практическая конференция. 4-5 апреля 2024. Ташкент. С. 324-325.

35. Салиханов А.С., Сейтназарова О.М., Абдикамалова А.Б. Анализ структурных изменений в бентоните в зависимости от заряда поверхности // Актуальные проблемы и инновационные технологии в области естественных наук. Международная научно-практическая конференция. 4-5 апреля 2024. Ташкент. С. 326-327.

Авореферат «Ўзбекистон кимёси» журнали таҳририяида таҳрирдан
ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро
мувофиқлаштирилди.

Босмахона лицензияси:



9338

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.

Рақамли босма усулда босилди.

Шартли босма табоғи: 3. Адади 100 дона. Буюртма № 62/24.

Гувоҳнома № 851684.

«Тирограф» МЧЖ босмахонасида чоп этилган.

Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Беруний кўчаси, 83-уй.