

М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті

ӘОЖ 661.183.123.2(043)

Қолжазба құқығында

МУРЗАКАСЫМОВА НАЗГУЛЬ САТТАРКУЛОВНА

**Сульфокөмір және модификацияланған аниониттер көмегімен суды ауыр
металл иондарынан сорбциялық тазалау**

8D05311 – Химия

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Отандық ғылыми кеңесші
химия ғылымдарының докторы,
профессор
Бектенов Н.Ә.

Шет елдік ғылыми кеңесші
химия ғылымдарының докторы,
профессор
Гавриленко М.А.

Қазақстан Республикасы
Тараз, 2023

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	4
АНЫҚТАМАЛАР	5
БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	6
КІРІСПЕ	7
1 ӘДЕБИ ШОЛУ	12
1.1 Ауыр металл катиондарынан суды тазартудың сорбциялық әдістері.....	12
1.2 Полимерлі ионалмастырғыш материалдарда суды сорбциялық тазарту.....	13
1.2.1 Катиониттер.....	16
1.2.2 Аниониттер.....	17
1.2.3 Полиамфолиттер.....	18
1.3 Модификацияланған көмірмен суды сорбциялық тазарту әдістері	19
1.4 Сорбенттерді модификациялау әдістері.....	26
2 ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ	28
2.1 Физикалық-химиялық зерттеу әдістері.....	28
2.2 Адсорбциялық қасиеттері.....	29
2.3 Беттік зерттеудің индикаторлық әдістері.....	30
2.4 Есептеу тәртібі.....	36
2.5 Зерттеу материалдары.....	37
2.6 Зерттеу құралдары.....	37
3 ЗЕРТТЕУ НЫСАНДАРЫ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ	39
3.1 Модификацияланған сульфокөмірде ауыр металдардың сорбциясы.....	39
3.1.1 Сульфокөмір алу.....	39
3.1.2 Сульфокөмір үлгілерінің сорбциялық сипаттамалары.....	40
3.1.3 Сульфокөмір бетінің белсенді орталықтарын зерттеу.....	44
3.2 Модификацияланған сульфокөмірмен металл Me(II) катиондарының сорбциясы.....	50
3.2.1 Мыс сорбциясы.....	54
3.2.2 Никель сорбциясы.....	59
3.2.3 Сынап сорбциясы.....	62
3.2.4 Темір сорбциясы.....	64
3.3 Өзен суын сульфокөмірмен тазарту.....	66
3.4 Лимон қышқылымен модификацияланған анионитте ауыр металдарды сорбциялау.....	68
3.4.1 Анионитті лимон қышқылымен модификациялау.....	68
3.4.2 Модификацияланған аниониттің сорбциялық қасиеті.....	73
3.4.3 Модификацияланған анионит бетіндегі белсенді орталықтарды зерттеу.....	76
3.5 Метал катиондарының сорбциясы.....	87
3.5.1 Мыс сорбциясы.....	90

3.5.2	Никель сорбциясы.....	96
3.5.3	Сынап сорбциясы.....	99
3.6	AB-17-8:С ₆ Н ₈ О ₇ сорбентімен өзен және ағынды суларды тазарту.	102
	ҚОРЫТЫНДЫ	104
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	105
	ҚОСЫМША А – Зерттеу нәтижелері туралы акт.....	114
	ҚОСЫМША Ә – Сульфидкөмірді зерттеуде пайдалану нәтижелері.....	115
	ҚОСЫМША Б – Модификацияланған анионитті зерттеуде пайдалану нәтижелері.....	116

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Диссертациялық жұмыста келесідей мемлекеттік үлгіқалыптарға сілтемелер жасалды:

МемСТ 7.1-2022. Ақпараттық және телекоммуникациялық желілерде орналастырылған электрондық құжаттарға библиографиялық сілтемелер. Дайындауға және орындауға қойылатын жалпы талаптар.

МемСТ 7.32-2017. Ғылыми-зерттеу жұмысы туралы есеп. Рәсімдеу ережелері мен құрылымы.

МемСТ 4517-2016. Реактивтер. Анализ барысында қолданылатын қосалқы реактивтер мен ерітінділерді дайындау әдістері.

МемСТ 10897-64. Иониттер. Статикалық жағдайда алмасу сыйымдылығын анықтау әдістері.

МемСТ 23932-90. Зертханалық шыны ыдыстар мен жабдықтар. Жалпы техникалық шарттар.

МемСТ 25336-82. Зертханалық шыны ыдыстар мен жабдықтар. Түрлері, негізгі параметрлері және өлшемдері.

МемСТ 29251-91. Зертханалық шыны ыдыс. Бюреткалар. 1 бөлім. Жалпы талаптар.

МемСТ 1770-74. Зертханалық өлшеуіш шыны ыдыстар. Цилиндрлер, мензуркалар, колбалар, пробиркалар. Жалпы техникалық шарттар.

МемСТ 29228-91. Зертханалық шыны ыдыстар градуирленген тамшуырлар.

МемСТ 9147-80. Зертханалық фарфор ыдыстар мен жабдықтар. Техникалық талаптар.

МемСТ Р 58144-2018. Дистилденген су. Техникалық талаптар.

МемСТ 20292-74. Бюреткалар, пипеткалар. Техникалық талаптар.

МемСТ 13646-68. Дәл өлшеуге арналған шыны сынапты термометрлер.

АНЫҚТАМАЛАР

Диссертациялық жұмыста төмендегідей анықтамаларға сәйкес терминдер қолданылды:

Сорбент – қоршаған ортадан газды, буды немесе еріген заттарды іріктеп сіңіретін (сорбциялайтын) қатты денелер немесе сұйықтықтар.

Суды сорбциялық тазалау – қатты материалдардың кеуек көлеміне немесе бетіне заттардың сорбциялануы (концентрленуі).

Адсорбция – молекулааралық өзара әрекеттесудің физикалық күштеріне байланысты қатты дененің бетіндегі және кеуек көлеміндегі көлемдік фаза молекулаларының концентрленуі;

Сорбция – газдарды, буларды және еріген заттарды қатты тасымалдағыштағы қатты немесе сұйық сіңіргіштермен (сорбенттермен) сіңіру процесі.

Десорбция – бұл бұрын сіңірілген зат бетінен бөлінетін физикалық процесс. Бұл молекула оны бетінде ұстап тұрған энергетикалық шектеудің активтендіру тосқауылынан өту үшін жеткілікті энергия алған кезде пайда болады.

Модификация – түрлендіру, өзгерту, жаңа қасиеттерге ие болу.

Центрифугалау – бұл бөлшектерді ерітіндіден олардың мөлшеріне, пішініне, тығыздығына, орташа тұтқырлығына және ротордың айналу жылдамдығына сәйкес бөлу үшін центрифугалық күшті қолдануды қамтитын механикалық процесс.

Катиониттер – үш өлшемді гельді және макрокеуекті құрылымды, құрамында қышқылды функционалды тобы бар катионалмасу реакциясына қабілетті жоғары молекулалық полимерлі қосылыстар.

Аниониттер – негізгі функционалды топтары бар үш өлшемді гельді және макрокеуекті құрылымды жоғары молекулалы полимерлі қосылыстар.

Полиамфолиттер – құрамында катиондық және аниондық топтары бар және рН мәніне байланысты катиондық немесе аниондық алмасуға қабілетті иониттер.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

БК	– белсендірілген көмір
МКҚ	– металл катиондарының қосындысы
БКМ	– бастапқы көміртекті материал
Ме	– металл
г	– грамм
мг	– миллиграмм
мкг	– микрограмм
л	– литр
мл	– миллилитр
нм	– нанометр
ε	– молярлы жұту коэффициенті
λ	– толқын ұзындығы
С	– концентрация
t	– уақыт
АШ	– Анықтау шегі
ЖД	– Жұмысшы диапазоны
с/к	– сорбциядан кейін
ИҚ	– Инфрақызыл спектроскопия
СЭМ	– сканирлеуші электронды микроскоп
РЭМ	– расторлы электронды микроскоп
МЭМ	– мөлдір электронды микроскоп
БЭТ	– Бронауэр-Эммета-Теллера (Brunauer-Emmett-Teller) әдісі
ҚЭҚ	– қос электрлік қабат
МБЗ	– меншікті беттік заряд
ҚҚС	– қышқыл қызғылт сары
ҚКА	– қышқылды көк антрахинді
МК	– метиленді көк
МК	– метиленді көгілдір
МО	– метилоранж
МЖ	– малахитті жасыл
ШРК	– шекті рұқсат етілген концентрация

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Қазақстан Республикасының Қоршаған ортаны қорғау проблемаларын шешу саласындағы басты міндеттердің бірі ағынды суларды тазартудың тиімді және қауіпсіз технологияларын іздеу болып табылады. Табиғи және жасанды материалдардан, сондай-ақ өндіріс қалдықтарының негізінде сорбенттерді пайдалануға бағытталған технологиялар жаңашыл болып табылады. Бұл экологиялық мәселелерді шешуді ғана емес, сонымен бірге экономикалық пайдаға әкелетін түпкілікті өнімді айтарлықтай арзандатуға мүмкіндік береді.

Қазіргі таңда экологиялық басты мәселелердің бірі ластанған суды тазарту болып табылады. Жыл сайын ағынды сулардың үлкен көлемін металлургия, тау-кен өнеркәсібі және т.б. сол сияқты әртүрлі өнеркәсіптік қалдықтарды, кез-келген аймақтарды барлаудан пайдалы қазбаларды өңдеу мен тазартуға дейін түзіледі. Химия өнеркәсібінің ағынды суларында ауыр металл катиондарының көп мөлшері бар. Олар биотаға мутагендік, канцерогендік және патогендік әсер етуіне байланысты биологиялық белсенділігі бойынша үлкен қауіп төндіреді. Су айдындарына түсетін ауыр металдар қауіпті әсерлерімен сипатталады. Ауыр метал катиондарның концентрациясының төмендігіне байланысты оларды жою өте күрделі. Ауыр металдар түрлі химиялық, физика-химиялық және биологиялық реакцияларға тән жоғары қабілеттілікке ие, ауыр металдар және олардың қосылыстары, басқа химиялық қосылыстар тәрізді, орналасқан орталарында қозғалуға және қайта бөлігуге қабілетті.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Жоғарыда айтылғандарды ескере отырып, су объектілерінің ластануын төмендетуде және жалпы экологиялық жағдайды жақсартуда суды ауыр металдардың катиондарынан тазарту өте маңызды. Ағынды суларды ауыр металдардан тазарту мақсатында сорбция әдісін қолдана отырып сонымен қатар түрлі ерекше әдістер қолданылады. Көмір, цеолит негізіндегі сорбенттер тәрізді, табиғи және тағы басқада материалдарды пайдаланылады. Бұл материалдарды Қазақстан Республикасының белгілі табиғи ресурстары түрінде ұсынылады және құны төмен болып есептеледі. Тиімділігі жоғары сорбенттер жасау үшін бастапқы табиғи шикізатты терең зерттеп, оларды модификациялаудың оңтайлы әдісін таңдау қажет. Ағынды суларды тазарту үшін модификацияланған сорбенттерді алуға және пайдалануға бағытталған жұмыстар өзекті болып табылады және үлкен практикалық және экономикалық маңызы бар.

Зерттеу жұмыстың мақсаты ауыр металл катиондарының су объектілеріне теріс әсерін азайту үшін сульфатталған табиғи көмір мен лимон қышқылымен модификацияланған анионит негізінде жаңа сорбциялық материалдарды әзірлеу.

Зерттеу міндеттері:

– күкірт қышқылымен модификацияланған Шұбаркөл кен орнының көмірі және лимон қышқылымен модификацияланған анионит (АВ-17-

8:С₆Н₈О₇) негізінде сорбенттер бетінің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу және синтездеу;

– бастапқы және модификацияланған анион алмасу шайыры мен сульфокөміртегі бойынша адсорбцияның термодинамикалық сипаттамаларын және ерекше әрекеттесу энергияларының мәндерін есептеу;

– ауыр металл катиондарының адсорбция заңдылықтарын анықтау, негізгі табиғи факторлардың әсерінен t , °С, рН және катиондардың сандық болуы жалпы ауыр металл катиондарына Cu(II), Ni(II), Hg(II) қатысты сорбенттердің полярлығын, сорбциялық сыйымдылығын және тиімділігін салыстырмалы бағалау;

– суды экологиялық тазарту және ауыр металл катиондарын сорбциялық концентрациялау үшін модификацияланған көмір мен анионит негізіндегі сорбенттерді қолдану бойынша ұсыныстар беру.

Зерттеу әдістері. Жұмыста келесідей заманауи физика-химиялық зерттеу әдістері қолданылды: ИҚ -спектроскопия, адсорбциялық порометрия, растрлық электронды микроскопия спектrophотометрия, термогравиметрия.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы

1. Модификаторды қолдану жағдайларының кеуектің таралуына және алынған сорбенттердің белсенділігіне әсерін зерттеу үшін модификацияланған аниониттер мен көмірдің жаңа сорбенттерінің сериясы синтезделді. Сорбенттің қажетті текстуралық сипаттамаларын, термиялық және механикалық тұрақтылығын қамтамасыз ететін инертті құрылымды бастапқы тасымалдаушының бетіне белсенді композицияны қолдану тәсілі алғаш рет анионит және Шұбаркөл кен орнының көмірінде жасалынды.

2. Шұбаркөл көмірлерінің бірегей кеуекті құрылымының модификаторы ретінде күкірт қышқылын қолдану жер бетінде Me(II) катиондарының түзілуіне және таралуына әсер ететіні көрсетілді: Me(II) катиондарының сорбциясы екі түрлі кеуектер арқылы: мөлшері 0,5-3,0 нм, негізінен сульфокөмірдің кеуектерінде локализацияланған және сульфокөмірдің сыртқы бетінде орналасқан үлкенірек бөлшектер (4-8 нм) жүргізілді.

3. Алғаш рет ауыр метал катиондарының сульфокөмір және АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбциялануының рН-ға тәуелділігі зерттелді. Нәтижесінде регрессия теңдеулерімен жақындатылған МКҚ және жеке металл катиондарының сорбция изотермалары тұрғызылды. Бұл изотермалар Ленгмюр типті және адсорбцияның мономолекулалық түріне жататындығы дәлелденді.

4. Гаммет индикатор әдісімен көрсеткендей адсорбаттағы компоненттердің мольдік қатынасы мен стехиометриялық арасындағы айырмашылық метал катиондарының сульфокөмірдің әртүрлі белсенді орталықтарында адсорбциялануының дәлелі бола алатындығы анықталынды.

Алынған деректердің негізділігі мен дұрыстығы. Зерттеу жұмысының барлық өлшем нәтижелері МемСТ әдістемелері бойынша тексерілген заманауи қондырғылар мен жабдықтарды пайдалана отырып, жоғары әдістемелік деңгейде зерттеулер жүргізуге, сондай-ақ қазіргі заманғы физика-химиялық

әдістер кешенін пайдалануға, ізденуші алған нәтижелердің басқа зерттеушілердің деректерімен үйлесімділігіне негізделеді.

Жұмыстың практикалық маңызы.

1. Шұбаркөл көмірін H_2SO_4 күкірт қышқылымен өндегенде, $Me(II)$ сорбция реакциясы жүреді, нәтижесінде көміртегінің фенолдық топтары мен қышқыл топтары – SO_3H , $-COOH$, $-OH$, түзіледі, соның нәтижесінде ауыр металдардың катиондарына қатысты жоғары сорбциялық қабілеті бар сорбент алуға мүмкіндік туды.

2. Өнеркәсіп суларынан сульфокөмір мен АВ-17-8: $C_6H_8O_7$ сорбенттерінде МКҚ 0.002 моль/л-ден аз концентрациясын және толық (~100 %) адсорбциялық жою мүмкіндігі көрсетілген.

3. Ауыр металл катиондарының сульфокөмірмен және АВ-17-8: $C_6H_8O_7$ сорбцияларының рН-ға тәуелділігі зерттелді. Изотерманың бастапқы орталығын лианеризациялау арқылы жеке катиондардың сорбциясының шекті мәндері ($a_\infty = 1.07$ ммоль/г) және металл катиондарының қосындылары ($a_\infty=1.14$ ммоль/г), сондай-ақ олардың сорбция-десорбция константалары ($K_{ind}=388$ и $K_{sum}=109.6$) анықталды. Бастапқы аниониттің шекті сорбциясының мөлшері 0.012 ммоль/г құрайды, бұл МКҚ үшін тиімді адсорбент АВ-17-8: $C_6H_8O_7$ ден аз.

Алынған нәтижелер табиғи және өнеркәсіптік сулардан ауыр металдарды адсорбциялау, оның ішінде химиялық, фармацевтикалық және басқа да кәсіпорындардың ағынды суларын тазарту үшін сорбциялық жүйені құруға негіз болады.

Теориялық маңыздылығы.

1. Сульфокөмірдегі ауыр металл катиондарының сорбция кинетикасы, ζ -потенциалды және суспензиялық әсерді өлшеу рН 5.5-7 аралығындағы сульфокөмірдің теріс зарядталған бетін көрсетуі мүмкін, бұл қышқылдық-негіздік индикаторларының және МКҚ адсорбциясымен дәлелденген.

2. Оңтайлы жағдайларда сульфокөмірдегі МКҚ сорбция изотермаларының мәліметтері бойынша жеке катиондардың шекті сорбция мәндері, металл катиондарының қосындысы және сәйкесінше катиондардың сорбция-десорбциялық процесінің тепе-теңдік константалары анықталды. рН 5,6–6,8 диапазонында, элементтік, РФТ и ИҚ спектроскопиялық талдаулар жүргізілді; K_s ерігіштік константалары анықталды.

Қорғауға ұсынылған негізгі қағидалар:

1. Шұбаркөл кен орнындағы көмірді сульфурлеу және АВ-17-8 анионитті лимон қышқылымен модификациялау негізінде суды тазарту үшін жаңа перспективті сорбенттер алу әдісі.

2. Көмірді модификациялауда күкірт қышқылының рөлін нақтылау барысында сульфотоптардың беткі қабатқа орналасуын және <5 нм $Me(II)$ катиондарының ассоциаттарының тұрақтануын сульфокөмірдің беткі қабатына біркелкі таралуын қамтамасыз етеді. Сульфокөмір бетінде $Me(II)$ катиондарының екі түрі қалыптасады: өлшемі 0,5-3 нм кеуектер ішінде шоғырланған және сыртқы бетінде орналасқан үлкенірек бөлшектер (4-8 нм).

3. Ауыр метал катиондарының адсорбция заңдылықтарын белгілеу, негізгі табиғи факторлардың t , $^{\circ}\text{C}$, pH әсерінен Cu(II) , Ni(II) , Hg(II) ауыр металдардың жалпы катиондарына қатысты сорбенттердің сорбциялық қабілеті мен тиімділігін салыстырмалы бағалау. Бастапқы және модификацияланған АВ-17-8 анион алмастырғыш шайыр мен сульфокөмір бойынша адсорбцияның термодинамикалық сипаттамалары мен нақты әрекеттесу энергияларының мәндерін есептеуді жүргізу.

4. АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ аниониттің және сульфокөмірдің сорбциялық қабілетінің жоғарылауы, беттік өңдеумен және кейінгі беттік морфологияның өзгеруімен байланысты, бұл ауыр металдар катиондарының сорбцияланған ассоциацияларының таралуымен дәлелденеді (Қосымша А). Импортты алмастыру мүмкіндігін анықтау үшін ұсынылған жаңа сорбенттерді коммерциялық сорбентпен салыстыру.

Автордың жеке үлесі. Диссертациялық жұмыста келтірілген әдебиеттік шолу жұмыстарын жүргізу, сульфокөмірмен модификацияланған аниониттерді қолдану саласындағы мәселелердің бағытын және жалпы тұжырымын қалыптастыруда, сондай-ақ зерттеу жұмыстарын жоспарлауда, зерттеудің шарттары мен әдістемесін негіздеу, нәтижелерді өңдеу, талдау және оларды ғылыми баспаларда басып шығару жұмыстары автордың тікелей қатысуымен жүзеге асырылды.

Жұмыстың практикалық нәтижелерінің апробациясы. Диссертациялық жұмыстың нәтижелері келесі халықаралық ғылыми конференцияларда баяндалып, талқыланды: «Digital Kazakhstan: Мировые тренды цифровизации и международные опыты» (Тараз, 2019. – 15 марта); 4-й всероссийский научный симпозиум: «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново; Суздаль, 2019. – 1-3 июля); Международный симпозиум: «Проблемы геологии и освоение недр» (Томск, 2020. – 16 марта. – Т. 2); XXI ғасырдағы экологияның және адам өмірінің қауіпсіздігінің өзекті мәселелері: атты халықаралық ғылыми-практикалық конференцияның материалдары (Тараз, 2021. – 26 наурыз); Тонкий органический синтез-2021 г.: материалы научной конференции (Алматы, 2021. – 3 сентября); Международная научно-практическая конференция: «Тенденции, перспективы и инновационные подходы развития химической науки, производства и образования в условиях глобализации», посвященная 80-летию со дня рождения выдающегося казахстанского ученого-интернационалиста – академика НАН РК Ергожин Едил Ергожаевича (Алматы, 2021. – 3 ноябрь).

Жарияланымдар. Зерттеу нәтижелері бойынша 14 ғылыми еңбектер жарияланды. Оның ішінде 1 мақала Scopus және Web of Science деректер базасына кіретін журналдарда жарияланған: Talanta (Scopus деректер базасы бойынша процентиль – 91, Web of Science деректер базасы бойынша – Q1); ҚР ҒЖЖФ КОКСОН ұсынылған басылымдарға 5 мақала; халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференцияларда 8 баяндама жарияланды.

Диссертациялық жұмыстың құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс кіріспеден, үш бөлімнен, қорытындыдан, 128 басылымды қамтитын

отандық және шет елдік әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс мәтіні 113 бетте жазылып, 46 кесте және 72 суретті қамтиды.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Ауыр металл катиондарынан суды тазартудың сорбциялық әдістері

Соңғы 20 жылда металл катиондарынан суды тазартудың түрлі әдістері бойынша көптеген эксперименттік зерттеулер жүргізілді. Олардың ішінде: сорбциялық (әсіресе ион алмасу сорбциясы), флотация, тұндыру, электрохимиялық және мембраналық әдістер жиі қолданылады [1-3]. Бұл әдістер өндірісте тиімділігі мен практикалық маңыздылыққа ие. Жалпы, ағынды суларды тазартудың ең қолайлы әдісін таңдаудағы негізгі факторлар ағынды сулардың қажетті құны мен сипаттамалары, сонымен қатар процестің қолданылуы болып табылады. Қол жеткізілген нәтижелерге қарамастан, аталған әдістердің жоғары шығындары, белгілі бір иондарды ішінара жою, шөгінділердің пайда болуы, қосымша шөгінділерді жою шығындары және жоғары пайдалану шығындары сияқты кемшіліктері әлі күнге дейін жойылмайтынын көрсетті [4, 5].

Қатты сорбенттердегі концентрация бойынша суды сорбциялық тазартудың басқа әдістерге қарағанда бірқатар артықшылықтарға ие [6]. Біріншіден, сорбция кезінде заттардың концентрленуі жүреді. Екіншіден, қатты беттегі талданатын зат молекулаларының кеңістікте таралуы молекулааралық әрекеттесулерді азайтып, қарқындылықты төмендетеді. Үшіншіден, гибридті әдістер үлкен селективтілікке ие. Бұған талданатын затты таңдамалы түрде сіңіру және оны кедергі жасайтын компоненттерден бөлу арқылы қол жеткізіледі [7].

Сорбциялық концентрлеу суды ауыр металдардан тазартып қана қоймай, сонымен қатар микрокомпоненттердің бөлінуін, концентрлеу коэффициенттерінің жоғары мәндерін, процесс параметрлерін оңай реттеуді қамтамасыз етеді. Модификацияланған ион алмастырғыш материалдардың көмегімен элементтерді концентрлеу және бөлуге жиі қолданылады [8, 9]. Сонымен қатар, құрамына элемент иондарымен тұрақты кешен түзуге қабілетті функционалды топтар кіретін полимерлі органикалық және бейорганикалық қосылыстар пайдаланылады. Нәтижесінде, алынған сорбенттермен металл катиондарынан суды тазарту кезінде кешен түзу, және ион алмасу процесстері жүреді. Модификацияланған ион алмастырғыш қабаттардың көмегімен металл иондарының концентрациясы көмір сорбенттеріндегідей концентрацияның қарапайымдылығы және жылдамдылығымен сипатталынып жоюдың жоғары тиімділігін көрсетеді. Модификацияланған ионалмастырғыш қабаттармен сульфокөмір сорбенттерін синтезге қолдану, үлкен көлемді ерітінділерді концентрлеу барысын жылдамдатуға мүмкіндік береді [10, 11].

Модификацияланған сорбенттерді қолданудың тағы бір маңыздылығы- олардың табиғи және ағынды суларды алдын-ала шоғырландыру мен бөлуді қамтитын микроэлементтердің құрамына талдау әдістерін жасаудағы таптырмас маңыздылығында [12, 13]. Функционалды-аналитикалық топтармен модификацияланған сорбенттер аналитикалық химияда металл иондарын

концентрлеу және анықтау үшін кеңінен қолданылады. Химияда және химия өнеркәсібінде қолданылатын сорбциялық әдістердің көпшілігінде ионалмастырғыш және комплекстүзгіш сорбенттер кеңінен қолданылады, сондықтан аналитикалық мақсатта тиімді және үнемді сорбенттерді іздеу бүгінгі күннің өзекті мәселесі болып табылады.

Соңғы кездері ерітінділерден металл катиондарын концентрлеу әдістерінің арасында модификацияланған көміртекті материалдарды және ион алмастырғыш қабатты сорбенттерді пайдалана отырып, сорбциялық бөлу әдісі жиі қолданыла бастады [8, р. 119-124; 9, р. 139-146; 10, р. 300; 11, с. 69-94]. Төменгі шөгінділер, жер үсті сулары және топырақ, бұл химиялық талдаудың негізгі объектілері болып табылады, олар үшін осындай заманауи әдістер жоғары тиімділікпен қолданылады. Сорбентті қолдану сынама дайындау процесінде, үлгілерден металл иондарын бөліп алып қана қоймай, талдау көлемін азайтуға, талдаудың дайындық кезеңдерінің санын және оларды орындауға кететін уақыт шығындарын едәуір төмендетуге мүмкіндік береді; кейбір жағдайларда металл иондарының концентрациясын тікелей сынамадан қолдануға болады [14].

Айта кету керек, қазіргі уақытта модификацияланған сорбенттердің барлық спектрін қамтитын бірыңғай жіктеу жоқ. Бұл жағдайды бетті модификациялау жағдайларына қатты тәуелді болуы мүмкін, құрылымдар мен қасиеттердің әртүрлілігімен түсіндіруге болады [15]. Соған қарамастан, белгілі бір негізгі жіктеу белгілерін бөліп көрсетуге болады: табиғаты мен құрылымы, сорбенттің функционализация әдісі [16]. Сорбциялық материалдардың ішінде ең танымалдары: белсендірілген көмірлер, табиғи көмір, ион алмастырғыш шайырлар және кремний диоксиді болып табылады. Сорбенттерді синтездеу үшін органикалық полимерлі негіз ретінде тек ион алмастырғыш шайырлар ғана емес, сонымен қатар целлюлоза, вискоза жібегі, пектиндер, лигнин, хитин, хитозан, поликонденсация немесе полимерлеу (полистирол және оның сополимерлері, полиметриллат, полиэтиленмин, полиакрилонитрилді, поливинилпиридин және т.б.) арқылы алынған сызықтық немесе кеңістіктік құрылымның [17-21] синтетикалық полимерлері қолданылады. Модификаторлар ретінде бейорганикалық қосылыстардың көптеген кластарын қолдануға болады [22-28] (қышқылдар, оксидтер, гидроксидтер, сульфидтер, фосфаттар, алюмосиликаттар, гетероқышқылдар және олардың тұздары, ферроцианидтер және т.б.). Модификацияланған сорбенттерді практикалық қолдану, ең алдымен, олардың жоғары селективтілігіне, сондай-ақ химиялық және термиялық тұрақтылығына байланысты.

1.2 Полимерлі ионалмастырғыш материалдарда суды сорбциялық тазарту

Ион алмастырғыш шайырлар жоғары полимерлі қосылыстар болып табылады, олардың құрамында бекітілген ионогендік топтар (функционалдық топтар) және зарядтағы қарама-қарсы таңбалы иондардың эквивалентті саны – қарсы иондар болады.

Қарсы иондар оңай жылжымалы және сол белгідегі басқа иондардың эквивалентті санына айырбас ретінде ион алмастырғыштан сыртқы ортаға еркін өтеді. Иониттер суда және органикалық еріткіштерде ерімейді, қышқылдар мен сілтілерге, тотықтырғыштардың әсеріне төзімді, механикалық берік, түрлі түстермен боялған. Қандай иондардың иониттерді сыртқы ортамен алмастыра алатынына байланысты оларды келесі топтарға бөлуге болады (1-кесте).

Кесте 1 – Кейбір ион алмастырғыш шайырлардың техникалық сипаттамасы

Ионит	Белсенді топтар	Бөлшектердің мөлшері, мм	Белсенділік ауқымы, рН
Анионит АВ-17-8	$[N^+ (CH_3)_3]Cl^-$	0.3-1.2	3.4-4.3
Анионит ЭДЭ-10П	$R_1 -N^+ R_2 R_3 \equiv N; =NH;$	0.4-1.8	8.0-9.5
Анионит АВ-16 ГС	$N^+ ; \equiv N; =NH;$	0.4-1.6	8.0-10.5
Анионит АН-2Ф	$\equiv N; =NH; -OH$	0.4-2.0	7.5
Анионит АН-1	$=NH; -NH_2$	0.4-2.0	4.5-5.5
Анионит АН-31	$\equiv N; =NH; OH^-$	0.4-2.0	9.5
Катионит КУ-1	$-SO_3H; OH^-$	0.4-2.0	4.2
Катионит КУ-2-8	$-SO_3H$	0.3-1.2	4.9-5.1
Катионит КБ-4	$-COOH$	0.3-1.5	8.5-10.0
Катионит КБ-4П-2	$-COOH$	0.2-1.0	9.5-10.5
Катионит Duolit ES-463	$C_6H_4-PO(OH)_2$	0.3-1.2	6.6
Амфолит Retardion 11 А8	$-N^+ (CH_3)_3; -COOH$	0.1-0.3	1.2
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [29]			

Модификацияланған ионалмастырғыш қабатты сорбенттердің басқа сорбент түрлерінен ерекшелігі, құрамында химиялық белсенді топтың болуына, яғни ерітіндідегі метал иондарымен хелатты кешен түзу арқылы әрекеттесуге қабілетті. Мұндай топтар полимерлі матрицаға химиялық түрленулер арқылы енгізілуі мүмкін немесе олар ион алмастырғыш шайырдың бетін модификациялау процесінде түзіледі.

Ион алмасу шайырларын синтездеу технологиясы полимер иониттеріне әртүрлі ионогендік топтарды енгізу мүмкіндігі, сондай-ақ синтездің физика-химиялық заңдылықтарын жеткілікті зерттеу арқылы технологиялық мәселелердің кең ауқымы үшін сорбенттерді жоғары өнімділікпен синтездеуге мүмкіндік береді [30]:

1. Үйінді иониттер (түйіршікті, микросфералық, моно сфералық немесе ұсақталған түрінде).
2. Талшықты иониттер (матаның, таспаның, тоқыма емес материалдардың сорбциялық талшықтары түрінде).
3. Ұнтақ түріндегі иониттер (ұсақтау арқылы алынған жұқа сорбент).
4. Ион алмасу мембраналары.
5. Поропласттар (көбіктенген ион алмасу материалдары).
6. ҚТБЭ (қатты тасымалдаушыға бекітілген экстрагенттер немесе қатты экстрагенттер).

7. Түйіршіктер (ұсақталған ионитпен толтырылған полимерлі экструдталған материалдар).

8. Гельөткізгіш хроматографияға ион алмастырғыш гелдер.

9. Ион алмасу қағаздары.

10. Хроматографияда қолданылатын ұсақ дисперсті сфералық иониттер (мөлшері 1-50 мкм).

Иониттердің сорбциялық қабілеті функционалдық топтардың жалпы концентрациясынан басқа, олардың экстракцияланған компонент үшін тиімділігімен анықталады. Ион алмасу шайырларының фракциялық құрамы сорбцияның гидродинамикалық режимінің параметрлері арқылы белсенді орталықтардың болуын анықтайды [31]. Сорбенттің майда фракциясы сорбция процесінің белсенділігіне ықпал етеді, бірақ сонымен бірге сорбент қабатының гидравликалық кедергісін ірі түйіршіктер арасында майда түйіршіктердің жиналуына және сорбент қабатының аз тығыз бөліктерінде немесе баған қабырғасының жанында ағынмен ағатын гидравликалық кедергінің жоғарылау аймақтарының пайда болуына байланысты арттырады. Мұндай жағдайлар сорбцияның тиімділігін айтарлықтай төмендетеді. Ал ірі фракциялардың сорбенттерінде мұндай кемшіліктер болмайды, бірақ сорбция қабілеті төмендейді және регенерация кезеңінде көп уақыт пен реактивтерді қажет етеді. Түйіршік өлшемдерінің диапазоны (0,4-0,6 мм) моносфералық ион алмастырғыштарда жоғарыда аталған кемшіліктер жоқ. Ірі фракцияның болмауы сорбция мен десорбцияның белсенділігін қамтамасыз етуге мүмкіндік береді, ал тым майда фракцияның болмауы сорбент қабатының гидродинамикалық кедергісінің тұрақтылығын қамтамасыз етеді [32]. Сорбент қабатындағы гидравликалық қысымға түйіршіктердің өлшемінен басқа сорбент қаптамасының тығыздығы, сызықтық берілу жылдамдығы және ерітіндінің температурасы сияқты параметрлер әсер етеді. Иониттің порометриялық сипаттамасы иониттің кеуек өлшеміне және сәйкесінше оның жұмыс бетінің өлшеміне байланысты. Микрокеуекті сорбенттер үшін меншікті бетінің ауданы әдетте $20-1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, макрокеуекті сорбенттер үшін $2-5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ аралығында болады. Тиімді сорбция иониттің кеуек диаметрі алынған мақсатты компонент өлшемінен шамамен 3-6 есе асатын болса қол жеткізіледі.

Иониттің механикалық беріктігі иониттердің езілуге немесе ұсақталуға төзімділігін анықтайды. Жалпы механикалық беріктік сорбент түйіршіктерінің мөлшері ұлғайған сайын төмендейді. Иониттердің химиялық беріктігі иониттің белсенді топтарының химиялық құрылымымен, сондай-ақ олардың қарсы ионының түрімен анықталады. Сорбенттің полимерлі сорбенті әдетте химиялық әсерге аз ұшырайды. Иониттерге химиялық әсер ету иониттердің функционалдық топтарының табиғатының бұзылуына немесе өзгеруіне әкелуі мүмкін, бұл алмасу сиымдылығының төмендеуіне әкеледі [33]. Сондай-ақ, иониттің полимерлік желісінің бұзылуы немесе иониттің ішіндегі қосымша байланыс болуы, бұл сорбция режимін және иониттің ісіну дәрежесін өзгертеді. Иониттердің термиялық төзімділігі-жоғары температурада жұмыс істеу қабілеті, олардың сорбцияның жоғары температуралы процестерінде

практикалық қолданылуын перспективалық анықтау, мысалы, энергия өндіру технологияларында немесе гетерогенді катализ. Сорбцияның температурасының жоғарылауы иониттің термиялық бұзылуына әкеліп қана қоймайды, сонымен қатар иониттерге химиялық әсер ету белсенділігін арттырады. Иониттердің функционалды топтары полимерлі сорбентке қарағанда термиялық әсерге көбірек ұшырайды. Н⁺ формасындағы катиониттер және ОН⁻ формасындағы аниониттер тұзды формаларына қарағанда термиялық әсерге көбірек ұшырайды.

Ионит сыртқы ерітіндімен әрекеттескенде сыртқы ерітіндінің иондары сорбент матрицасына енеді. Бұл жағдайда бекітілген иондарда жылжымалы қарсы иондар сыртқы ерітіндідегі қарсы иондарға алмасады, ал катиондар бекітілген иондардың жоғары концентрациясына байланысты сорбенттен ығысады. Ионалмастырғыш шайыр түйіршіктері біркелкі емес кеңістіктік желіні құрайтын көмірсутек тізбегі болып табылады және шын мәнінде ионогендік топтары бар бір макромолекула болып табылады [34]. Бұл макромолекуладағы кросс-реагент осы желінің кеңістіктік айқаспалы байланысы ретінде әрекет етеді. Ол белсенді топтарды қосуға қабілетсіз болғандықтан, полииондар түзбейді және гидрофобты болып қалады, ал сополимерлер олардың құрамына белсенді топтарды енгізген кезде сулы ерітінділерде диссоциациялану қабілетіне ие болады. Ион алмасу қабілетін анықтайтын ионогендік топтар ионит матрицасында қарама-қарсы зарядталған иондармен электронейтралдылық принципі бойынша өтелген белгілі бір белгінің заряды бар полииондарды құрайды [35].

1.2.1 Катиониттер

Катиониттер үш өлшемді гельді және макрокеуекті құрылымды, құрамында қышқылды функционалды тобы бар катионалмасу реакциясына қабілетті жоғары молекулалық полимерлі қосылыстар [36]. Катиониттер суда, минералды қышқыл ерітінділерінде, сілтілерде және органикалық еріткіштерде ерімейді. Диссоциациялану қабілеті бойынша катиониттер күшті қышқылды және әлсіз қышқылды болып бөлінеді. Күшті қышқылды катиониттер сілтілі, бейтарап және қышқылдық ортада жылжымалы катиондарын бос катиондарға алмастыруға қабілетті, әлсіз қышқылды катиониттер тек сілтілі ортада ион алмасуға қабілетті.

Күшті қышқылдарға қатты диссоциацияланған қышқыл топтары бар сульфон қышқылы, фосфор қышқылы және т.б. катиониттер жатады. Әлсіз қышқылға құрамында әлсіз диссоциацияланған қышқыл топтары бар карбоксил, фенол-гидроксил және т.б. катиониттер жатады. Жалғыз жұбы бар кейбір катионалмастырғыш белсенді топтарға катиондармен донорлық-акцепторлық байланыстар түзуге қабілетті карбоксил және фосфорқышқылды топтар жатады.

Сорбенттер ретінде көбіне ас тұзы ерітіндісімен қалпына келтіруге мүмкіндік беретін, Na⁺ формада сульфокатиониттер немесе сульфокөмір [37] жиі қолданылады. Құрамында темірі жоғары сулар үшін Fe(II)-ның Fe-ге дейін

тотығуы үшін, кейінгі механикалық сүзгілерде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ жойылатын, Na -катиондау схемасына құрамында марганец қосылыстары бар арнайы сорбентті сүзгілер қосылады. Судың жоғары сапасы катионитті H^+ -формасында (H -катионизация) қолдануды қамтамасыз етеді, онда барлық катиондар сіңеді. Регенерация 1-1.5% H_2SO_4 ерітіндісімен жүзеге асырылады.

1.2.2 Аниониттер

Аниониттер – негізгі функционалды топтары бар үш өлшемді гельді және макрокеуекті құрылымды жоғары молекулалы полимерлі қосылыстар. Аниониттер катиониттер тәрізді күшті және әлсіз негіздерге бөлінеді, олардың синтезі полимерлеу және поликонденсация арқылы жүзеге асырылады [36, p. 2661-2666]. Ресей Федерациясында негізінен АВ және АН маркалы аниониттер қолданылады [29, p. 473-544]. Күшті негізді аниониттер бұл АВ маркалы аниониттер болып табылады, бұл аниониттердің ионогендік топтарының негізгі түрі - $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$. Әлсіз негіздік аниониттер АН маркалы аниониттер болып табылады, бұл аниониттердің ионогендік топтарының негізгі түрлері: $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, $-\text{NH}_2$. Аниониттер арасында жоғары көлемде өндірілетін поликонденсациялық типті әлсіз негізді аниониттер, өндірілу көлеміне қарай күшті қышқылды катиониттерден кейінгі екінші орында.

Төмен негізді аниониттер әлсіз диссоциацияланған фенолдарда және органикалық қышқылдарға қатысты жоғары сорбциялық қасиеттерге ие [38]. Анионитте суды тазарту, сонымен қатар табиғи жер үсті суларында кездесетін металл катиондарынан тазартуға мүмкіндік береді. Катиондар мен аниондарды бір уақытта алып тастай отырып, тұзсыздандыру және ионсыздандыру әдістері қоспалардың құрамы бойынша да, электр кедергісі бойынша да жоғары сапалы су береді. Судың жоғары сапасы барлық катиондар сіңірілген бірінші кезеңде H^+ -формадағы (H -катиондау) катионитті қолдану арқылы тұзсыздандыру схемасымен қамтамасыз етіледі. Екінші кезеңде анионитті қолдану қышқылдар мен аниондардың жойылуын, сонымен қатар судың деионизациясын қамтамасыз етеді. Бұл жағдайда катионит түйіршіктері анионитке қарағанда үлкен болуы керек, өйткені қопсыту және су беруді кейіннен азайту кезінде катиониттер түбінде тұнуы керек, ал аниониттер жоғарғы қабаттың жағында орналасуы керек. Осылайша, әртүрлі шайырлардың дәндері жақын орналасқан және тұтастай алғанда, мұндай жүктеме дәйекті түрде жұмыс істейтін анионит пен катионит микроқондырғыларының шексіз саны ретінде жұмыс істейді. Қопсытып жуу процессінде сорбент түйіршіктерінің тығыздығына байланысты анионит және катионит қоспаларын бөлгеннен кейін регенерация жүзеге асады. Бөлінген иониттердің қабаттарын регенерациялау сілтілермен қышқылдарда бір мезетте жүргізіледі.

Анионалмастырғыштарды қышқыл ерітінділерімен модификациядан кейін суды тазарту үшін қолдануға болатыны [39] көрсетілген. Жұмыста анионит бетінің металл катиондарымен өзара әрекеттесуін күшейту үшін сулы ерітіндіде бейтарап молекулалар мен иондар (аминді сірке (HGluc) және шарап (H_2Tar) қышқылдары және метилен көгілдір (МК) бар органикалық табиғаттың

[40] бетін қышқылмен модификациялау қолданылады)). Шарап, амин сірке қышқылдары мен метилен көк бояғыштарының адсорбциялық изотермалары Ленгмюр теңдеуімен сипатталады. Жұмыстың авторлары ерітіндіде рН 3-6 аралығында доминант иондар мен молекулалар түрінде болатын әлсіз органикалық қышқылдардың адсорбциясы арқылы анионит бетінің модификациясы молекулалық және зарядтық механизмдер арқылы жүруі мүмкін деген болжам жасады.

Күрделі органикалық молекулалардың (аминқышқылдары, карбон қышқылдары, Льюис қышқылдары) сорбция механизмі толық түсіндірілмеді. Әлсіз электролиттердің қасиеттеріне ие органикалық заттардың адсорбциясына әсер ететін негізгі факторлар ерітіндінің рН, молекулалардың құрылымы және олардың функционалдық топтарының табиғаты болып табылады [41].

1.2.3 Полиамфолиттер

Құрамында катиондық және аниондық топтары бар және рН мәніне байланысты катиондық немесе аниондық алмасуға қабілетті иониттер полиамфолиттер деп аталады. Полиамфолиттердің, катиониттерден немесе аниониттерден айырмашылығы, ионит құрамына кіретін катиондық және аниондық топтары полимер тұзын қалыптастыру арқылы бір-бірінің зарядын өтейтін кезде ішкі тұз түрінде болуы мүмкін [36, р. 2661-2666]. Полиондардың осмостық белсенділігі төмен болғандықтан, полиамфолиттер ісінуге сезімталдығы төмен. Түзішілік байланыс түзбеген артық катиондық немесе аниондық топтар ион алмасу қабілетін сақтайды. Катиондық және аниондық топтардың болуы полиамфолиттерге ион алмасуында жоғары селективтілік береді. Атап айтқанда, мұндай иониттер полиионмен күшті кешендер түзуге қабілетті иондарға қатысты жоғары селективтілікті көрсетеді, ал кешенді емес иондар шайыр сорбентінен ығыстырылады.

Қолданылатын полиамфолиттердің негізгі маркалары-ҚХА және ҚХА. ҚХА-2 және ҚХА – 50-NaOH формада, ҚХА-10 және ҚХА-35 – H₂SO₄ формада, ҚХА-221 HCl формада [29, р. 473-544]. Ион алмасу материалының қабаттары бар сорбенттердің комплекстүзу қасиеттері көптеген факторларға байланысты: сорбенттің табиғаты және функционалдық топтар, біртектілік дәрежесі және топтардың кеңістікте орналасуы, басқа функционалдық топтардың болуы. Осыған байланысты комплекстүзгіш сорбенттердің өзара әрекеттесу механизмі көптеген жағдайларда біршама күрделі және түсініксіз болып қалады. Ион алмастырғыш сорбенттерді құрамында функционалды топтары бар және олардың геометриялық және координациялық мүмкіндіктері бойынша ерітіндідегі металл иондарымен әрекеттескен кезде хелаттық комплекстер түзе алатын органикалық полимерлі қосылыстар деп шартты түрде анықтауға болады.

[42] ғалымдардың жұмысында Zn²⁺, Co²⁺ және Ni²⁺ иондарын тазарту және сорбциялық концентрациялау үшін амфолиттерді қолдану мүмкіндігі көрсетілген. Зерттелетін сорбенттер үшін бейтарап және қышқыл ортадағы

берілген металл иондарына қатысты сорбция процесі зерттелген, сорбциялық сыйымдылықтың максималды мәндері ұсынылған.

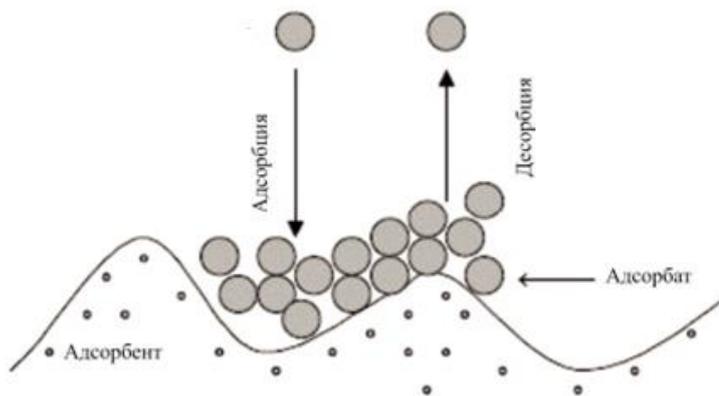
1.3 Модификацияланған көмірмен суды сорбциялық тазарту әдістері

Табиғи және өнеркәсіптік тектес көміртекті материалдар кеуекті адсорбенттер болып табылады және көптеген өнеркәсіптік процестерде қолданылады [43]. Бұл көміртекті қоршаған ортаның ластануын бақылау, органикалық қосылыстарды кетіру немесе улы металл катиондарын жою мақсатында газ немесе сұйық фазалардағы ластаушы заттарды адсорбциялау үшін жиі қолданылған. Алынған көміртекті сорбенттер әртүрлі критерийлер бойынша: шикізаттың табиғаты (қатты, сұйық, газ тәріздес), өндіру әдістері, құрылымдық және текстуралық (кеуектілігі, беті, кеуектерінің мөлшері және таралуы) сипаттамалары және қолданылуы деп жіктеуге болады. Металл иондарын жоюға әртүрлі әдістерді қолдану арқылы қол жеткізуге болады, соның ішінде тұндыру, адсорбция, ион алмасу, мембраналық процестер, электродиализ және кері осмос әдістері арқылы. Олардың ішінде белсендірілген көмірдің адсорбциясы [44] қол жетімді, бетінің үлкен болуына және белсендірілген көмірдің сипаттамаларына байланысты өте тиімді әдіс болып табылады. Сонымен қатар, активтендірілген көмірді салыстырмалы түрде төмен бағамен бірнеше табиғи көміртекті материалдардан алуға болады.

Экологиялық мәселелерді шешуде көміртегі сорбенттерінің: ауыз суды, ағынды суларды, өнеркәсіптік және энергетикалық кәсіпорындардың қалдық газдарын тазартуда рөлі үнемі өсіп келеді. Көптеген зерттеушілердің назарында табиғи көмірлер, фуллерендер, көміртегі түтіктері, белсендірілген көмір сияқты көміртегі құрылымдары бар. Кеуекті заттарға деген қызығушылық олардың қасиеттері массивтік күйдегі материалдан айтарлықтай ерекшеленетіндігіне байланысты, бұл оларды сорбциялық немесе концентрациялық материалдар ретінде қолдануға өте тартымды етеді [45]. Көміртекті материалдар жақсартылған өнімділік қасиеттеріне ие, беріктігі жоғары, тозуға, қысымға және сулы орталарында төзімді. Мұндай материалдардың көпшілігінің жоғары меншікті беті молекулааралық өзара әрекеттесудің әр түрлі түрлерінің көрінісімен үйлеседі және бұл оларды сорбциялық технологияларда қолданудың жаңа перспективаларын ашады [46].

Көміртекті материалдардың ішінде модифицирленген табиғи және синтетикалық көмірлер өте перспективті болып табылады. Модифицирленген көміртекті адсорбциялық қасиеттері көптеген табиғи көміртекті сорбенттердің адсорбциялық қасиеттерінен жоғары, және де олардың келесідей артықшылықтары бар: меншікті бетінің ауданы үлкенірек, модифицирленген бетінде электрондардың көптігі, олардың өлшемдері үлкен, функционалдық топтар саны көп, дәннің химиялық инерттілігі, бетінің гидрофильділігі [47].

Модификацияланған көмірлердің сорбциялық қасиеттері көп жағдайда беткі қабатта өтетін адсорбция процесіне байланысты жүреді. Адсорбция процесінде сорбаттың молекулалары (иондары) орта көлемінен сорбент бетіне таралады, бұл адсорбциялық қабаттың пайда болуына әкеледі (1-сурет).



Сурет 1 – Адсорбциялық қабаттың түзілуі

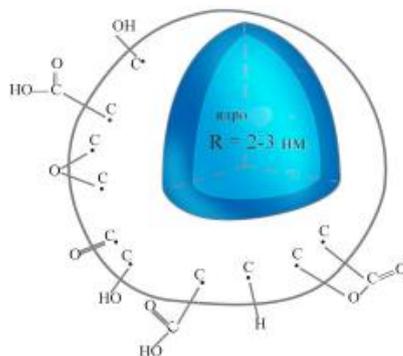
Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [48]

Адсорбаттың молекулалары (иондары) бір мезгілде адсорбент бетінің адсорбциялық өрісінің және еріткіш молекулаларының (әсерлесу күштері адсорбция күштеріне қарама-қарсы) әсерінен белгілі бір бағытқа ие болады [48, р. 2045-2053]. Физикалық және химиялық (хемосорбция) адсорбцияны ажыратады. Физикалық адсорбция негізінен ван-дер-вальс күштерінің әсерінен болады. Бұл процесте адсорбцияланған қосылыс химиялық өзгеріске ұшырамайды.

Химиялық адсорбция кезінде адсорбент пен адсорбат бөлшектерінің арасында химиялық байланыстар түзіледі. Адсорбцияланған комплексте электрон тығыздығының қайта бөлінуіне байланысты адсорбцияланатын заттың молекулаларында белгілі бір байланыстардың әлсіреуі немесе үзілуі жүреді. Хемосорбция қайтымсыз, спецификалық және локализацияланған. Температураның жоғарылауымен хемосорбцияның жоғарылауы мүмкін. Химиялық адсорбция процесі (химиялық реакцияның жылу эффектісіне жақын) физикалық ($|\Delta H| = 10 \dots 25$ кДж/моль) [14, р. 736-742] адсорбциямен салыстырғанда үлкен энтальпиялық мәндермен ($|\Delta H| = 25 \dots 450$ кДж/моль) сипатталады.

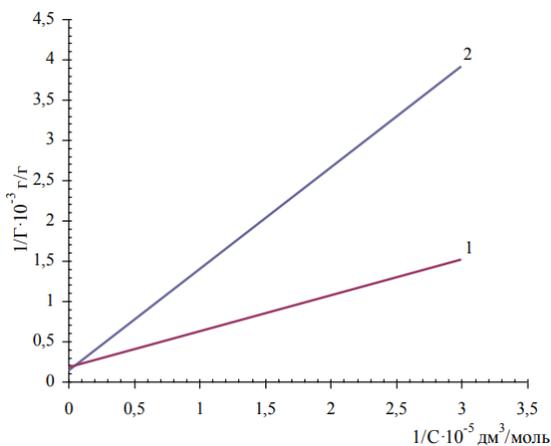
Хемосорбция кезінде қатты дененің (адсорбент бетінің) және адсорбаттың қасиеттерінің өзгеруі байқалады. Адсорбент ретінде модификацияланған көмірді техногендік және табиғи объектілердің суын жедел тазарту үшін қолдануға болады. Функционалды топтарды бұзуға, басқаларға айырбастауға болады, бірақ олар әрқашан көмір бетінде болады. Көмірдің бетіндегі қышқыл топтарының саны газ немесе сұйық фазалық тотығу, термиялық өңдеу кезінде артады. Сутегімен өңдеу барысында қышқыл топтарының азаюы байқалады. Әр түрлі көміртекті материалдардың бетіндегі спектроскопия деректерінің көмегімен түрлі жағдайларда өңдеуден кейін әр түрлі функционалды топтар анықталады: құрамында оттегі бар (мысалы, гидроксил, карбонил, эфир, ангидрид және т.б.); құрамында азоты бар (аминді, амидті, циано және нитро топтары және т.б.); сульфон және т. б. метил және метилен топтары да кездеседі, бірақ олардың мөлшері шамалы [49].

Модификацияланған сульфокөмірдің сорбциялық бетінің жеке фрагменті (сорбциялық орталық) - бұл молекула ішіндегі ядроны функционалды топтардан құралған ядромен химиялық байланысқан жабынмен ("тон") қоршалған, сонымен қатар ол беттің химиялық күйін анықтайды (2-сурет).



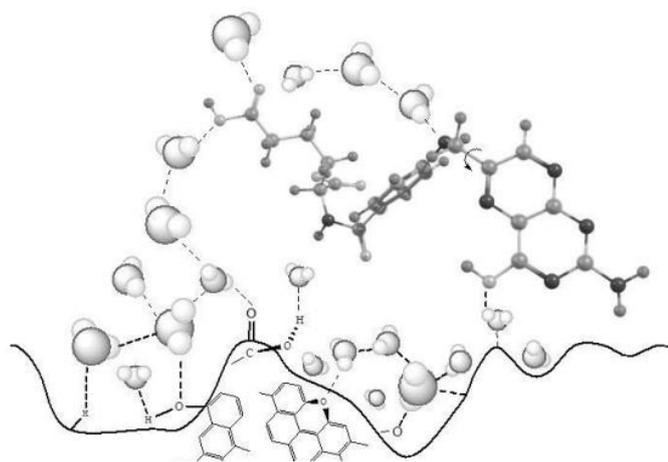
Сурет 2 – Модификацияланған сульфокөмірдің сорбциялық орталығының схемалық құрылымы

Күшті бейорганикалық қышқылдар, мысалы, күкірт қышқылы, көміртекті қатты дененің бетіндегі адсорбция механизмін күшейту үшін де тиімді. Сонымен, [50] жұмысында күкірт қышқылының жаңғақ қабығынан термиялық өңдеу нәтижесінде алынған белсенді көмірдің бетіне әсері зерттелді. Зерттеу нәтижесінде сызықтық тәуелділікті қолдана отырып, күкірт қышқылының шекті мәнін есептеді (3-сурет). 25°C температурада шекті сорбция мөлшері $1.28 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г, 45°C $1.78 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г құрады, сәйкесінше 3782 және 4103-ке тең сорбция-десорбция константалары да анықталды, ал сорбция константасы неғұрлым жоғары болса, адсорбаттың адсорбентке жақындығы соғұрлым жоғары болады. Эксперименттік және сандық есептеулер нәтижесінде авторлар күкірт қышқылын еріткіш - су молекуласы арқылы көмір бетіне отырғызу механизмін схемалық түрде ұсынды (4-сурет).



Сурет 3 – Көмір сорбентінің сіңіру дәрежесіне және оның адсорбциялану кезіндегі күкірт қышқылының тепе-теңдік концентрациясына тәуелділігі

Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [50, с. 86-88]

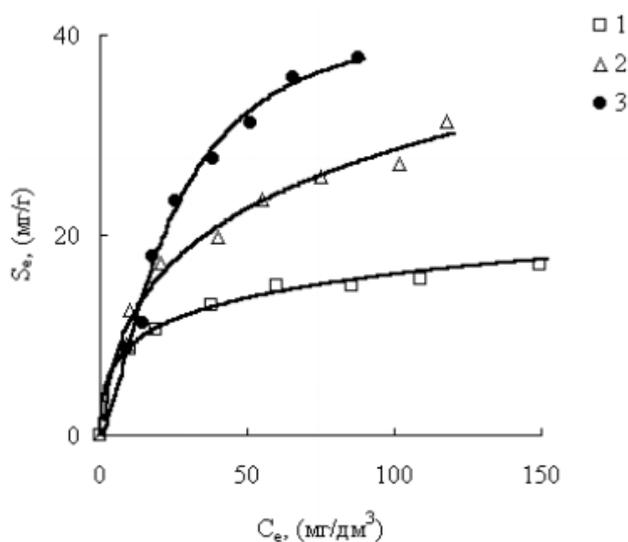


Сурет 4 – Көміртекті сорбенттің бетін қышқылмен өңдеу схемасы

Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [51]

Құрамында көміртегі бар табиғи сорбенттерді ауыр металдардан ағынды суларды тазарту үшін қолдануға болады. Бетінде сульфотоптары бар белсенді көмірлер суды концентрогендік әсер ететін металл катиондары мен органикалық лаस्ताушы заттардан тазартуда жоғары белсенділікке ие.

Жұмыста [52] металл катиондарына қатысты әртүрлі ағаш түрлерінен алынған сульфо көмірдің сорбциялық қасиеттері зерттелді. Зерттеудің негізгі құралы сорбция изотермасы болды (5-сурет), ол бетінің модификациясына байланысты, адсорбцияның шекті мәні 0.126 ммоль/г жетуі мүмкін. Модифицирленген сульфокөмір дәстүрлі түрде қолданылатын сорбенттермен салыстырғанда металл катиондарына қатысты жақсы сорбциялық қасиеттерге ие.

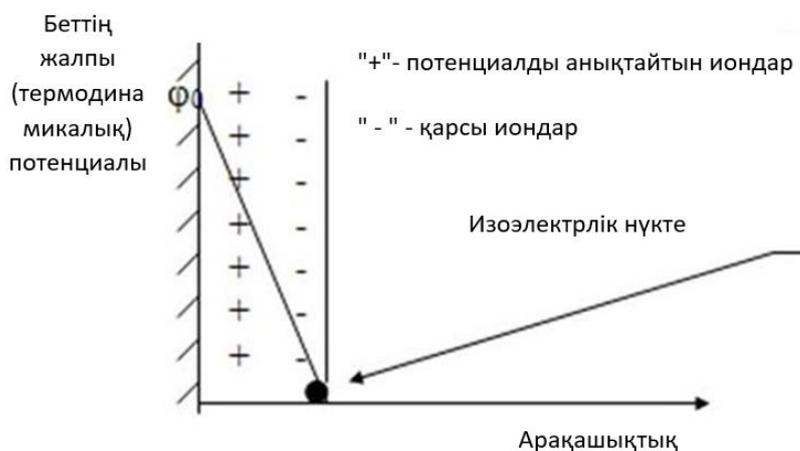


1 – балқарағай; 2 – қарағай; 3 - шырша

Сурет 5 – Металл катиондарының әр түрлі сульфокөмірдегі адсорбциялық изотермалары

Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [52, с. 121-124]

Модификацияланған көмірдің бетіндегі оттекті топтары сулы ерітіндідегі бөлшектердің агрегаттарына заряд береді, оның белгісі мен шамасы осы топтардың концентрациясы мен диссоциация константасына, ерітіндінің рН-на, сондай-ақ фондық электролит концентрациясына (егер ерітіндіде болса) байланысты болады. Зарядтардың бөлінуі нәтижесінде модификацияланған көмірдің (біздің жағдайда сульфокөмір) бетінде қос электр қабаты (ҚЭҚ) пайда болады (6-сурет), бұл сульфокөмірдің практикалық қолданылуы үшін үлкен маңызға ие әртүрлі электрбеттік құбылыстардың себебі болып табылады. Ерітіндідегі металл катиондарының адсорбциясы, меншікті беттік заряд және электрокинетикалық потенциал сияқты электрбеттік қасиеттер сульфокөмір бөлшектерінің сулы ортадағы тұрақтылығын анықтайды [53].



Сурет 6 – Қос электр қабатының құрылымы

Беткі қабаттағы иондардың концентрациясы өзгертіндіктен, ҚЭҚ түзілуінің электрохимиялық процесі сөзсіз адсорбциялық болып табылады. Иондардың бетіне өту процесі келесідей болуы мүмкін:

1) адсорбция – электролит ерітіндісінен қатты фазаның беткі қабатындағы беттік керілуді теңестіру үшін;

2) беттік диссоциация – қатты фазадан сұйық фазаға дейін, бұл еріткіштің адсорбциясына және қатты фазаның ионогендік топтарының сольвациясына әкеледі.

Фазалық шекарада иондардың адсорбция мөлшерін анықтайтын негізгі фактор қос электрлік қабат аймағындағы электрлік әрекеттесу болып табылады. Осыған байланысты адсорбция процесін тек беттік зарядтың пайда болуы, электрокинетикалық потенциалдың шамасы мен қос электр қабатының құрылымы және адсорбция кезінде беттік қайта зарядталу неден болатыны белгілі болған жағдайда ғана түсіндіруге болады.

Сульфокөмірлер бейтарап молекулаларды да, зарядталған бөлшектерді де сіңіруге қабілетті. Келесі жұмыста ғалымдар [54] әртүрлі жағдайларда алынған цезий иондарының сорбциялық қабілетін зерттеді. Табылған мәндер КУ-8-2 шайырының сорбциялық қабілетіне сәйкес белгілі табиғи сорбенттердің ұқсас параметрлерін айтарлықтай жоғарылатады.

Украин ғалымдары [55] сорбенттерді зерттеу барысында, өндірісінде олар ГОСТ 4453-74 «Ағаш ұнтағын тазартатын белсенді көмір» әдістері бойынша төмен температуралы пиролиздің қатты көміртекті қалдығын пайдаланды. Авторлар метилен көк, метил қызыл, сондай-ақ метил қызғылт сарыға қатысты адсорбциялық сыйымдылықты анықтады. Зерттеу нәтижелері қатты көміртекті сорбенттің жеткілікті жоғары сорбциялық белсенділігін көрсетті, бұл ағынды суларды тазарту үшін көміртекті сорбенттерді қолданудың тиімділігін растайды.

Құрамында резеңке бар қайта өңделінетін қатты денелерден алынған түйіршікті көміртекті сорбент [56] (табиғи, бутадиенді, бутадиен-стирольді, изопренді және басқа каучуктар негізінде) және полимерлі (полиэтилен, полистирол, нейлон, капрон, лавсан және т.б.) қалдықтары белгілі.

Белсендірілген көмір сияқты кеуекті материалдар көбінесе бірнеше химиялық және физикалық қасиеттермен сипатталады, соның ішінде беттік функционалдық топтар, бетінің ауданы, кеуек көлемі, адсорбция қабілеті, рН және дзета -потенциал. Бұл қасиеттер өте маңызды, өйткені олар белсендірілген көмірдің өнімділігіне тікелей әсер етеді [57].

Әдебиеттерде Me(II) металл катиондарын сорбциялау үшін әртүрлі адсорбенттерді қолданудың көптеген мысалдары белгілі, соның ішінде көміртекті сорбенттер кең таралған (2-кесте). Көміртекті сорбенттер жоғары меншікті бетінің ауданымен (1000 м²/г жоғары) сипатталады, алайда осы типтегі көптеген сорбенттерде кеуекті құрылым негізінен микрокеуектермен сипатталады, бұл олардың Me(II) адсорбциясындағы тиімділігін айтарлықтай төмендетеді. Сульфирлеуден кейінгі меншікті беттің көміртекті сорбенттердің меншікті бетінен біршама төмен, бұл олардың сорбциялық қабілетіне әсер етеді, көп жағдайда бастапқы көмірлердің сорбциялық қабілетінен әлдеқайда төмен. Сонымен қатар, көптеген модификацияланған көміртекті сорбенттердің термиялық тұрақтылығы төмен (200-300°C), бұл олардың регенерация кезінде кедергі тудыруы мүмкін. Сондай-ақ, адсорбенттер ретінде белсендірілген көмірлер (БК) қолданылады. Олардың ішінде БК меншікті беті 600 м²/г-ден асатын, кеуектерінің диаметрі 6-8 нм және цеолит сыйымдылығы мен сорбциялық сыйымдылығымен салыстырмалы ерекше көзге түседі.

Кесте 2 – Me(II)адсорбциясы үшін қолданылатын сорбенттердің сипаттамалары

Сорбент құрамы	S _{бет} , м ² /г	Сорбциялық сыйымдылық, мг/г
Антрацит негізіндегі БК	2746	640
Ағашты көмірге негізделген БК	1284	184
Карбонизацияланған адсорбент	3291	1255
Қарағай ағашына негізделген БК	2044	476
5 кун БК 80°C температурада автоклавпен өңдеу	920	707
20 сағат БК 40°C температурада автоклавпен өңдеу	496	482
Модификацияланған карбонизацияланған адсорбент	1159	532

Me(II) судан шығарудың сорбциялық әдістің басты артықшылығы-Me(II) адсорбциясына ерекше жағдайлар жасамай-ақ жүреді. Дегенмен, адсорбцияланған Me(II) мөлшері сорбенттің сорбциялық сыйымдылығымен шектеледі, сонымен қатар кейбір жағдайларда адсорбенттің регенерациясы және оны қайта пайдалану үлкен қиындық тудырады. Басқа гидрофобты сорбенттерге қатысты кейбір ерекше қасиеттерді анықтайтын көміртекті сорбенттерге тән қасиет - олардың құрылымы біріктірілген SP^2 байланыс жүйелері бар дегидрогенизацияланған полиароматты фрагменттерден түзілген. Бұл құрылымда сутегі атомдарының болмауы полимерлі органикалық сорбенттердің көмірсутек тізбектерінен айырмашылығы, еріген зат молекулаларының сорбент бетімен тығыз байланыста болуына мүмкіндік береді [58].

Авторлар [59] ортофосфор қышқылын пайдаланып бетті химиялық белсендіру арқылы кизил сүйегі өсімдік шикізатынан алынған ауыр металдарды сорбциялау үшін жоғары кеуекті белсендірілген көмірді синтездеді. Ауыр металл иондарына қатысты сорбция қабілеті зерттелді, сорбция қатары анықталды: $Cd(II) > Cu(II) > Cr > Zn(II) > Ni(II)$. Ағынды - инжекторлық талдау нұсқасында белсендірілген көмірде S хромазуры бар кешендер түрінде металдарды шоғырландыру әдістемесі ұсынылды. Сондай-ақ жұмыста $Cu(II)$, Fe және $Mg(II)$ сорбциясының толықтығы бойынша белсендірілген көмірдің түрлі дайындау әдістерінің зерттеу нәтижелері берілген [60]. Түсті металдар катиондарының қоспаларына қатысты фуллеренмен модифицирленген белсендірілген көмірлер мен белсендірілген көмірлердің бөлу қабілеті зерттелді [61]. Авторлар су ерітіндісінен катиондарды алудағы селективтілік қатары келесі ретпен берілгенін көрсетті: $Ag(I) > Cu(II) > Pb(II)$. Белсенді көміртекті фуллерендермен модифицирлеу, әсіресе мыс пен күміс катиондарының қоспасынан күміс иондарын алу кезінде сіңірудің селективтілігін арттырады.

N,N'-диацетил-4-бromo-2,6-ди(аминометил)фенолмен модифицирленген белсендірілген көмірді пайдалана отырып, авторлар [62] судан және өсімдік сығындыларынан $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$ іздерін кетірудің сезімтал, қарапайым және салыстырмалы түрде жылдам әдісін әзірледі. Жұмыста [63] коммерциялық Chemviron CPG сорбентінің көмегімен ауыз судан мыс иондарын кетіру үшін белсендірілген көмірді қолдануды қарастырылған. Мақалада сорбция дәрежесінің рН-ға, фазалардың жанасу уақытына, активтендірілген көмірдің мөлшеріне, металдың бастапқы концентрациясына тәуелділігін зерттеу нәтижелері берілген. Оңтайлы рН мәндері, белсендірілген көмір мөлшері және фазалық байланыс уақыты орнатылды.

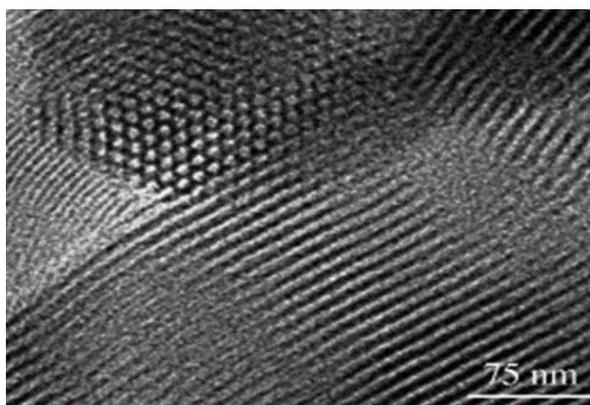
Авторлар белсендірілген көмір арқылы элементтердің микроөлшерін алу бойынша зерттеулердің нәтижелерін ұсынды [64]. Көмір бетінде көптеген процестер: беттік тұндыру, ион алмасу, тотықсыздану реакциялары, спецификалық емес сорбция, хелат комплекстерінің түзілуі жүретіні анықталды. Белсендірілген көмірге жақындықты арттыру реті бойынша бірқатар элементтер тізімі келтілген: $NH^{4+} < Na^+ < Rb^+ < Cs^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Cd^{2+} < Ba^{2+} < Mn^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Pb^{2+} < Al^{3+} < Cu^{2+} < Fe^{3+}$.

Табиғи объектілерден металл иондарының мөлшерін концентрациялау үшін белсендірілген көмірді пайдаланудың негізгі дәлелі қолжетімділік пен төмен баға болып табылады. Дегенмен де, элемент және элемент топтарына байланысты бөлу, беттік модификаторды қолданғанмен де жоғары көрсеткіш көрсете алмайды. Бұл көптеген элементтерге жоғары жақындыққа және сорбцияның спецификалық емес сипатына байланысты. Бұған төмен сорбциялық сыйымдылық және регенерациядан кейін сорбциялық қасиеттерді қалпына келтірудің жеткіліксіз толықтығы жатады. Осыған байланысты күрделі құрамды ерітінділерден элементтердің іздерін іріктеп алу үшін көміртекті сорбенттерді бірнеше рет қолданудың орындылығы шешілмейтін бірқатар мәселелермен байланысты.

1.4 Сорбенттерді модификациялау әдістері

Химиялық модификациялау әдістері ең көп қолданылады, өйткені олар әртүрлі қоршаған орта әсерлеріне төзімділігінің жоғарылауымен және нәтижесінде модификацияланған материалдардың әрекетінің тұрақтылығымен сипатталатын сорбенттерді алуға мүмкіндік береді. Күрделі жабдықтар мен технологияны қажет етпейтін және де белгілі модификаторда тиімді десорбциямен сипатталады [65].

Тасымалдаушы бетін химиялық өңдеу $Me(II)$ катиондарының адсорбциясы кезінде сорбенттердің белсенділігіне әсер етеді. Осылайша, мысалы, тірек бетіндегі OH топтарының құрамын өзгерту арқылы гидрофильді қосылыстар үшін сорбенттің жоғары белсенділігіне қол жеткізуге болады [66]. Сонымен қатар, тасымалдаушы мен сорбентті өңдеудің әртүрлі әдістерін қолдану арқылы беттегі $Me(II)$ катион ассоциаттарының өлшемін реттеуге болады, бұл сорбция сыйымдылығына да әсер етеді [67]. Оның құрылымы диаметрі 6-8 нм реттелген цилиндрлік кеуектер жүйесі болып табылады (7-сурет).



Сурет 1 – Белсендірілген көмірдің беттік микротүсірілімі

Бірегей кеуекті құрылымы мен беттік қасиеттеріне байланысты ол әртүрлі сорбенттер үшін өте тиімді тасымалдаушы болып табылады [68]. Келесі жұмыстың авторлары қолданатын сорбент өте тиімді және оның кеуекті

құрылымы формальдегид пен қышқыл буларының адсорбциясына ықпал етеді, бұл сорбент белсенділігін жоғарылатады. [69] жұмысында қайта өңдеу шарттарының $Me(II)$ сорбциялау реакциясында сорбенттің белсенділігіне әсері зерттелген. Авторлардың жұмыстарында көрсетілгендей химиялық өңдеу, алынған сорбенттердің белсенділігіне айтарлықтай әсер етеді. Сондай ақ, $Me(II)$ катиондарының адсорбциясы кезінде қышқылдармен (КҚ, ЛҚ) модифицирленген сорбенттердің белсенділігі зерттелді.

Сорбенттердің бұл түрі $Me(II)$ катиондарын адсорбциялауда да айтарлықтай тиімді. Оның белсенділігін тасымалдаушының өңдеу шарттарын өзгерту арқылы [70, 71], қышқылды қолдану және мұндай сорбентті одан әрі өңдеу арқылы сәтті өзгеріс жасауға болады.

$Me(II)$ сорбциясы үшін модификацияланған көмірді пайдалану үлкен ғылыми және практикалық қызығушылық тудырады, бірақ олардың практикалық қолданылуы төмен тұрақтылықпен шектеледі. Бұл жүйені жоғары кеуекті БК бетінде тұрақтандыру сорбент синтезінің перспективті тәсілі болып табылады [72]. Осы бағытта ерекше кеуекті құрылымы мен жоғары меншікті бетінің ауданы алынған сорбенттің қасиеттеріне оң әсер етуі мүмкін, бетінде әртүрлі модификацияланған топтары бар сульфокөмір үлкен қызығушылық тудыруда. Осылайша, беттерді сорбенттер үшін тасымалдаушы ретінде пайдалану сорбенттерге өте тиімді болуы мүмкін. Қолданылатын БК түріне байланысты сорбциялық сыйымдылықтың әртүрлі көрсеткіштеріне қол жеткізуге болады. Сонымен қатар, кеуекті құрылымдардың кең ауқымы қышқылмен өңделген мезопоралық жүйелердің қолдану аясын едәуір кеңейтуге мүмкіндік беріп, практикалық қолдану үшін қызықты.

2 ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ

2.1 Физикалық-химиялық зерттеу әдістері

Аниондық OH^- – формада және катионалмасу H^+ – формасының статикалық алмасу сымдылығын анықтау үшін 1 гр иониттің өлшенген көлеміне 100 мл 0,1 н титрленген қышқыл ерітіндісін қосады. 24 сағат ішінде тепе-теңдікке жеткеннен кейін ерітіндінің аликвоты алынып, полимер фазасындағы функционалды топтың концентрациясын есептеу үшін қышқылмен немесе сілтімен қайта титрленеді. Алынған мән иониттің статикалық алмасу сымдылығына (САС) сәйкес келеді (мг-экв/г).

$$\text{САС} = \frac{25-5 \cdot V}{m \cdot 10} \quad (1)$$

мұнда V – титрлеу үшін пайдаланылған HCl мөлшері;

m – сусыз заттағы ион алмасу шайырының мөлшері (МеСТ 10897-64) [73].

Ион алмасу шайырының ылғалдылығын анықтау үшін $111,5^\circ\text{C}$ температурада термостатталған жағдайда (өлшендінің салмағы 0,3-0,4 г) 0,0002 гр дейінгі дәлдікте ионит өлшенді. Әрі қарай, кальций хлориді бар эксикаторда ион алмасу шайырын өлшеу алдында салқындатылды. Ылғалдылық (%) келесі (2) формула бойынша есептелді:

$$X = \frac{P - P_0}{P} \cdot 100 \quad (2)$$

мұнда P – кептіруге дейінгі иониттің массасы (г);

P_0 – кептіруден кейінгі иониттің массасы (г).

Металл (II) катиондары үшін модификацияланған сорбенттермен кешен түзілу процесі келесі теңдеумен сипатталды:



мұнда n – кешендегі лигандтардың саны.

Сорбент бетінің (β) модифицирлеуші топтары бар кешеннің шартты тұрақтылық константасы мына түрде анықталды:

$$\beta' = \frac{[\overline{MR}_n]}{[M] \cdot [R]^n} \quad (4)$$

мұнда $[M]$ – ерітіндідегі металл (II) катионының тепе-теңдік концентрациясы, моль/л;

$[\overline{MR}_n]$ – сорбент фазасындағы комплекстердің концентрациясы, яғни: $[\overline{MR}_n] = a_M$, мұндағы a_M – сорбцияланған катион мөлшері (II), моль/г;

$[R]$ – кешенге байланыспаған сорбцияланған металл (II) катионының концентрациясы, ол мына формула бойынша есептелді: $[R] = a_R - n[MR_n]$, мұндағы a_R – сорбцияланған металл (II) катионының жалпы концентрациясы, моль/г.

2.2 Адсорбциялық қасиеттері

Ерітінділердегі қатты денедегі адсорбция мөлшеріне: адсорбенттің беті, еріген заттың табиғаты, оның химиялық құрылымы және еріткішпен әрекеттесуі, еріткіштің өзі, бет пен ерітіндіден адсорбцияланған зат арасындағы өзара әрекеттесу табиғаты, адсорбцияланған қабаттың құрылымы, оның қалыңдығы мен температурасы әсер етеді.

Қатты адсорбентпен сорбция Ленгмюр изотермасымен сипатталады:

$$a = \frac{a_{\infty} K c}{1 + K c} \quad (5)$$

мұнда a және a_{∞} сәйкесінше t уақытындағы адсорбцияланатын заттың мөлшері және берілген сорбентке тән процесс шарттары, моль/см²; тура және кері процестер жылдамдығының қатынасы арқылы өрнектелетін адсорбция процесінің тепе-теңдік константасы K , яғни, сорбция және десорбция (адсорбенттің адсорбатқа жақындығын сипаттайды);

c – адсорбциядан кейінгі ерітіндідегі сорбаттың тепе-теңдік концентрациясы, моль/л.

Изотермаларды талдау үшін Ленгмюр теңдеуінің сызықтық түрін қолданған ыңғайлы:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} K c}. \quad (6)$$

Ленгмюр адсорбциясы химиялық заттарға жақын күштерге байланысты, локализацияланған, белсенді орталықтарда – адсорбент бетінің арнайы бөліктерінде жүреді. Белсенді орталықтар тәуелсіз және қанығуға қабілетті: бір белсенді орталықта бір молекула немесе ион адсорбциялануы мүмкін. Адсорбент бетінің қанығу күйі a_{∞} шекті меншікті адсорбциясына жауап береді.

Ерітінділерден адсорбцияны сипаттау үшін Фрейндлихтің эмпирикалық теңдеуі кеңінен қолданылады:

$$\Gamma = K c^{1/n} \quad (7)$$

мұнда K және n – эмпирикалық константа. Константаны табу үшін оның логарифмдеуі түзу теңдеуіне әкеледі: $\lg K + n \lg c$.

Жоғарыда келтірілген теңдеулер мономолекулалық адсорбция үшін жарамды және адсорбциялық қабаттар қаныққан кезде латеральдық әрекеттесулерді есепке алмайды (адсорбциялық қабаттағы көршілес

молекулалар арасындағы әрекеттесу бүйірлік әрекеттесу деп аталады). Ерігіндідегі еріген заттардың диссоциациялануы және олардың иондалған бетіндегі адсорбциясы кезінде адсорбциялық қабаттағы электростатикалық әрекеттесулерді де ескеру қажет.

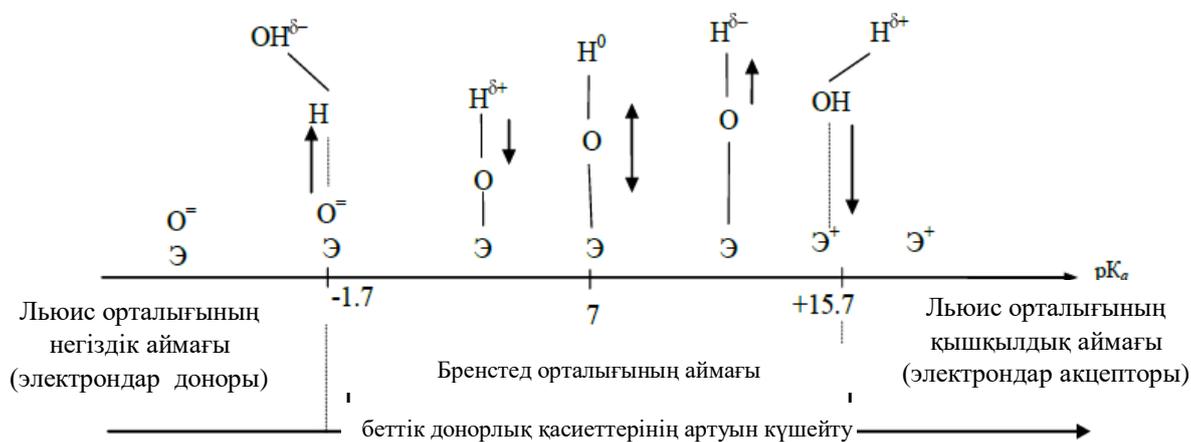
2.3 Бетті зерттеудің индикаторлық әдісі

Қатты дене бетінің қышқыл-негіздік орталықтарын сандық бағалау үшін Гаммет индикаторлық әдісі қолданылады. Қышқыл орталықтарының күші беттің адсорбцияланған негіз молекулаларын бейтарап формадан конъюгацияланған қышқылға айналдыру қабілетімен анықталады. Қатты дененің беті пайда болатын ортаның қышқылдығының өлшемі – бейтарап негіз-конъюгат қышқыл қатынасының шамасын анықтайтын Гаммет қышқылдық функциясы. Гаммет әдісі Льюис пен Бронстедтің жалпы қышқылдығын бағалауға және оны бронстед қышқылдығы арқылы көрсетуге мүмкіндік береді.

Индикаторлардың иондануын келесі схема бойынша ұсынуға болады:



Индикаторлардың адсорбциясы Бренстед және Льюис орталықтарында жүреді, су молекулалары оның pK_a , мәніне сәйкес үйлестіру механизмі бойынша адсорбцияланады, бұл беріктік бойынша қатты дененің бетіндегі қышқыл-негіз орталықтарының формальды орналасуында көрсетілген (8-сурет). Бетінің қышқылдық күші неғұрлым үлкен болса, индикатордың pK_a төмен болады.



Сурет 8 – Қатты дене бетіне қышқылдық-негіздік орталықтарының беріктігі мен түрі бойынша формалды орналасуы

Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [74]

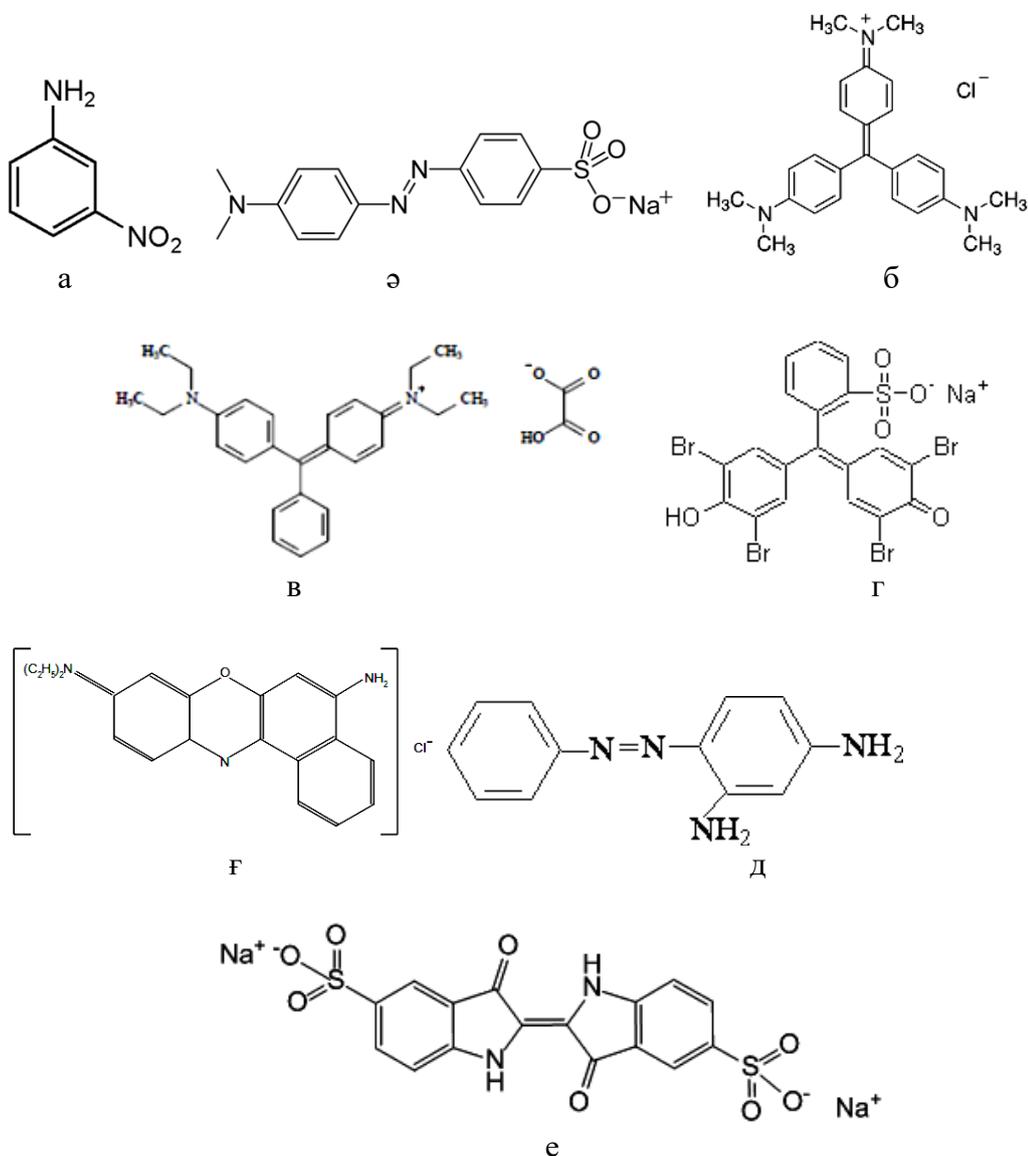
pK_a -ның әртүрлі мәндері бар индикаторларды таңдай отырып (3-кесте, тиісті индикаторлардың құрылымдық формулалары бар 9-сурет), қышқылдық функциясында үлкен айырмашылығы бар қатты заттардың үлкен аралығын

камтуға, қышқылдық -негіздік орталықтарының салыстырмалы күшін бағалауға және концентрацияны анықтай отырып, олардың түрі мен күші бойынша таралуын алуға болады.

Кесте 3 – Қышқылдық- негіздік индикаторлар

Индикатор	pK_a	λ_{max} , нм	Түстің ауысуы
o-нитроанилин	-0.29	410	Түссіз сары
Кристалды күлгін	+0.80	580	Түссіз-күлгін
Гауһар жасыл	+1.30	610	Түссіз- жасыл
Метил қызғылт сары	+3.46	460	сары-қызғылт сары
Бромфенол көк	+4.10	590	сары- көк
Хризоидин	+5.50	-	Сары -қызыл
Ніл көкшіл	+10.5	640	Қызғылт - көкшіл.
Индигокармин	+12.8	610	Түссіз- көк.

Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [75]



а – o-нитроанилин; ә – метил қызғылт сары; б – кристалды күлгін; в – Гауһар жасыл; г – бромфенол көк; ф – Ніл көкшіл; д – хризоидин; е – индигокармин

Сурет 9 – Индикаторлардың құрылымдық формулалары

Белсенді орталықтардың санын табу төмендегі (9) формула бойынша жүзеге асырылады

$$q_{ц} = \frac{C_{\text{Ind}} V_{\text{Ind}} \Delta D_a}{D_0}, \quad (9)$$

мұнда C_{Ind} – индикатор ерітіндісінің бастапқы концентрациясы;

V_{Ind} – индикатор ерітіндісінің көлемі;

D_0 – бастапқы индикатор ерітіндісінің оптикалық тығыздығы;

ΔD_a – D_0 өзгерісі адсорбция процесі арқылы ғана болады.

Әдеби деректерде [76, 77] мақалаларына сәйкес ΔD_a есептеудің екі әдісі қарастырылады:

$$\Delta D_a = \left| \frac{(D_0 - D_1)}{a_1} \right| \pm \frac{(D_0 - D_2)}{a_2} \quad (10)$$

жұмыста индикаторды сорбциялау процесі кезінде қышқылдықтың өзгеруі де ескерілді:

$$\Delta D_a = \frac{D_0 - D_1}{a_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{a_2} \pm \frac{(D_0 - D_2)(\Delta \text{pH}_3)}{\text{pH}_0 - \text{pH}_2} \quad (11)$$

мұнда D_1 – адсорбентпен әрекеттесуден кейінгі индикаторлық ерітіндінің оптикалық тығыздығы;

D_2 – «бос» тәжірибеден кейінгі индикатор ерітіндісінің оптикалық тығыздығы; бастапқы индикатор ерітіндісінің және «бос» тәжірибе қышқылдығы – pH_0 және pH_2 ; адсорбентпен әрекеттесуден кейінгі индикатор ерітіндісінің қышқылдығы – pH_1 ; индикаторлық сорбция процесінің тек бояғыш сорбция процесіне байланысты өзгеруі – ΔpH_3 ; жұмыс материалы мен «бос» тәжірибе үшін сәйкесінше үлгінің массасы a_1 және a_2 . « \leftrightarrow » белгісі D_1 және D_2 бір бағыттағы өзгерісі D_0 қатысты өзгеріске сәйкес келеді, яғни D_1 және $D_2 < D_0$ немесе D_1 және $D_2 > D_0$. «+» таңбасы D_0 -ге қатысты D_1 және D_2 түрлі бағытты өзгеріске сәйкес келеді, яғни $D_1 > D_0$, $D_2 < D_0$ немесе $D_1 < D_0$, $D_2 > D_0$.

Кесте 4 – Жұмыста қолданылатын қышқылдық-негіздік индикаторларының тізімі және сипаттамалары

Индикаторлар атаулары	Индекс	Индикаторлардың Брутто-формуласы	$\text{p}K_a$
о-Нитроанилин	НН	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	-0.29
Кристалды күлгін	КК	$\text{C}_{25}\text{N}_3\text{H}_{30}\text{Cl}$	+0.80
Метилоранж	МО	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	+3.46
Бромфенолды көк	БК	$\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$	+4.10
Метилен көкшіл	МК	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	+4.80
Хризоидин	ХН	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4$	+5.50
Ніл көк	НК	$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}$	+10.50

Малахит жасыл	МЖ	$C_{23}H_{25}ClN_2$	+11.94
Индигокармин	ИН	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	+12.80

4-кестеде, сульфокөмір маркалы ультрадисперсті алмаз бетінің қышқылдық-негіздік орталықтарының болуын анықтау түрлі pK_a индикаторларының көмегімен жүргізілді. Пайдаланылған индикаторлар жиынтығы және олардың pK_a 4-кестеде келтірілген. Жұмысшы толқын ұзындығын таңдау үшін индикаторлармен жұмыс істеу кезінде олардың сіңіру спектрлері алынды, ол Бэр заңы сақталатын жерде таңдалды.

[78] әдебиетте беттік қышқыл-негіздік орталықтарын анықтау үшін қолданылатын негізгі әдіс сипатталған, осыған сәйкес пробиркаларға 0.0500 г сульфокөмір салынды, сонымен қатар белгілі бір концентрация мен рН мәні бар индикатордың 10 мл ерітіндісі қосылды. Алынған суспензияны адсорбция-десорбциялық тепе-теңдікті орнату үшін 25 сағат бойы (оның ішінде 5 сағат шайқауға кетті) ұсталды. Суспензияның рН өлшенілді, адсорбатта оптикалық тығыздық пен рН өлшенді. Бұл ретте сульфокөмір үлгісінің еріткішпен әрекеттесу әсерін (судың бастапқы рН-мен салыстырғанда дисперсиялық ортаның рН-ның өзгеруі) ескере отырып, «бос» эксперимент жүргізілді. Нәтижесінде, индикатор адсорбциясы кезінде оптикалық тығыздықтың өзгеруіне әкеледі. Ол үшін сульфатталған көміртекті адсорбенттің өлшенген бөлігін 10 мл дистилденген суға салып, 5 сағат араластырылды. Адсорбциялық-десорбциялық тепе-теңдік орнағаннан кейін суспензияны центрифугалап, декантациялады, содан кейін центрифугаттың белгілі мөлшеріне индикатордың қажетті мөлшерін қосамыз, және де тәжірибеден кейін pH_2 және оптикалық тығыздық D_2 өлшенеді.

Бұл әдіс жарықтың әсерінен ерітінділердің және рН-ның оптикалық тығыздығы өзгертінін ескермейді (метил қызғылт сары (МҚС) концентрациясы 1.00-10⁻⁴ дайындау күні 0.772 және рН 6.19 оптикалық тығыздыққа ие болды, 24 сағаттан кейін оптикалық тығыздық 0.729 және рН 6.49 болды), сондықтан бір уақытта басқа "бос" тәжірибе жүргізілді, ол үшін 24 сағаттан кейін индикатор ерітіндісінің D_3 және pH_3 оптикалық тығыздығын өлшеу жүргізілді.

Кесте 5 – рН жұмысшы интервалында индикаторлардың оптикалық тығыздығы

Индикатор	C_{Ind} , моль/л	рН интервал	λ , нм	D
о-Нитроанилин	$7.24 \cdot 10^{-5}$	5.50–7.00	400	~0.322
Метил күлгін сары	$2.00 \cdot 10^{-5}$	6.00–7.00	375	~0.158
Бромфенолды көк	$5.22 \cdot 10^{-5}$	5.50–7.00	240	~0.699
Метиленді көгілдір	$2.00 \cdot 10^{-5}$	6.00–7.00	550	~0.101
Ніл көгі	$1.00 \cdot 10^{-4}$	3.50–5.50	350	~0.102
Малахит жасыл	$2.92 \cdot 10^{-5}$	6.00–7.00	220	~0.264
Индигокармин	$3.00 \cdot 10^{-5}$	5.50–7.50	232	~0.396

5-кесте, оптикалық тығыздығы рН-ға тәуелді емес индикаторлардың тепе-теңдік концентрациясын анықтау индикатор ерітіндісінің оптикалық тығыздығының концентрациясына тікелей тәуелділігі-градуирлеу сипаттамасы бойынша жүргізілді. Оптикалық тығыздығы рН-ға тәуелді кристалды күлгін және хризоидин үшін (6-кесте) адсорбциядан кейінгі тепе-теңдік концентрациясын анықтау пропорционалды тәуелділік бойынша жасалды, ол үшін белгілі концентрациясы бар индикатор ерітіндісінде рН адсорбаттың тепе-тең рН-на тең болды.

Кесте 6 – Кристалды күлгін және хризоидиннің оптикалық тығыздығының рН-ға тәуелділігі

Индикатор	C_{Ind} , моль/л	рН	λ , нм	D
Кристалды күлгін	$1.00 \cdot 10^{-4}$	4.50	365	0.129
		5.00		0.133
		5.50		0.136
		6.00		0.138
		6.50		0.141
Хризоидин	$2.68 \cdot 10^{-5}$	5.50	390	0.300
		5.75		0.326
		6.00		0.348
		6.25		0.366
		6.50		0.386

Адсорбцияланған индикатор мөлшеріне баламалы берілген күштің белсенді орталықтарының (q) концентрациясы (12) формулалар бойынша есептелді:

$$q_{pK_a} = \frac{C_{Ind} \cdot V_{Ind} \cdot \Delta D_a}{D_0}, \quad (12)$$

мұнда C_{Ind} – индикатордың концентрациясы, моль/л;

V_{Ind} – талдау үшін алынған индикатордың көлемі, мл;

D_0 – индикатордың сорбцияға дейінгі ерітіндісінің оптикалық тығыздығы;

ΔD_a – "бос" тәжірибеде оптикалық тығыздықтың өзгеруін ескеретін шама:

$$\Delta D_{a_1} = \frac{D_0 - D_1}{a_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{a_2} \pm \frac{(D_0 - D_2) \cdot (\Delta pH_3)}{pH_0 - pH_2} \quad (\text{I әдіс}), \quad (13)$$

$$\Delta D_{a_2} = \frac{D_0 - D_1}{a_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{D_2} \pm \frac{(D_0 - D_2) \cdot (D_0 - D_3) \cdot \Delta pH_3 \cdot (pH_0 - pH_3)}{pH_0 - pH_2} \quad (\text{II әдіс}), \quad (14)$$

$$\Delta D_{a_3} = \frac{D_0 - D_1}{a_1} \pm \frac{(D_0 - D_3) \cdot \Delta pH_3}{pH_0 - pH_3} \quad (\text{III әдіс}). \quad (15)$$

мұнда D_1 – сорбциядан кейінгі индикатор ерітіндісінің оптикалық тығыздығы;
 $D_2 - 1$ - "бос" тәжірибедегі индикатор ерітіндісінің оптикалық тығыздығы;

$D_3 - 2$ - "бос" тәжірибеде 24 сағаттан кейін индикатор ерітіндісінің оптикалық тығыздығы;

pH_0 – индикатордың бастапқы ерітіндісінің қышқылдығы;

pH_1 – адсорбциядан кейінгі индикатор ерітіндісінің қышқылдығы;

$pH_2 - 1$ - "бос" тәжірибедегі индикатор ерітіндісінің қышқылдығы;

$pH_3 - 2$ - "бос" тәжірибеде 24 сағаттан кейін бастапқы индикатор ерітіндісінің қышқылдығы;

ΔpH_3 – индикатордың қышқылдығының тек сорбция арқылы өзгеруі ($\Delta pH_3 = pH_0 - pH_1$);

a_1 и a_2 – " жұмыс "және" бос " тәжірибелерге сәйкес сульфокөмір өлшенділері.

Зерттеулердегі әдіс бойынша белсенді орталықтардың шоғырлануын есептеу кезінде қолданылған ΔD_{a_1} шамасы [79]; ΔD_{a_2} адсорбенттің еріткішпен өзара әрекеттесуінің сорбция процесінде оптикалық тығыздықтың өзгеруіне әсерін де, индикаторға жарықтың әсерін де ескереді (II әдіс); ΔD_{a_3} тек жарықтың еріткішке әсерін ескереді индикатордың оптикалық тығыздығы (III әдіс).

Тепе-теңдік адсорбаттағы кристалды күлгін және хризоидиннің тепе-теңдік концентрациясын есептеу үшін $C_{KF} = 3.33 \cdot 10^{-5}$ моль/с рН = 6.60 және $D_{365} = 0.082$ және $C_{ХН} = 1.34 \cdot 10^{-5}$ с рН = 5.70 және $D_{390} = 0.167$ ерітінділері қолданылды. Қалған индикаторлардың тепе-теңдік адсорбаттарындағы концентрацияны есептеу үшін градуирлеу сипаттамаларының параметрлері қолданылды (7-кесте).

Кесте 7 – Әртүрлі индикаторлар үшін калибрлеу сипаттамаларының параметрлерін есептеу деректері ($y = b + ax$, мұндағы $y = D$, $x = C_{Ind}$)

Индикактор	$\lambda_{жұмысшы}$, нм	Интервал C_{Ind} , моль/л	Тура параметрлер		
			a	b	R^2
о-Нитроанилин	400	$(0.72-6.52) \cdot 10^{-5}$	4070	0.006	0.996
Метилді күлгін сары	375	$(1.00-7.00) \cdot 10^{-5}$	7260	0.013	0.997
Бромфенолды көк	240	$(0.44-3.05) \cdot 10^{-5}$	14098	-0.016	0.998
Метиленді көгілдір	550	$(1.00-7.00) \cdot 10^{-5}$	6614	-0.038	0.995
Ніл көгі	350	$(1.00-7.00) \cdot 10^{-5}$	5400	-0.005	0.995
Малахитті жасыл	220	$(0.58-4.08) \cdot 10^{-5}$	8107	0.058	0.991
Индигокармин	232	$(1.20-4.80) \cdot 10^{-5}$	13351	0.003	0.995

Пробиркаларға 10 мл индикатор ерітіндісін салып, 2-9 аралығында қажетті бастапқы рН' (HCl және NaOH көмегімен) жасап, 0,0500 г сорбентті қосу арқылы адсорбция жүргізілді. Сорбция-десорбция процесінің тепе-теңдігіне қол жеткізу мақсатында суспензиялар 24 сағатқа (оның ішінде 5 сағат шайқау) қалдырылды, содан кейін тепе-теңдік рН өлшеп, 3600 айн/мин температурада 30 минут центрифугаланылып адсорбаттың оптикалық

тығыздығы өлшенілді. Белгілі концентрациясы бар индикаторлық ерітінділерде тепе-теңдік ерітінділерінің рН мәні секілді рН мәні құрылды және рН ескере отырып, тепе-теңдік адсорбатындағы индикатор концентрациясын есептеу үшін оптикалық тығыздық мәні өлшенді. Тепе-теңдік адсорбатындағы индикатордың концентрациясы $D-C_{Ind}$ пропорционалды тәуелділігімен есептелді.

2.4 Есептеу тәртібі

Әр тәжірибеге нәтижесі есептеледі: қоспасыз үлгіні талдау нәтижелерінің орташа арифметикалық мәні:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^L X_i}{L}, \quad (16)$$

қоспасы бар үлгіні талдау нәтижелерінің орташа арифметикалық мәні:

$$\bar{X}' = \frac{\sum_{i=1}^L x'_i}{L}, \quad (17)$$

тәжірибелік жолмен табылған қоспаның орташа арифметикалық мәні:

$$\bar{X}_d = \frac{\sum_{i=1}^L (x'_i - x_i)}{L}, \quad (18)$$

– қоспасыз сынамаларда орташа квадраттық ауытқу (ОКА) деп аталатын кездейсоқ шамамен сипатталатын талдау нәтижелерінің таралуы:

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (x_i - \bar{x})^2}{L-1}}, \quad (19)$$

– қоспасы бар сынамаларда орташа квадраттық ауытқу (ОКА) деп аталатын кездейсоқ шамамен сипатталатын талдау нәтижелерінің таралуы:

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (x'_i - \bar{x}_1)^2}{L-1}}, \quad (20)$$

– ығысу мәні, мұндағы S_d – қоспаның мәні:

$$\theta = \bar{X}_d - C_d \quad (21)$$

– t-критерийінің есептелген мәні:

$$t = \frac{|\theta|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L} + \frac{\Delta_{\text{қоспа}}^2}{3}}} \quad (22)$$

мұнда $\Delta_{\text{қоспа}}$ – қоспа шамасының қателігі.

Есептелген t мәні $f = L - 1$ еркіндік дәрежесінің санындағы $t_{\text{кесте}}$ мәнімен және $P = 0,95$ сенімділік ықтималдығымен салыстырылды. Эксперименттік деректер барлық жағдайларда $t_{\text{есеп}}$ $t_{\text{кесте}}$ аз екенін көрсетті, содан кейін талдау нәтижелерінің жүйелік қателігін бағалау кездейсоқ шашырау аясында шамалы болады және бұл жағдайда ол нөлге тең ($\theta = 0$) қабылданады.

Егер θ шамалы болса және нәтижелердің қайталану жағдайында алынғанын ескере отырып, қабылданған ықтималдық $P = 0,95$ үшін талдау әдістемесінің дұрыстығының көрсеткіші мына (23) формуламен есептеледі:

$$\Delta_{\text{с,в}} = \Delta_{\text{с}} = 1,96 \sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L} + \frac{\Delta_{\text{доб}}^2}{3}} = 1,96\sigma_{\text{с}}, \quad (23)$$

мұнда S_1 , S_2 қайталану шарттарында алынған нәтижелерге негізделген қоспасыз үлгіні және бояғыш қоспасы бар үлгіні талдау нәтижелерінің сынамаланған стандартты ауытқулары.

Алынбаған жүйелік қатенің мәні пайызбен мына (24) формула бойынша есептеледі:

$$\sigma(\Delta_{\text{с,в}}), (\%) = \frac{\sigma_{\text{с}}}{\text{Сенгізілген қоспалар}} \cdot 100, \quad (24)$$

2.5 Зерттеу материалдары

Біз CuSO_4 , NaOH , H_2SO_4 , KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 және т.б. химиялық таза реагенттерді қолдандық. ПАН реагенті $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ішіндегі 50 мл ерітінді ретінде қолданылды. Күрделі тұз ерітінділері дәл өлшелініп дайындалды, содан кейін ерітінділер жұмысқа қажетті концентрацияға дейін дистилденген сумен сұйытылды.

2.6 Зерттеу құралдары

Азоттың адсорбция деректері бойынша 3Flex (Micrometritics, АҚШ) автоматты газ-адсорбциялық анализаторында 196°C температурада үлгілердің кеуекті құрылымдары өлшенді. Меншікті беттің шамасын анықтау 0.05-тен 0.20-ға дейінгі p/p° диапазонында адсорбция изотермасын түзету бойынша БЭТ көп нүктелі әдісін қолдану арқылы жүзеге асырылды. Кеуек көлемінің таралуын сызу үшін азоттың адсорбция-десорбция изотермасының десорбциялық тармағын және Horvath-Kawazoe (микрокеуек мөлшерін бөлу құрылысы) талдауымен ВЖН- Desorption әдістері қолданылды. Өлшеуге дейін салмағы 35-50 мг үлгілерді 2 сағат бойы 80°C температурада вакуумда (100 mtorr) газсыздандырылды.

Тасымалдаушылар мен сорбенттердің фазалық құрамын зерттеу рентгендік фазалық талдау (РФТ) әдісімен жүргізілді. РФТ әдісі бойынша зерттеулер Riguku Miniflex 600 дифрактометрін қолдана отырып, $\text{CuK}\alpha$ сәулеленуі ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) монохроматормен жүргізілді. Түсіру шарттары:

сканерлеу жылдамдығы 2 град/мин, қадам 0,2 град/мин, силикагель негізіндегі үлгілер үшін бұрыштар диапазоны $2\Theta = 10-90^\circ$, БК негізіндегі үлгілер үшін $2\Theta=2-90^\circ$. Фазалық құрамды талдау PCPDFWIN дерекқорлары мен және толық профильді талдау POWDER CELL 2.4. бағдарламасы арқылы жүргізілді.

Үлгілердің құрылымы, сондай-ақ Me(II) катиондары бар сорбенттердің морфологиялық ерекшеліктері 200кВ үдеткіш кернеуде 0,1 нм ажыратымдылықтағы JEM-2200 FS (JEOL) микроскопында мөлдір электронды микроскоп (МЭМ) әдісімен зерттелді. МЭМ режимінде әлсіз анықталатын 3 нм-ден аз бөлшектердің таралуын бағалау үшін кері шағылысқан электрондарды түсіру режимі – МЭМ (HAADF-STEM) қолданылады. Үлгілердегі элементтердің таралу карталарын құру үшін жергілікті энергия дисперсиялық рентгендік микро талдау (EDX талдауы) қолданылды.

Спектрофотометриялық зерттеулер үшін сканерлеу жылдамдығы 24,00 нм/мин болатын 200-ден 800 нм-ге дейінгі диапазонда өлшеуге мүмкіндік беретін «Shimadzu UV-1800», (Жапония), спектрофотометрі пайдаланылды. Фотометриялық диапазон 3,3 А. Интеграция уақыты 5,00 с., толқын ұзындығы аралығы 2 нм. Анықтау қабатының қалыңдығы 1 см болатын кюветалардағы максималды оптикалық тығыздық 550 нм кезінде анықталды.

Берілген рН мәні бар ерітінділерді дайындау үшін зертханалық рН-метр И-160 (арнайы техника, Беларусь) қолданылады. Сынақ алдында құрылғы рН 8,135 және 4,01 стандартты буферлік ерітінділермен 20°C температурада құрылғыларға бекітілген нұсқауларға сәйкес тексеріледі. Тексеру аяқталғаннан кейін электрод тазартылған сумен мұқият жуылып, сүзгі қағазымен кептіріледі, содан кейін алдын ала дайындалған ерітінділерге батырылып рН мәні өлшеніліп жазылады.

Nicolet 5700 ИҚ-Фурье спектрометрі 0.09 см^{-1} спектрлік рұқсаты бар зерттеудегі спектрометр. Спектрометр сұйық, қатты және ұнтақты материалдарды талдауға арналған диффузды шағылысу приставкаларымен жабдықталған. ИҚ-спектроскопия әдісі спектрдің инфрақызыл аймағында ($4000 - 400\text{ см}^{-1}$) молекулаларды сіңіру, өткізу және шағылыстыру спектрлерін алуды және зерттеуді қамтиды.

MultiBioRS-24 (Rotan, Латвия фирмасы) мультиротатор сорбентті үлгілермен араластыру үшін қолданылды.

3 ЗЕРТТЕУ НЫСАНДАРЫ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ

3.1 Модификацияланған сульфокөмірде ауыр металдардың сорбциясы

Қазіргі таңда әртүрлі тасымалдағыш материалдары, функционалды топтары, оларды бекіту әдістері, сыйымдылықтары, механикалық қасиеттері, түйіршікті және басқа да түрлі сипаттамалары бар мыңдаған сорбенттер шығарылуда. Оңтайлы сорбентті таңдау зерттеушінің алдына қойылған міндетіне байланысты. МКҚ-нан суды сорбциялық тазарту кезінде сорбентті таңдау ерітіндідегі катиондардың тіршілік ету формасымен, комплекс түзетін лигандтың мөлшері мен заряды, кешеннің қолданыстағы формасының функционалды топтармен немесе сорбенттің бетімен тікелей әрекеттесу қабілетімен анықталады [80]. Сонымен қатар, статистикалық жағдайларда сорбциядан кейін сорбент концентраты ерітіндіден оңай бөлінуі қажет; динамикалық режимде қолданғанда қатты ісінетін сорбенттерді, сондай-ақ сорбенттердің тым майда фракцияларын қолдану қажет емес [81, 82]. Аналитикалық әдістерде сорбенттерді шоғырландыру және бөлу үшін қолданумен қатар сигналдарды қосымша тіркеу мүмкіндігі туды: спектрофотометрия, атомдық абсорбциялық спектроскопия, индуктивті байланысқан плазмалық атомдық эмиссиялық спектроскопия немесе хроматография сияқты спектроскопиялық әдістер де элюентті заттан селективті және толық бөлінуі бар сорбент арқылы анықталатын заттардың жылдам және сандық элюция мүмкіндігін ескереді. Кейбір жағдайларда, мысалы, диффузды шағылысу спектроскопиясында немесе қатты фазалы спектрометрияда, рентгенофлуоресцентті әдістерде модификацияланған көміртекті сорбенттерді қолданған жөн [83-85].

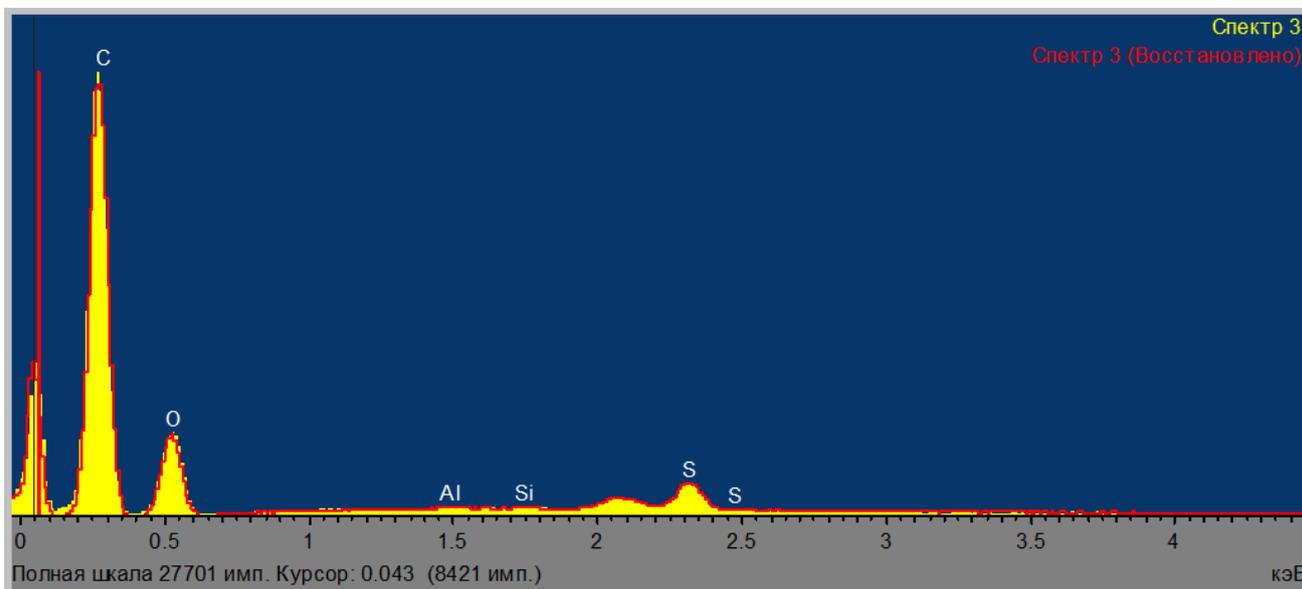
3.1.1 Сульфокөмір алу

Шұбаркөл кен орнының көмірін пеште 110°C температурада 2 сағат бойы ылғалдылығы 1%-дан аспағанша өңдейміз. Көмірді термиялық өңдеуден кейін қатты және сұйық фазалардың қатынасы әртүрлі концентрлі 96% H₂SO₄-пен модификациялайды [86] (8-кесте).

Кесте 8 – Шұбаркөл кен орнының көмірін сульфурлеу шарттары

Массалық қатынас Көмір : H ₂ SO ₄	Ылғалдылық	T°C	t, мин
1:3	< 1%	60-110°	30-120
1:2,5			
1:2			
1:1.5			
1:1			
1:0.5			

Көмірді H_2SO_4 модификациялағаннан кейін көмірдің қара борпылдақ өнімі түзілді, реакцияға түспеген заттарды кетіру мақсатында 5% NaOH ерітіндісімен жуылып, ұсақ фракциялар алынды. Алынған сульфокөмірдің элементтік талдауы барысында сорбент бетінің моноқабатты біркелкі модификациясы үшін жеткілікті 3-4% мөлшерінде сульфотоптардың болуын көрсетті (10-сурет, 9-кесте).



Сурет 10 – Алынған сульфокөмірдің элементтік талдау спектрі (3-үлгі, көмір: H_2SO_4 1: 2 қатынасы)

Кесте 9 – Алынған сульфокөмірдің элементтік талдау нәтижелері (3-үлгі, көмір: H_2SO_4 қатынасы 1:2)

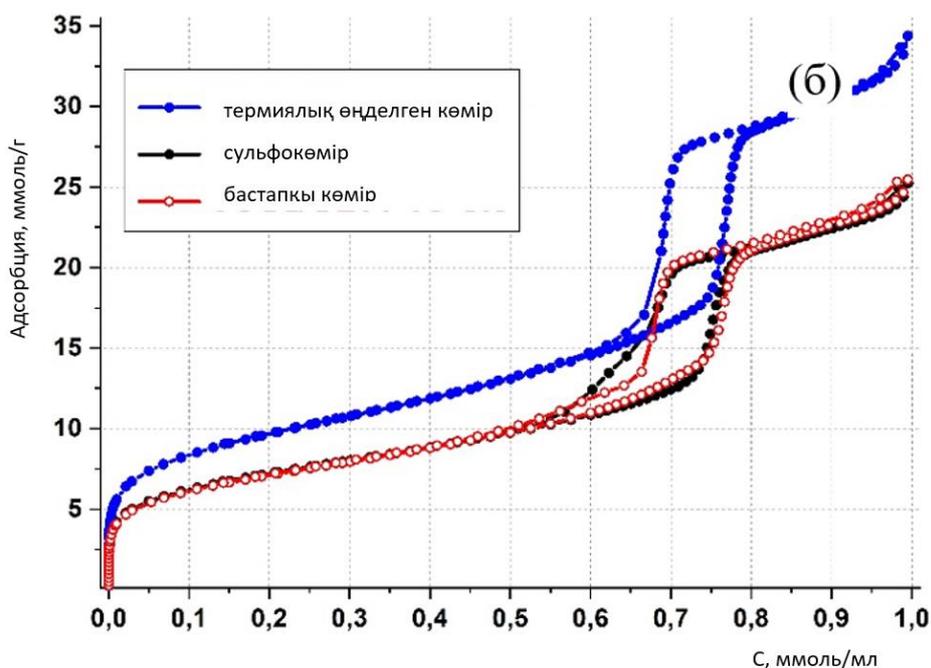
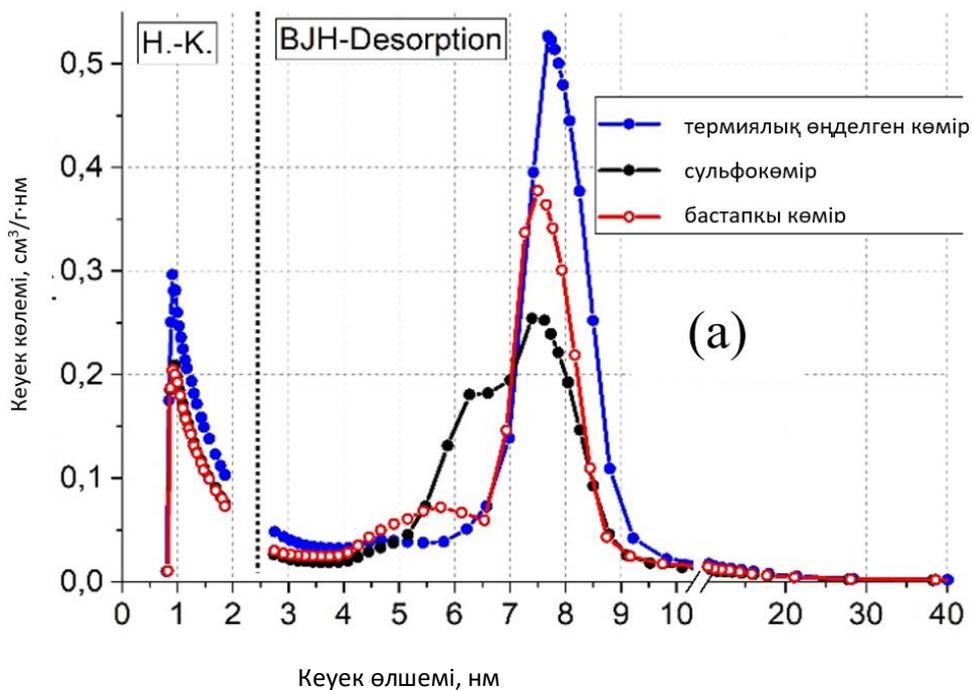
Спектр	C	O	Al	Si	S	Қорытынды
1	77.13	21.70	0.09	0.11	0.97	100.00
2	77.25	21.72	0.06	0.06	0.91	100.00
3	76.40	22.71	0.05	0.05	0.79	100.00
Орташа	76.93	22.04	0.07	0.07	0.89	100.00

Алынған сульфокөмірдің ИҚ спектрлерінде C-S ($582-612\text{ см}^{-1}$) валенттік тербелістерінің, S=O ($1031-1035\text{ см}^{-1}$) симметриялы валенттік тербелістердің және отырғызылған сульфотоптардың S=O ($810-950\text{ см}^{-1}$) асимметриялық валенттік тербелістерінің сипаттамалық сіңіру жолақтары бар.

3.1.2 Сульфокөмір үлгілерінің сорбциялық сипаттамалары

Модификациялаудың түрлі кезеңдерінде сульфокөмірдің үлгілері үшін кеуектің тиісті бөлшектерге бөлінуі және азоттың адсорбция - десорбция изотермасы (11-сурет) 0,65-0,80 салыстырмалы қысым диапазонында H1 типті гистерезис ілгішімен сипатталады, бұл мезокеуекті құрылымды көрсетеді. Гистерезис контурының пішіні кеуектердің цилиндрлік геометриясын көрсетеді

[87]. Үлгілердің текстуралық сипаттамалары (10-кесте) көміртегі бетінің реттелген құрылымына тән 6-дан 9 нм-ге дейінгі тар кеуек өлшемдерінің таралуымен (BJH әдісі) ұсынылған [88]. Сонымен қатар алынған сорбент 171 м²/г меншікті микрокеуек бетімен (t-Plot әдісі) және 0,062 см³/г микрокеуек көлемімен (Horvath-Kawazoe әдісі) сипатталады. Өлшемдері 0,8-2,0 нм болатын микрокеуектердің үлесі модификацияланған көмірлерге де тән.



Сурет 11 – Сульфирлеудің түрлі кезеңдеріндегі зерттелетін көмір үлгілері үшін адсорбция-десорбция изотермалары (а) және кеуектің өлшем бойынша таралуы (б) (Н.-К. - Horvat-Kawazoe әдісі)

Ескерту – Әдебиет негізінде құралған [89]

Кесте 10 – Сульфурлеудің әртүрлі кезеңдеріндегі көмір үлгілерінің текстуралық сипаттамалары

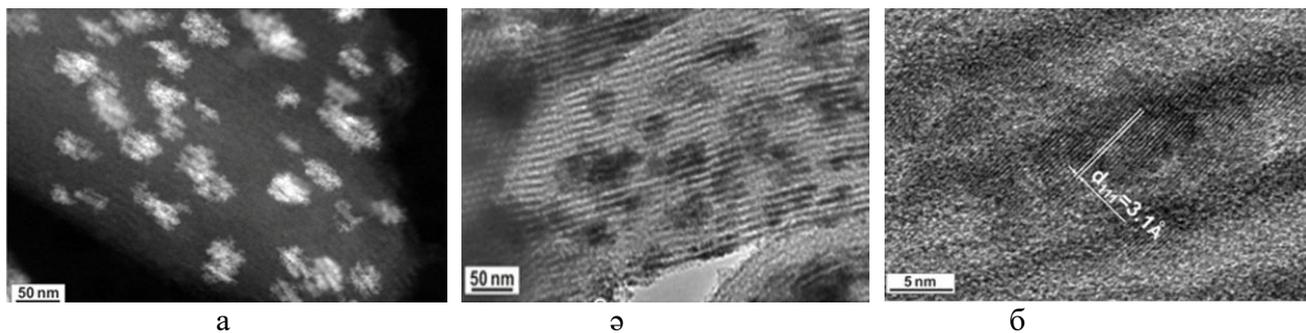
Үлгі	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$D_{\text{пор}}$, нм*	S_{micro} , м ² /г	V_{micro} , см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г**	D_{micro} , нм**
Термиялық өңдеуден өткен көмір	781	1,17	8,1	171	0,065	0,195	0,91
Бастапқы көмір	580	0,87	7,6	123	0,045	0,146	0,95
Сульфокөмір	575	0,88	7,6	105	0,036	0,142	0,92
* – ВЈН әдіс(БЭТ әдісі)							
** – Horvath-Kawazoe әдісі							

Термиялық өңдеуден кейін Шұбаркөл көмірін күкірт қышқылымен модификациялау гистерезис ілмегінің салыстырмалы қысымға қарай аздап ығысуына әкеледі, ал кеуек көлемі 1,17-ден 0,87-0,88 см³/г дейін азаяды. Бастапқы көмір үлгісімен салыстырғанда термиялық өңделген көмір үшін салыстырмалы қысым 0,55-0,68 болған кезде гистерезис ілмегінің пішінінің Н5 түріне ішінара өзгеруі байқалады. Азоттың десорбциялануындағы қиындықтар Қазақстандағы көмір кен орындарына тән табиғи шайырлы қосылыстармен көмір кеуектерінің ішінара бітелуінен туындауы мүмкін [90]. Кеуектердің мөлшеріне қарай таралуынан термиялық өңделген көмірді концентрацияланған күкірт қышқылымен модификациялау кеуекті құрылымның өзгеруіне, атап айтқанда кеуек диаметрі 7-9 нм болатын кеуек көлемінің азаюына әкелетінін көруге болады, ал кеуектердің ішінара ашылуы нәтижесінде күкірт қышқылының табиғи шайырлы қосылыстармен өзара әрекеттесуі нәтижесінде 5-7 нм кіші диаметрлі кеуектер пайда болады. Микрокеуектердің шамалы азаюы сульфотоптардың локализациясымен түсіндіріледі және микрокеуектерді толтырмай мезокеуектерге сульфотоптардың таралуын көрсетеді.

Күкірт қышқылын температурасыз енгізу кеуек көлемінің 7-9 нм азаюына әкеледі, бірақ термиялық өңделген сульфокөмірмен салыстырғанда бұл өзгеріс шамалы. Өлшемдері 4-7 нм болатын аздаған кеуектердің пайда болуы табиғи шайырлы қосылыстардың еруімен көмір кеуектерінің ішіндегі күкірт қышқылының жойылуының нәтижесі болуы мүмкін. Екінші жағынан, шағын мезокеуектердің қосымша мөлшері шайырлы қосылыстар ерігеннен кейін жаңа кеуектердің пайда болуының нәтижесі болуы мүмкін. Жіңішке мезокеуектердің аздаған мөлшері сульфокөмірдің бетінде Me(II) катиондарының біркелкі таралуына мүмкіндік береді.

Алынған сорбенттердің құрылымы және сульфокөмірдің бетіндегі адсорбцияланған Me(II) катиондарының таралуы МЭМ және РФТ әдістерімен зерттелген. Металл катиондарының сорбциясынан кейін күкірт қышқылымен модификацияланған көмір үлгісіне арналған МЭМ суреттері (12-сурет) 30-40 нм жергілікті агломераттары МЭМ (ақ дақтар) элементтік спектрлерінде байқалады және металл катиондарының сорбциясынан кейін МЭМ (қара дақтар) оптикалық фотосуреттерімен сәйкес келеді. Металл катиондарының агломераттары 4-8 нм кристалл тәрізді құрылымды ($d_{111}=0,31\text{нм}$)

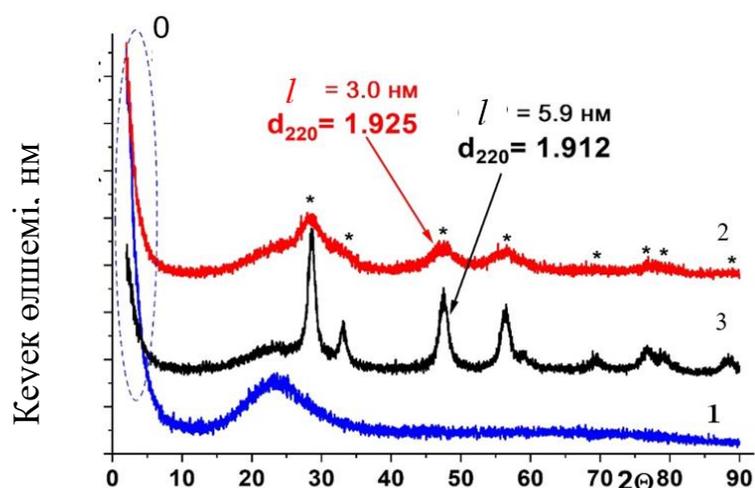
сульфотоптардың локализациясына сәйкес және «пенкалардың өсу» механизмі бойынша адсорбциясын болжайды.



а – сульфотоппен; в – металл катиондарының тұнбасы; б – беттің жалпы көрінісі

Сурет 12 – Модификацияланған көмір бетінің МЭМ суреті

Осылайша, көмір бетін модификациялау үшін күкірт қышқылын қолдану сорбциядан кейін сорбент құрылымында біркелкі бөлінген 3 нм-ден аз ауыр металл катиондарының шағын ассоциацияларының түзілуіне ықпал ететіні МЭМ әдісімен анықталды. Микроскопиялық зерттеулердің нәтижелері РФТ нәтижелеріне сәйкес келеді: сорбциядан кейін сульфокөмірдің бетінде екі типті $Me(II)$ ассоциациялары пайда болды. Ауыр металл $Me(II)$ катиондарының бір бөлігі адсорбцияланған күйде сорбенттің бүкіл құрылымына біркелкі бөлінеді, бұл бір қабатты адсорбция механизміне сәйкес келеді. Сондай-ақ, сульфокөмірдің бетінде 3-9 нм бөлшектер және осындай бөлшектердің агломераттары байқалады. РФТ әдісін қолдану (13-сурет) сорбент бетінде $Me(II)$ катиондарының таралуының екі түрін көрсетті: ~ 1 нм өлшемдері бар бөлшектер, үлгі кеуектерінде біркелкі бөлінген және 4-9 нм ассоциациялардың аз мөлшерінің сыртқы бетінде орналасқан.



1 – бастапқы көмір; 2 – термоөңделмеген күкірт қышқылымен өңделген бастапқы көмір; 3 – сульфокөмір

Сурет 13 – Сорбцияланған металл катиондары қабатының сорбенттерге бөлінуін зерттеу

Сульфокөмірде Me(II) катиондарының таралуының негізгі бөлігі 3 нм-ден төмен орналасқан максимум шамамен 1 нм, 3 нм-ден төмен Me(II) катиондарының орташа мөлшері 1,09 нм құрайды. Өлшемдері 1 нм-ден аз ассоциациялардың нақты саны жоғары болуы мүмкін екенін, бірақ әдістің шектеулеріне байланысты анықталмайтынын ескеру қажет. Катиондық ассоциациялардың «пленкалардың өсу» локализациясының орташа мөлшері (3-тен 9 нм-ге дейін) шамамен 6 нм құрайды [91]. Өлшемдері 2 нм-ден аз Me(II) ұсақ бөлшектері негізінен сульфокөмірдің кеуектерінде таралған.

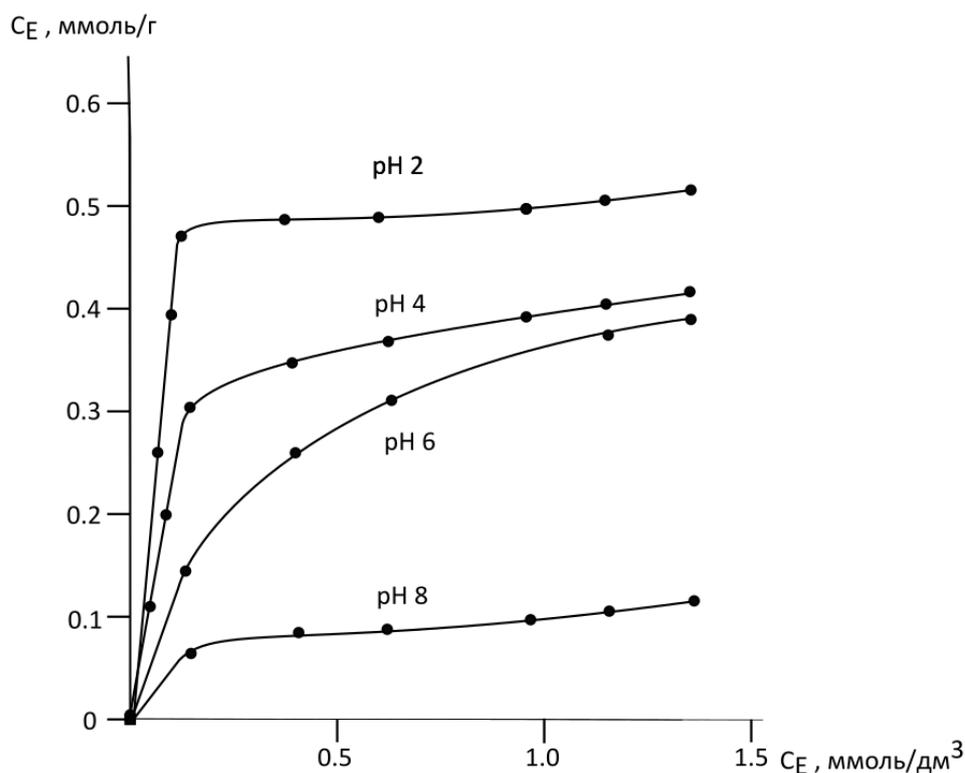
3.1.3 Сульфокөмір бетінің белсенді орталықтарын зерттеу

Қатты дене бетінің қышқыл-негіздік орталықтарын сандық бағалау үшін Гамметтің индикаторлық әдісі қолданылады [92]. Қатты дененің бетінің қышқылдығын анықтау үшін суспензияның рН-ның уақыт бойынша өзгеруі жазылады, алынған мәліметтерден беттік функционалды топтардың pK_a -ны анықтауға болады [93]. Модификацияланған көмірдің меншікті беттік заряды модификатор - затының функционалды топтарының табиғатымен, олардың тығыздығымен және ерітіндінің құрамымен анықталады. Бұл топтар донорлық (қышқыл), протоноакцепторлық (негізгі) немесе амфотерлік қасиеттерді көрсете алады, яғни бұл мән ерітіндінің рН функциясы болып табылады. Бұл жағдайларда тәжірибелік тәуелділіктерді алу үшін гидрозольдар мен суспензияларды қышқылдық-негіздік потенциометриялық титрлеу әдісі қолданылады. Титрлеу белгілі концентрациясы бар ХҮ фондық электролит ерітіндісінің белгілі бір көлеміне және белгілі бір массасы бар дисперсті фазалық бөлшектермен тепе-теңдікке келтірілген осы ерітіндінің бірдей көлеміне белгілі титрлері бар НҮ қышқылы немесе ХОН сілтілі ерітінділерінің әртүрлі көлемін қосу арқылы жүзеге асырылады. рН-сезімтал шыны электродтың көмегімен зерттелетін дисперсияның рН өзгерістері жазылады және фондық электролиттің бастапқы ерітіндісінің титрлеу қисықтарымен салыстырылатын $pH-\Delta V$ (титрлеу қисықтары) тәуелділіктері құрылады. Сәйкесінше дисперсияға және фондық электролиттің бастапқы ерітіндісіне қосылған концентрациялары бар қышқыл немесе сілті көлемдерінің айырмашылығы бойынша олардың бірдей рН мәндеріне қол жеткізу үшін қышқыл мен сілтінің дисперсиясымен жұтылған мөлшерлер анықталады, ал белгілі бір бетімен – берілген рН мәніндегі бөлшектердің бетіндегі H^+ және OH^- иондарының адсорбциясымен анықталады.

Сульфокөмір бетінің қышқылдық-негіздік қасиеттерінің толық сипаттамасы белсенді орталықтардың концентрациясы мен күшін анықтауды, яғни олардың қышқылдар мен негіздерге дифференциациясымен таралуын білдіреді. Беттің қышқыл-негіздік қасиеттерін бағалауға мүмкіндік беретін әдіс индикаторлардың адсорбциясы болып табылады. [92, с. 80-83] жұмысына сәйкес адсорбция нәтижесінде қышқыл-негіз индикаторы адсорбенттің зарядталған бетінде локализацияланады, осыған байланысты ерітіндідегі индикатордың pK_a мәнін қышқыл-негіз орталықтарына тағайындаудан гөрі ионданудың айқын константасын анықтау қажет. Штерн қабатының беттік

потенциалымен байланысты көрінетін иондану константасының анықтамасы берілген жұмыста егжей-тегжейлі сипатталған.

Табиғи және модификацияланған көмірдегі әртүрлі сипаттағы индикаторлардың адсорбция заңдылықтары қарастырылды. Қышқыл қызғылт сары (ҚҚС), қышқыл көк антрахинон (ҚКА) – қышқыл индикаторларының және метилен көк (МК) – негізгі индикатордың адсорбциясы зерттелді. Бастапқы көмірдің бетінде (ҚКА) қышқыл бояғышының айтарлықтай адсорбциясы байқалады, айтарлықтай аз (ҚҚС) және өте аз (ҚҚС-дан 50 есе аз) негізгі бояғыш (МО). Жердің бетінен тебілетін аттас зарядталған катиондар МК және жердегі адсорбцияланатын органикалық аниондар ҚҚС және ҚКА нәтижесінде протондалған негізгі топтардың басымдығына сәйкес келеді. Осылайша, көмірдің бейорганикалық аниондары арқылы күкірт қышқылымен тікелей сульфирлеу жүргізуге болады. Бояғыштардың адсорбциясының мәні ҚҚК адсорбция изотермаларында көрсетілген рН-ға байланысты (14-сурет), рН-ға байланысты ҚҚК және ҚКА бояғыштарының сорбциясының есептелген шекті мәндері ұсынылған (11-кесте).

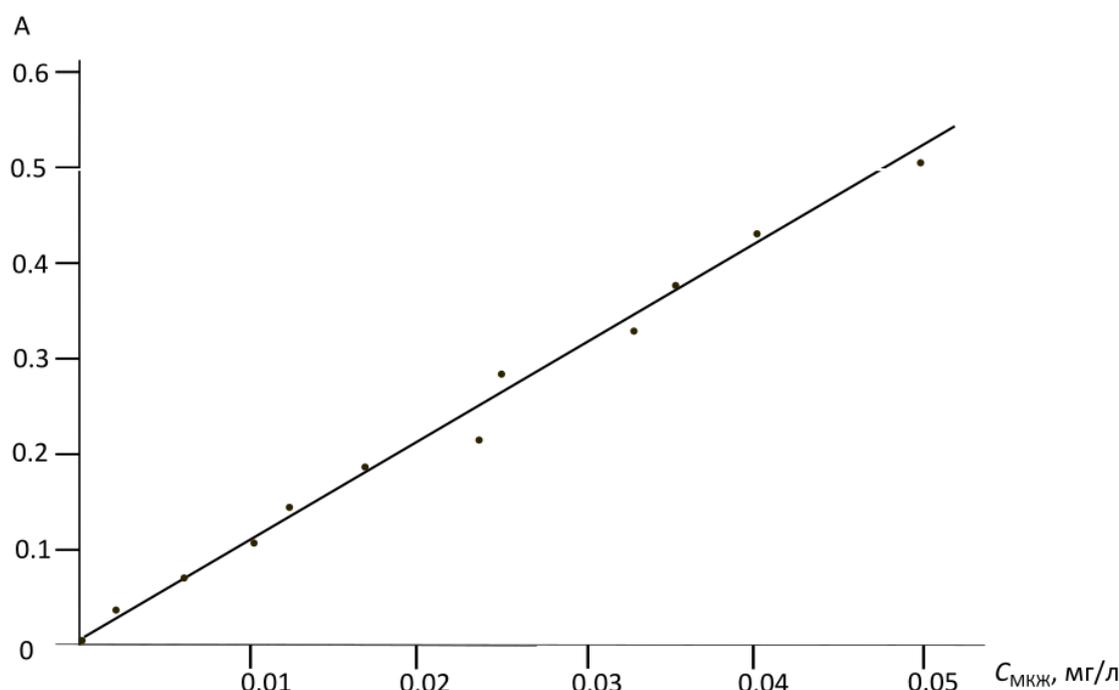


Сурет 14 – рН 2 – 8 интервалында бастапқы көмір бетіндегі ҚҚС адсорбция изотермалары

Кесте 11 – Әр түрлі рН-дағы бояғыштарының ҚҚС және ҚКА моноқабат сыйымдылығы (a_m , мкмоль/м²)

a_m	рН 2	рН 4	рН 6	рН 8	рН 9
a_m , (ҚҚС)	0.95	0.77	0.48	0.35	0.31
a_m , (ҚКА)	2.17	2.09	1.98	2.00	2.04

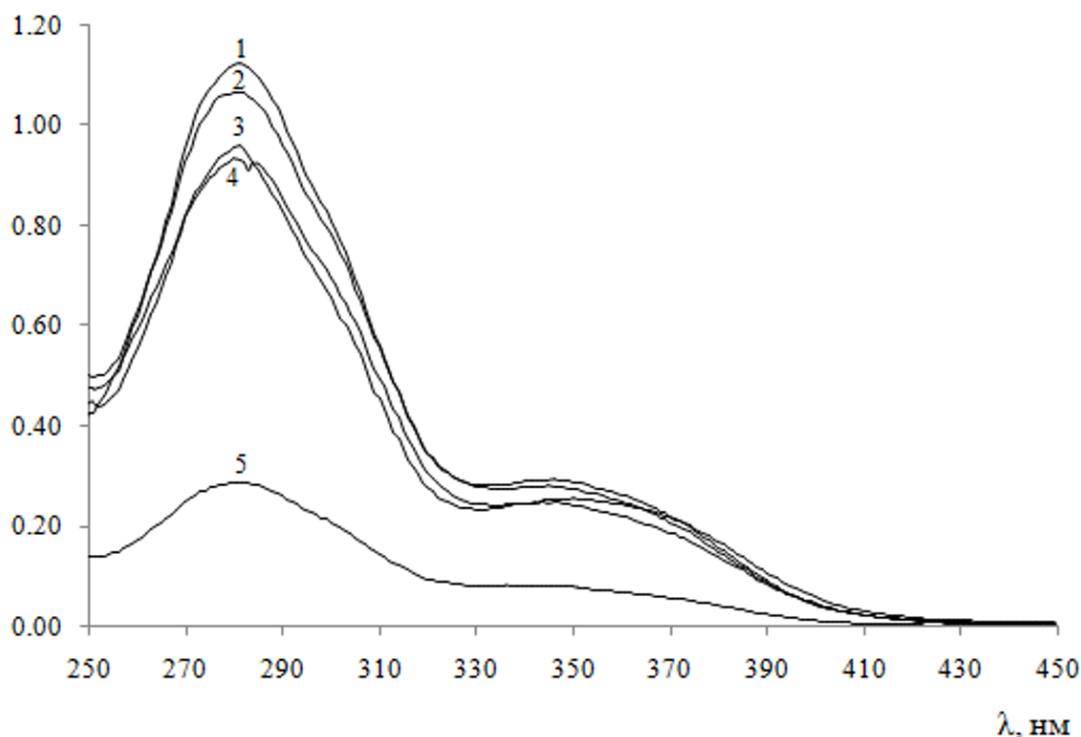
Көмір бетінде сульфотоптардың болуы ҚКС адсорбциясынан едәуір асып түседі және ерітінділердің рН-на тәуелді болмайды. Бұл екі факторға байланысты, жоғары дамыған бетінің болуына байланысты сульфокөмір үлкен сорбциялық қабілеттілікке ие. Сульфотоптың физика-химиялық қасиеттері органикалық және бейорганикалық табиғаттағы катионды қосылыстар үшін жоғары адсорбциялық қасиеттерді анықтайды [94]. Бұл әдістер қолданылатын индикатордың pK_a -на байланысты реакция орталықтарының түрі мен күші бойынша саралануымен Льюис пен Бронстед бойынша жиынтық қышқылдықтың сандық анықтамасын есептеуге мүмкіндік береді. Сорбция процесінің тепе-теңдік концентрациясын анықтау МКҚ үшін белгілі концентрациядағы ерітінділерге негізделген калибрлеу сипаттамаларын пайдалана отырып, спектрофотометриялық әдіспен жүргізілді (15-сурет, 12-кесте). Сорбцияланған МКҚ бар сульфокөмірдің шағылысу жұтылу спектрлері де алынды (16-сурет). Спектрлерден МКҚ бірдей толқын ұзындығы 280 нм кезінде шағылысу максимумы бар екенін көруге болады.



Сурет 15 – Ерітіндінің оптикалық тығыздығының МКҚ концентрациясына тәуелділігі (түзу параметрлері: $R^2 = 1$, $a = 6929$, $b = 0.007$)

Кесте 12 – МКҚ оптикалық тығыздығының концентрацияға тәуелділігі ($V_{жалпы} = 5$ мл; $l = 10$ мм)

C_{MKQ} , моль/л	D_{330}	D_{340}
$7.20 \cdot 10^{-6}$	0.058	0.058
$1.80 \cdot 10^{-5}$	0.121	0.131
$3.60 \cdot 10^{-5}$	0.241	0.255
$5.40 \cdot 10^{-5}$	0.365	0.382
$7.20 \cdot 10^{-5}$	0.488	0.506



1 – $5.00 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2 – $4.50 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3 – $4.00 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 4 – $3.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 5 – бастапқы сульфокөмір

Сурет 16 – Cu(II), Ni(II), Hg(II) катиондарының қосындысын сорбциялаудан кейінгі сульфокөмірдің электронды шағылыстыру спектрлері

K_S МКҚ ерігіштік және тұрақтылық константалары туралы мәліметтер бірінші кезеңдегі металл ионының гидролизінің тепе-теңдігін K_{h1} тепе-теңдік константасымен (гидролиз константасы) ескере отырып есептелді.



мұнда $[MOH]^{n-1} = K_{h1}[M^{n+}]/h$ шамасы, мұндағы $h = 10^{-pH}$, h – сутегі иондарының тепе-теңдік концентрациясы H^+ . Металл ионы бойынша материалдық баланс теңдеуінен $C_M = [M^{n+}] + [MOH]^{n-1} = [M^{n+}] \cdot \omega$, мұндағы $\omega = 1 + K_{h1}/h$, ω – гидролиз функциясы. Металл катионының гидролиз константасын (13-кесте) және сульфокөмір бетінің протонизациясын ескере отырып, ерігіштік өнімінің шамалары сульфокөмір бетінде металл катионымен кешендердің ерігіштігінің есептелген көбейтіндісіне сәйкес келеді [95].

Кесте 13 – Cu(II), Ni(II) және Hg(II) кешендерінің ерігіштік константасы мен есептеу нәтижелері

Катион	pH	f	λ , нм	A	$C_{Me(II)}$, моль/л	$[SO_4^{2-}]$, моль/л	$[Me^{2+}]$, моль/л	$-\lg K_S$	$-\lg \bar{K}_S$
Cu(II)	6.65	1.754	330	0.247	$4.02 \cdot 10^{-5}$	$2.29 \cdot 10^{-5}$	$4.02 \cdot 10^{-5}$	9.23	$9.21 \pm 0,05$
	6.62	1.809		0.243	$3.97 \cdot 10^{-5}$	$2.19 \cdot 10^{-5}$	$3.97 \cdot 10^{-5}$	9.19	
	6.64	1.773		0.244	$4.00 \cdot 10^{-5}$	$2.26 \cdot 10^{-5}$	$4.00 \cdot 10^{-5}$	9.21	
Ni(II)	7.01	1.326	400	0.209	$1.88 \cdot 10^{-4}$	$1.42 \cdot 10^{-4}$	$1.88 \cdot 10^{-4}$	7.65	$7.64 \pm 0,02$
	6.99	1.341		0.208	$1.87 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-4}$	$1.87 \cdot 10^{-4}$	7.64	
	7.05	1.297		0.211	$1.90 \cdot 10^{-4}$	$1.46 \cdot 10^{-5}$	$1.90 \cdot 10^{-4}$	7.63	
Hg(II)	5.81	6.731	330	0.327	$5.38 \cdot 10^{-5}$	$2.40 \cdot 10^{-5}$	$3.59 \cdot 10^{-5}$	24.74	24.68 ± 0.11
	5.88	5.802		0.328	$5.40 \cdot 10^{-5}$	$2.79 \cdot 10^{-5}$	$3.60 \cdot 10^{-5}$	24.54	
	5.87	5.924		0.329	$5.42 \cdot 10^{-5}$	$2.74 \cdot 10^{-5}$	$3.61 \cdot 10^{-5}$	24.56	
	5.82	6.587		0.329	$5.42 \cdot 10^{-5}$	$2.47 \cdot 10^{-5}$	$3.61 \cdot 10^{-5}$	24.70	
	5.83	6.447		0.322	$5.30 \cdot 10^{-5}$	$2.47 \cdot 10^{-5}$	$3.53 \cdot 10^{-5}$	24.72	
	5.78	7.187		0.328	$5.40 \cdot 10^{-5}$	$2.25 \cdot 10^{-5}$	$3.60 \cdot 10^{-5}$	24.82	

Кесте 14 – Метилен көгінің және малахит жасылының түрлі адсорбенттердегі адсорбциясы ($C_{МК}^0 = 5.00 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{МЖ}^0 = 5.00 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $V = 10$ мл, $l_{кюв} = 10$ мм)

Индикатор	Бастапқы адсорбат		Адсорбент	Соңғы адсорбат					a, ммоль/г	Адсорбция, %
	Еріткіш	pH		p[H]	λ , нм	A	C_{Ind} (граф.), моль/л	$[C_{Ind}]$, моль/л		
МК	H ₂ O	4.41	Сульфо көмір	4.96	540	0.439	$8.03 \cdot 10^{-5}$	$2.40 \cdot 10^{-4}$	0.0520	52.0
				5.25		0.498	$8.96 \cdot 10^{-5}$	$6.69 \cdot 10^{-4}$	0.0462	46.2
			Бастапқы көмір	7.00		Ерітіндінің бұлыңғырлануы				
				6.99						
			БК	6.66						
	6.67									
	1M NaCl	4.46	Сульфо көмір	5.35	670	0.240	—	$6.08 \cdot 10^{-5}$	0.0878	87.5
				5.40		0.282	—	$7.72 \cdot 10^{-5}$	0.0846	84.6
			Бастапқы көмір	8.09		—	—	—	—	~100
				7.94		—	—	—	—	~100
БК			7.50	—		—	—	—	~100	
	7.45	—	—	—	—	~100				
МЖ	H ₂ O	5.02	Сульфо көмір	6.65	670	0.114	—	$5.93 \cdot 10^{-6}$	0.0088	88.1
				6.44		0.096	—	$5.23 \cdot 10^{-6}$	0.0090	89.5
			Бастапқы көмір	7.77		Ерітіндінің бұлыңғырлануы				
				7.41						
			БК	7.50		—	—	—	—	~100
	7.45	—		—	—	—	~100			
	1M NaCl	5.97	Сульфо көмір	6.52	670	—	—	—	—	~100
				6.43		—	—	—	—	~100
			Бастапқы көмір	7.90		—	—	—	—	~100
				8.61		—	—	—	—	~100
БК			7.47	—		—	—	—	~100	
	7.57	—	—	—	—	~100				

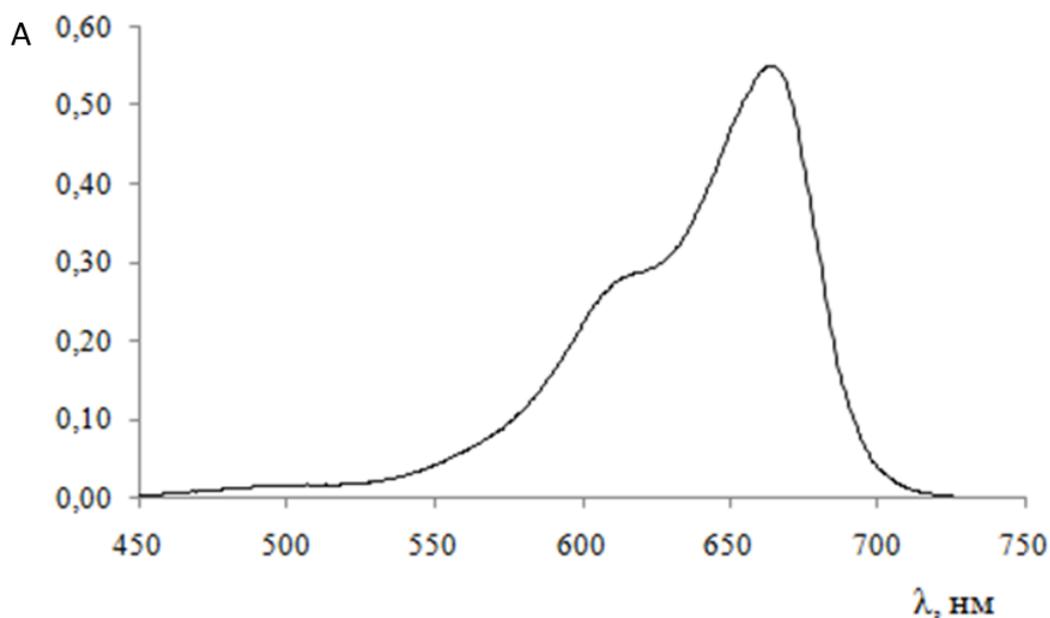
Әр түрлі адсорбенттерде (МСУ, БК) катиондық типтегі – малахитті жасыл және метиленді көк индикаторларды адсорбциялау жүргізілді. Массасы 0,0500 г адсорбент пробиркаларға салып, бастапқы концентрациясы $5.0 \cdot 10^{-5}$ және $5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л болатын 10 мл сулы (немесе 1 молярлық NaCl ерітіндісі) малахит жасылы және метилен көк индикаторлар қосылды. Алынған суспензия 25 сағатқа қойылды (оның ішінде 5 сағат шайқауға кетті). Суспензияда рН өлшенді, фракцияларға бөлінді (центрифугировали) және оптикалық тығыздық өлшенілді (14-кесте). Метилен көк және малахит жасылының оптикалық тығыздығы 5.50-ден 7.00-ге дейінгі аймағында рН-ға тәуелді емес (15, 16-кестелерде), сондықтан тепе-теңдік адсорбатында индикатордың тепе-теңдік концентрациясы малахит жасылының (17-сурет) және метилен көгінің (18-сурет) электронды спектрлері бойынша градуирлеу сызықтарын қолдана отырып анықталды.

Кесте 15 – Индикаторлардың оптикалық тығыздығының рН-ға тәуелділігі ($C_{МК} = 6.82 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{МЖ} = 1.67 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 10$ мм)

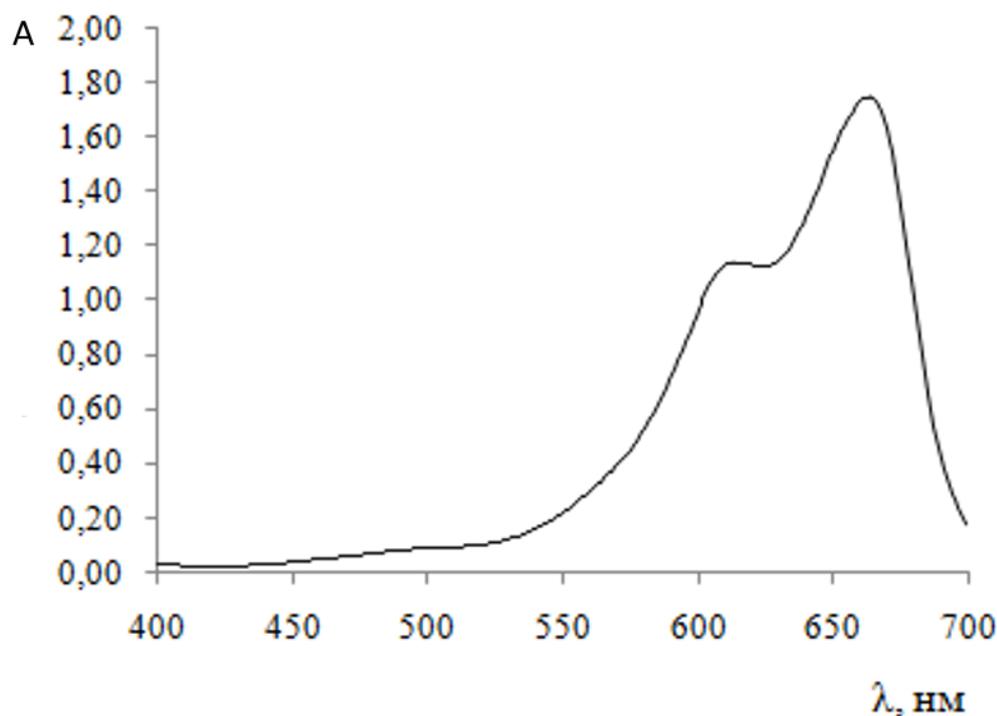
рН		4.50	5.50	6.00	6.50	7.00	7.50
Метиленді көгілдір	D_{540}	0.351	0.351	0.350	0.352	0.353	0.350
Малахитті жасыл	D_{670}	0.368	0.365	0.366	0.367	0.368	0.365

Кесте 16 – Сульфокөмір бетіндегі индикаторлардың адсорбциялану мәндері мен есептеу нәтижелері ($V_{Ind} = 10$ мл; $m = 0.05$ г; $l = 10$ мм)

Индикатор	$\lambda_{эф}$, нм	Бастапқы ерітінді Ind			Өзара әрекеттесуден кейінгі Ind ерітіндісі				«Бос» тәжірибе – 2			a , ммоль/г	$q_{ш}$, ммоль/г (III әдіс)
		C_{Ind} , моль/л	D_0	pH_0	$pH_{сусп}$	$pH_{ш/ф}$ (pH_1)	ΔpH	D_1	D_3	pH_3			
о-Нитроанилин	400	$7.24 \cdot 10^{-5}$	0.331	5.69	5.80	5.98	-0.18	0.291	0.322	5.73	0.00058	0.00161	
Кристалды күлгін	365	$1.00 \cdot 10^{-5}$	0.271	4.87	6.50	6.56	-0.06	0.127	0.301	5.00	0.00990	0.00940	
Метилоранж	375	$1.00 \cdot 10^{-4}$	0.772	6.19	6.32	6.50	-0.18	0.122	0.729	6.43	0.01700	0.01687	
Бромфенолды көк	240	$5.22 \cdot 10^{-5}$	0.706	5.65	6.76	6.92	-0.18	0.062	0.686	6.25	0.00935	0.00948	
Метиленді көгілдір	550	$1.00 \cdot 10^{-4}$	0.713	5.83	6.13	6.41	-0.28	0.068	0.724	6.46	0.01677	0.0181	
Хризоидин	390	$8.04 \cdot 10^{-5}$	0.665	5.73	5.47	5.64	-0.17	0.152	0.648	4.94	0.01367	0.01243	
Ніл көгі	350	$1.00 \cdot 10^{-4}$	0.604	3.56	4.66	4.86	-0.20	0.114	0.618	3.51	0.01560	0.01683	
Малахитті жасыл	220	$7.00 \cdot 10^{-5}$	0.589	6.18	6.08	6.31	-0.23	0.279	0.584	6.84	0.00805	0.00738	
Индигокармин	232	$6.00 \cdot 10^{-5}$	0.757	6.00	7.07	7.19	-0.12	0.418	0.716	5.73	0.0058	0.00553	



Сурет 17 – Малахитті жасылдың сіңіру спектрі ($C_{МЖ} = 7.40 \cdot 10^{-6}$ моль/л, рН 5.47)

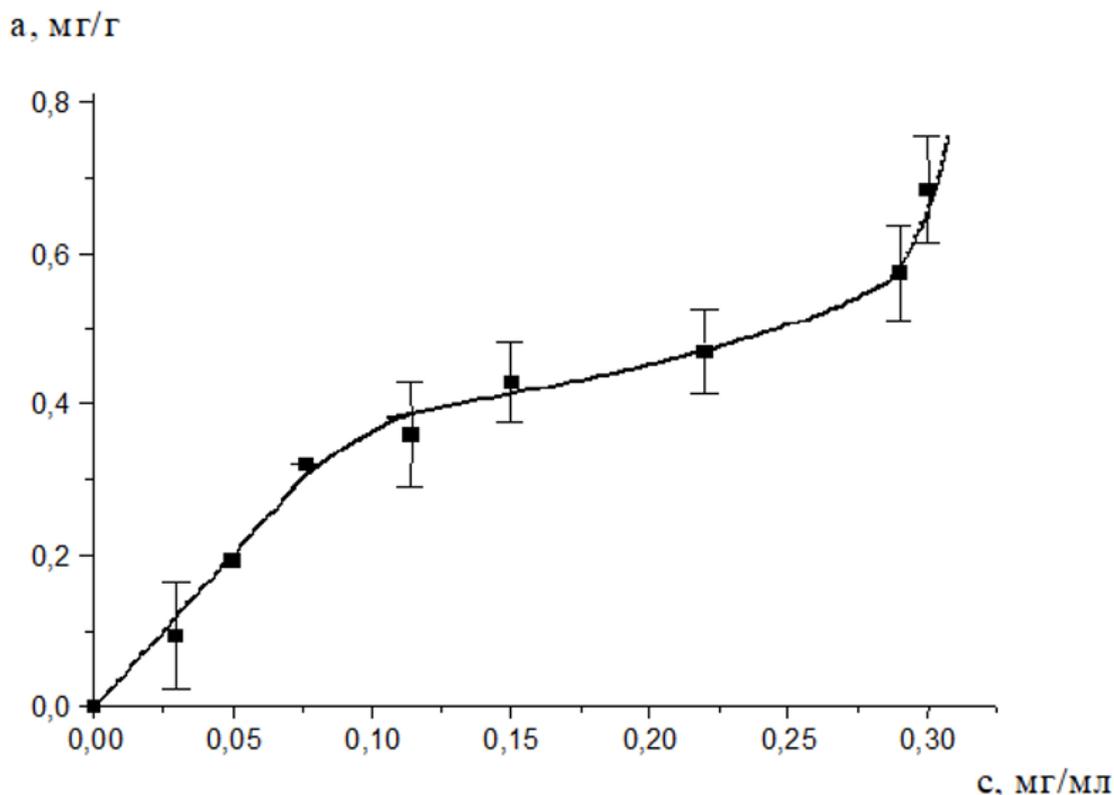


Сурет 18 – Метилен көгілдірінің сіңіру спектрі ($C_{МК} = 4.00 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН 6.32)

3.2 Модификацияланған сульфокөмірмен металл Me(II) катиондарының сорбциясы

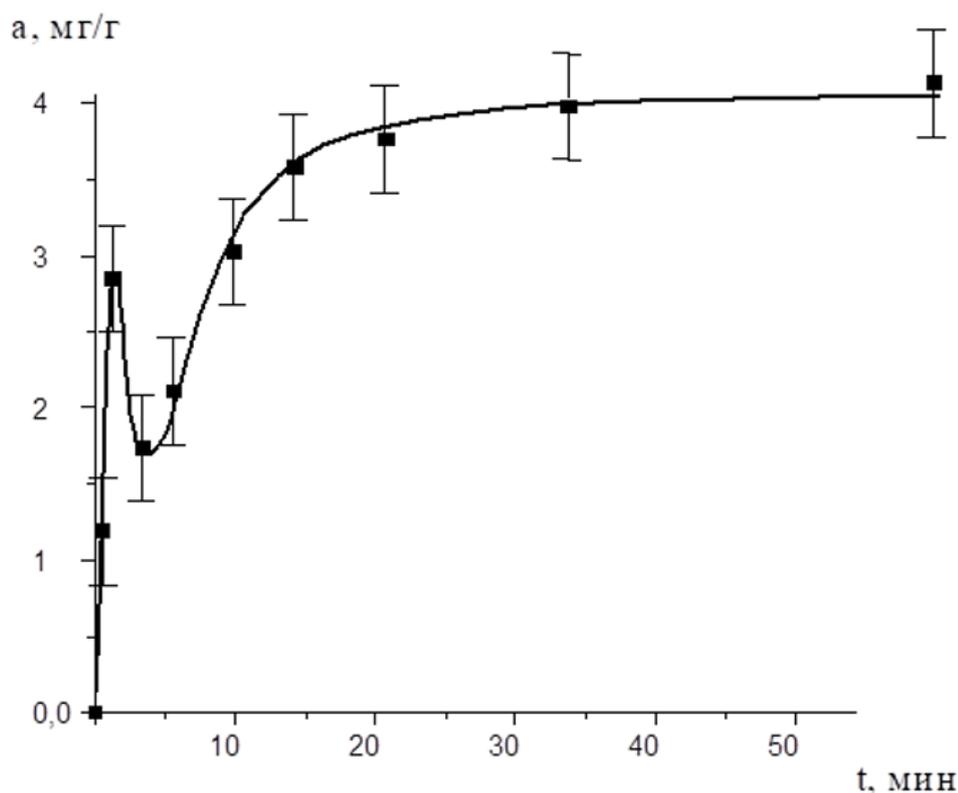
Бастапқы және модификацияланған көмірдегі МКҚ сорбциясын зерттеу үшін хромогендік органикалық лигандтар ретінде катион ерітіндісіне 1 мл 0.002% органикалық хромогендік ПАН реагенті қосылды, ол барлық аталған Me(II) катиондарымен боялған кешендер түзеді. ПАН бұрыннан ауыр металл

иондары үшін сезімтал колориметриялық реагент ретінде танылып, онда тиол тобының болуына байланысты тұрақты түсті кешендер түзеді [96].



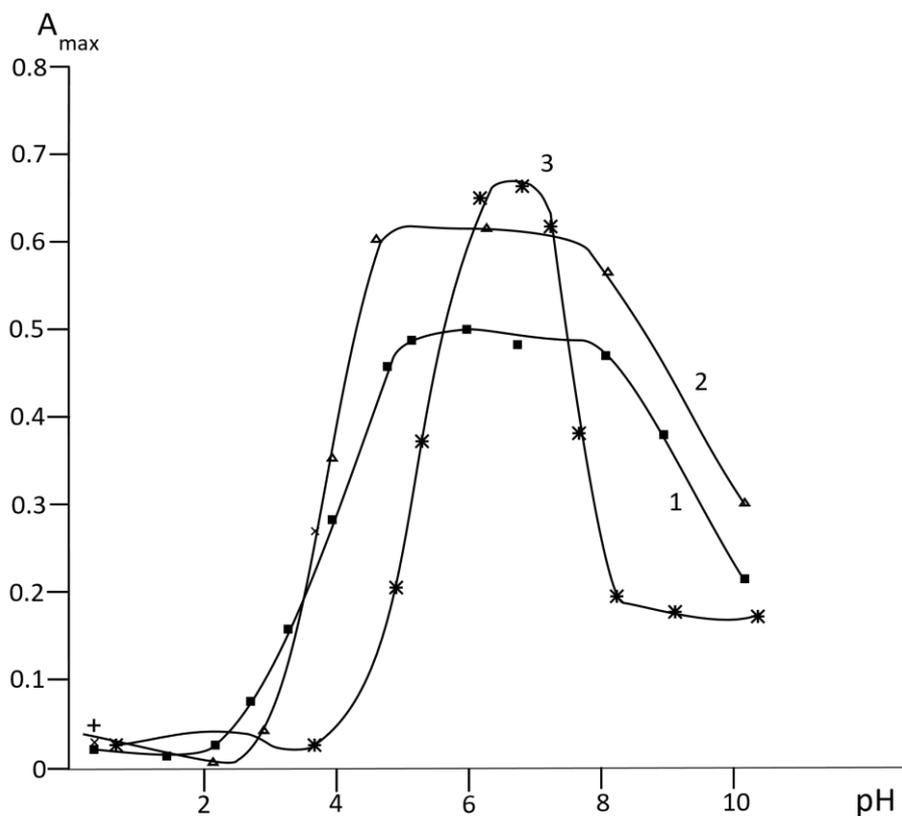
Сурет 19 – Сульфотоптардың көмір бетіне көшу изотермасы
($m_{\text{тм}}=0,6$ г, $V=30$ мл)

19-сурет, көмір мен күкірт қышқылының өзара әрекеттесу сипатын алу мақсатында изотерма және көмірдің сульфурлену реакциясының кинетикалық қисығы (20-сурет) алынды [97]. Сулы ерітіндідегі сульфотоптың сорбция изотермасы екі көтеріңкі бөлігі және олардың арасында байланысы бар бөліктен тұрады. Изотермадағы өсудің бірінші бөлігі сульфотоптың иондық координациясына, ал екінші бөлігі –көмірдің беттік және сульфотоптың арасындағы коваленттік байланыстың түзілуіне сәйкес келеді [98]. Сульфотоптың кинетикалық қисығынан құрылымдық өзгерістердің алғашқы минуттарда болатынын көруге болады, бұл осы аймақтағы өзгерістерден дәлелденеді. Бұл сорбентке реагенттің қосылуы және жана құрылымның пайда болуымен байланысты [99]. Сульфотоппен модификациялаудан кейін бастапқы көмір үлгілерінің сорбциялық қабілеті жақсарады.



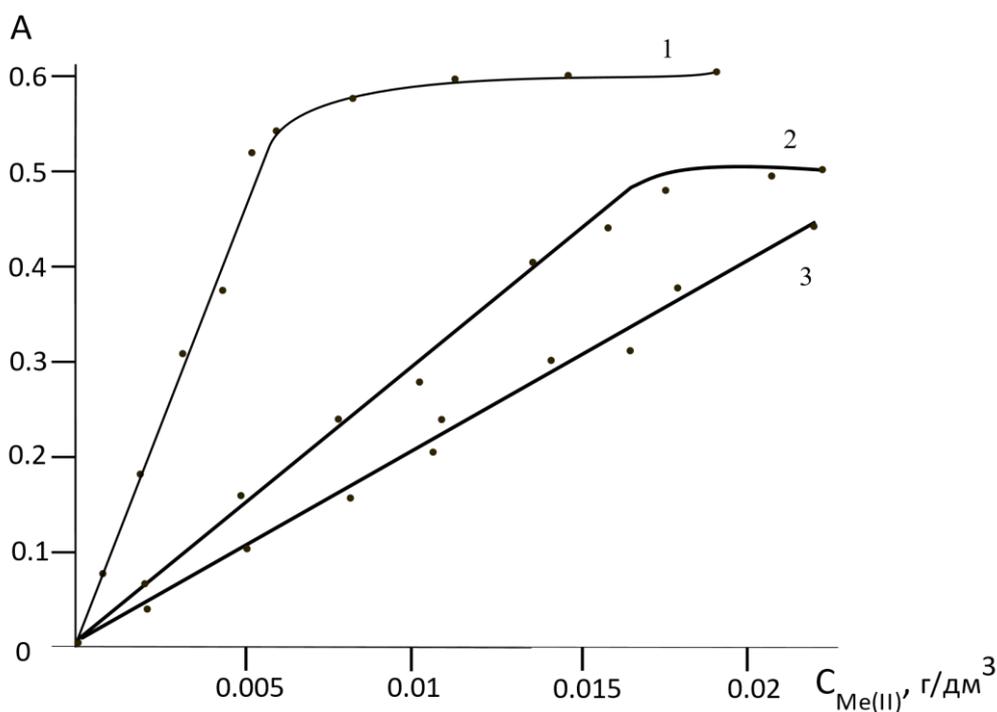
Сурет 20 – Бетте сульфотоптың коваленттік байланыстарының түзілу кинетикалық қисығы

Тазартылған судағы қалдық МКҚ анықтау үшін оңтайлы жағдайларды орнату үшін аналитикалық сигналдың ерітіндінің рН және жанасу уақытына тәуелділігі зерттелді. Құрамында ПАН бар ерітіндінің оптикалық тығыздығының Cu(II) , Ni(II) , Hg(II) катиондарының сулы ерітіндісінің рН-ға тәуелділігі барлық катиондарға ортақ рН диапазонын оқшаулау мүмкіндігін көрсетеді, онда сорбция мүмкіндігінше тиімді өтеді (21-сурет). Металл катиондарының концентрацияға тәуелді болуына байланысты оптикалық тығыздықтың өзгеруін белгілеуге мүмкіндік беретін ерітіндінің түсі өзгеріп нәтижесінде күлгін кешен түзіледі (**Error! Reference source not found.**-сурет).



1 - Cu (II); 2 - Ni (II); 3 - Hg (II) (әрбір металл катионының концентрациясы = 20 мг/дм³, V = 50 мл, t = 10 мин)

Сурет 21 – ПАН қоспасы бар металл катиондарының ерітіндісін сіңіру рН-ға тәуелділігі



1 – Cu(II); 2 – Ni(II); 3 - Hg(II) катиондарын анықтауға арналған градуирлеу графигі

Сурет 22 – Сулы ерітіндідегі

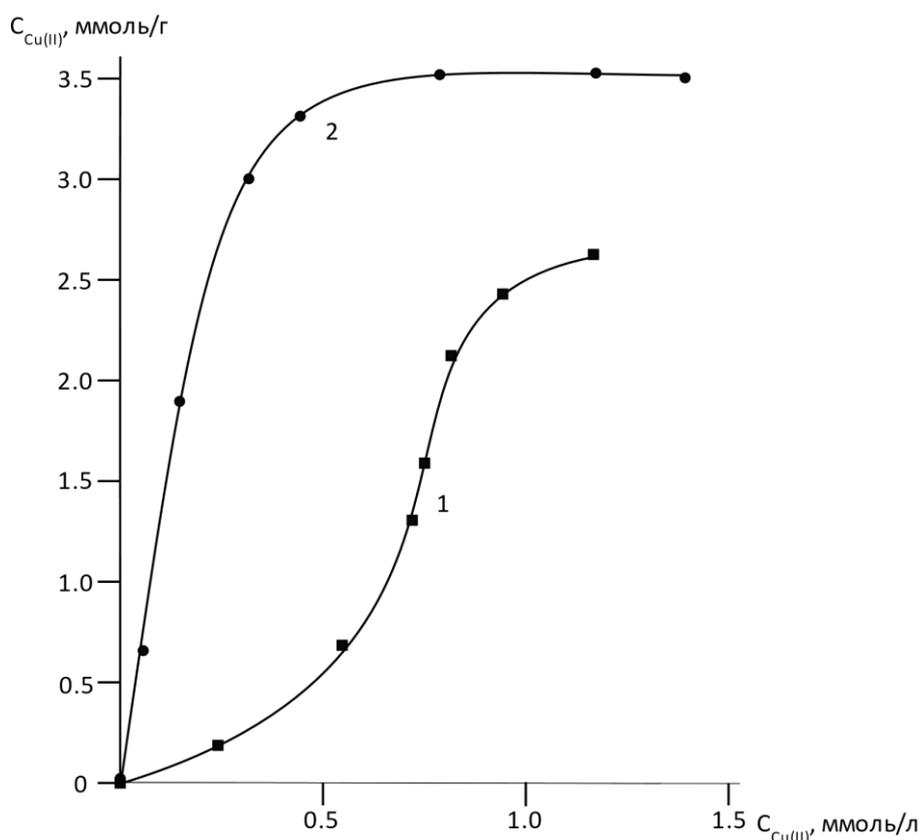
Бастапқы көмірде және сульфокөмірде сулы ерітіндідегі жеке катиондарды сорбциялау зерттеулерінің нәтижесінде зерттелетін сорбенттердің сорбциялық қабілетін негізгі бағалайтын сорбция изотермасы алынды, 3.2.1, 3.2.3-бөлімдерінде суды тазартудың сорбциялық және термодинамикалық сипаттамалары келтірілген.

3.2.1 Мыс сорбциясы

Бастапқы көмір мен сульфокөмірдің сорбциялық изотермалары (23-сурет) Лангмюр теңдеуіне бағынады [100]:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \left(\frac{1}{a_m K} \right) \cdot \frac{1}{C_s} \quad (27)$$

мұнда a_m – сорбенттің максималды сорбциялық сыйымдылығы, моль/г;
 a – адсорбцияланған заттың мөлшері, моль/г;
 K – сорбциялық тепе-теңдік константасы;
 C_s – ерітіндідегі мыстың тепе-теңдік концентрациясы, моль/л.



Сурет 23 – Бастапқы көмірдің (1) және сульфокөмірдің (2) сорбциялық изотермалары

Жалпы алғанда сульфокөмірдің $Cu(II)$ сыйымдылығы бастапқы көмірге қарағанда әлдеқайда жоғары, адсорбцияланған $Cu(II)$ катионының мөлшері бастапқы ерітіндінің концентрациясымен артады. Сульфокөмірдің сорбциялық

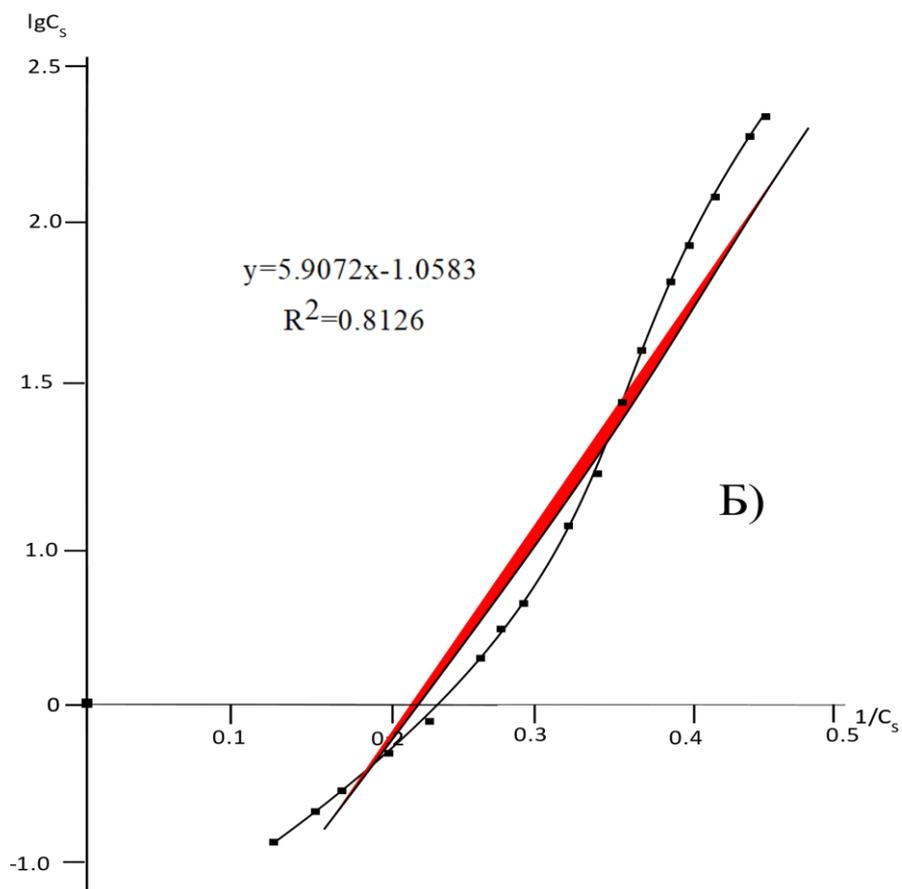
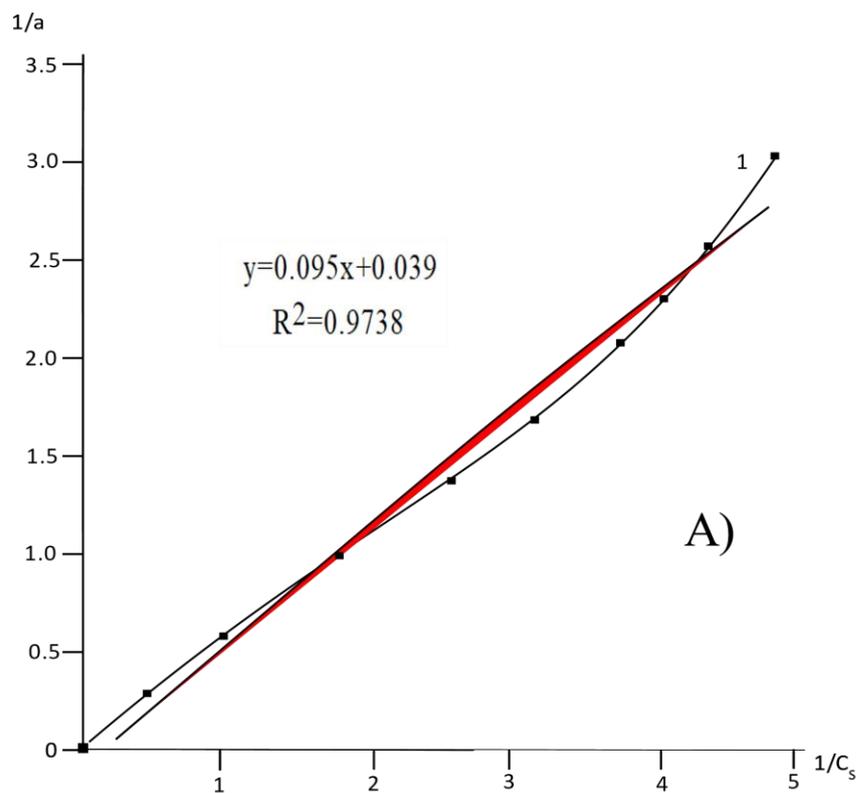
изотермасының L-пішінді, ол беттегі жалпы адсорбция жылуының тұрақтылығымен және еріткішпен бәсекелестіктің болмауымен сипатталады.

Бастапқы көмірдің сорбциялық изотермасы S-тәрізді, оның жоғарғы бөлігі иілген. Яғни зерттеулерде байқағанымыздай S тәрізді изотермалары бар сорбенттер химиялық өзара әрекеттесу болмаған кезде сорбция үшін тек дисперсиялық күштер арқылы ең қолайлы бетті құрайды, бұл біздің жағдайда расталады [101]. Эксперименттік мәліметтерге сүйене отырып, сульфокөмірмен және бастапқы көміртекті сорбентпен Cu(II) сорбциясындағы сызықтық Ленгмюр және Фрейндлих изотермаларының параметрлері есептелген (17-кесте).

Кесте 17 – Сульфокөмірмен Cu(II) сорбция сызықтандыру изотермасының нәтижелеріне негізделген тәжірибелік деректер

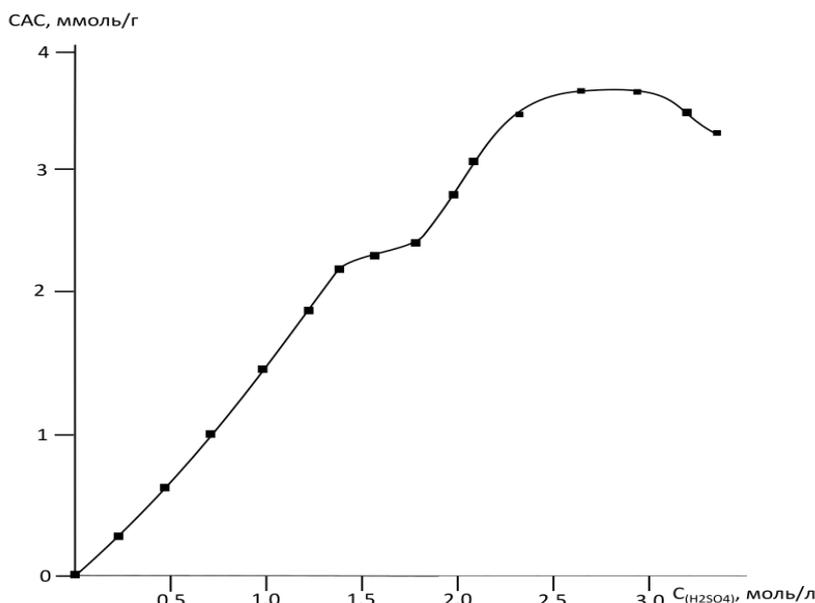
C, ммоль/л	C _s , ммоль/л	a, ммоль/г	Ленгмюр теңдеуі	
			1/ C _p	1/a
0.05	0.01505	0.61248	66.405	1.6326
0.1	0.04098	1.18496	24.4003	0.8439
0.25	0.22200	2.07583	4.5044	0.4817
0.5	0.46672	4.90306	2.1425	0.2039
0.75	1.03300	7.54824	0.9680	0.1324
1	1.50009	8.01641	0.6666	0.1247
C, ммоль/л	C _s , ммоль/л	a, ммоль/г	Фрейндлих теңдеуі	
			lgC _p	lg a
0.05	0.91257	0.16372	1.09579	6.10765
0.1	1.73764	0.33663	0.57549	2.97060
0.25	2.76970	0.80198	0.36104	1.24690
0.5	3.65879	3.30703	0.27331	0.30238
0.75	4.36609	5.88169	0.22903	0.17001
1	5.77745	5.87772	0.17308	0.17013

Сорбциялық шаманың сызықтық тәуелділігі екі теңдеу бойынша тепе-теңдік концентрацияларының барлық диапазонында алынды, алайда сульфокөмір үшін сорбциялық әрекеттесудің химиялық құрамдас бөлігінің болуына байланысты Ленгмюр әдісі бойынша сызықтандыру қолайлырақ (24-сурет).

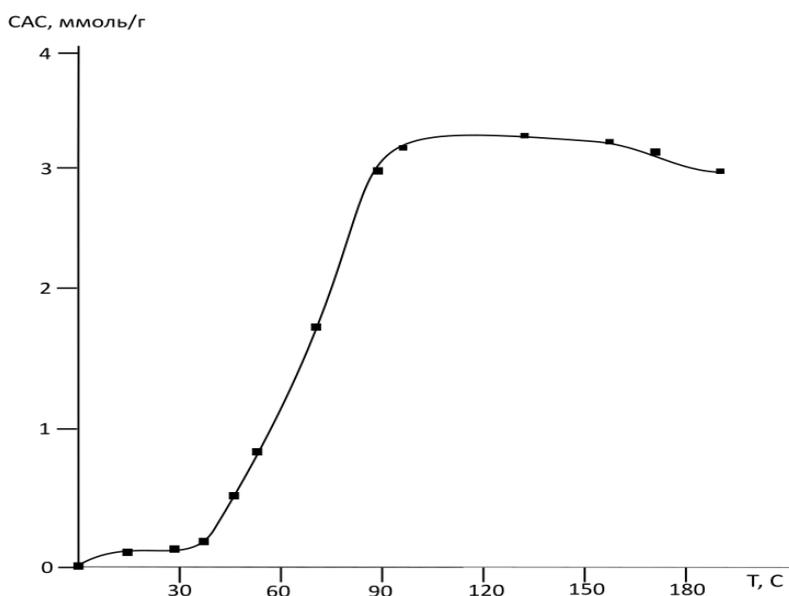


Сурет 24 – Сульфокөмірмен Cu(II) катионының сорбциясының Ленгмюр (а) және Френдlich (б) изотермалары

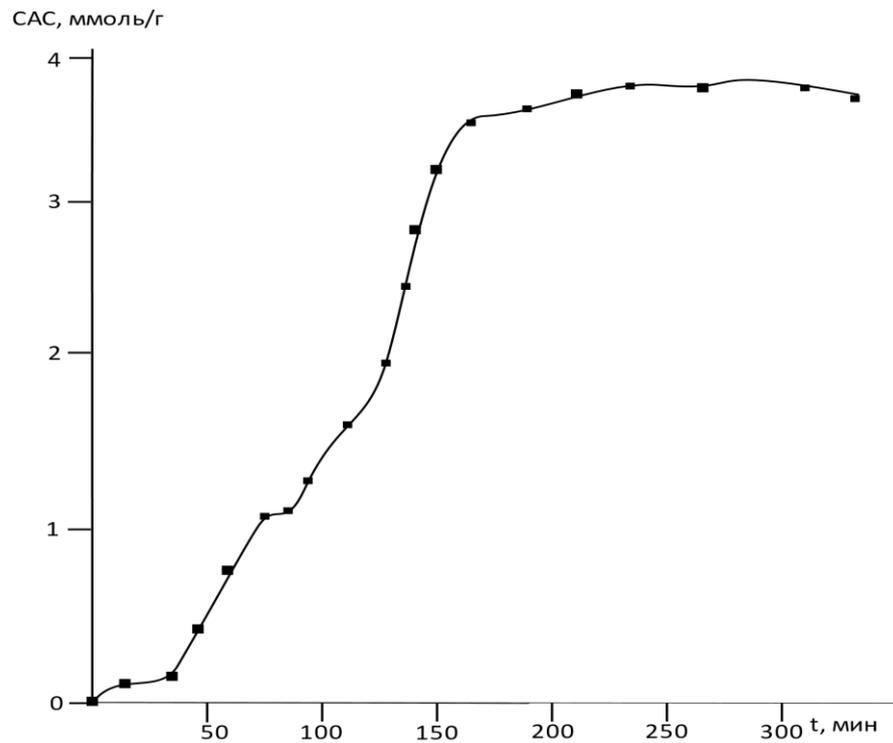
Статикалық алмасу сиымдылығы мына [102] әдіс бойынша есептелді. Модификациялауға қолданылған H_2SO_4 концентрациясына байланысты САС өседі. Қышқылдың концентрациясын 2,5 моль көтергенде САС алдағы өсуіне әсер етпейді (25-сурет). Температураны 120 °С (26-сурет), көтергенде САС максималды болады, егер температураны көтерсек оның мәні төмендейді. Синтез кезінде қыздыру уақыты 240 минутқа дейін жетеді (27-сурет). Максималды сорбциялық қабілеті 240 мин ішінде 4 ммоль/г (28-сурет). Айта кету керек, жоғары сорбциялық кинетика, яғни судан улы катиондарды тез сорбциялау қабілеті сульфирлеуден кейін сақталады (29-сурет).



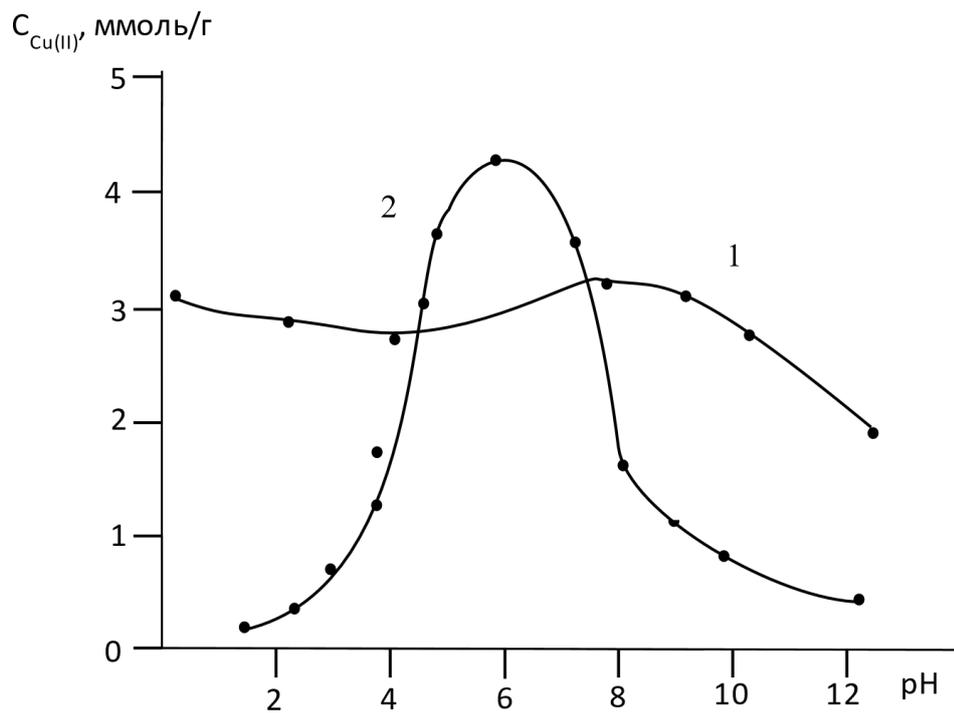
Сурет 25 – Сульфокөмірдің САС сульфирлеуші агентінің концентрациясына тәуелділігі



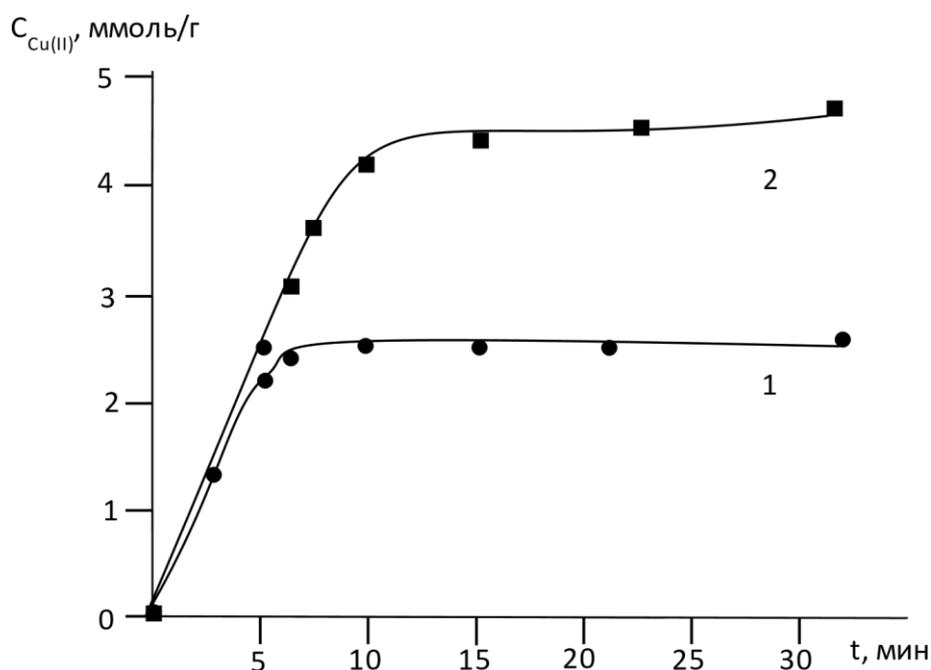
Сурет 26 – Сульфокөмір САС термомодификациялау температурасына тәуелділігі



Сурет 27 – Сульфокөмір САС сульфирлеу уақытына тәуелділігі



Сурет 28 – Бастапқы (1) және сульфокөмірдің (2) Cu (II) катионын рН қатынасындағы сорбциялық кинетикасы

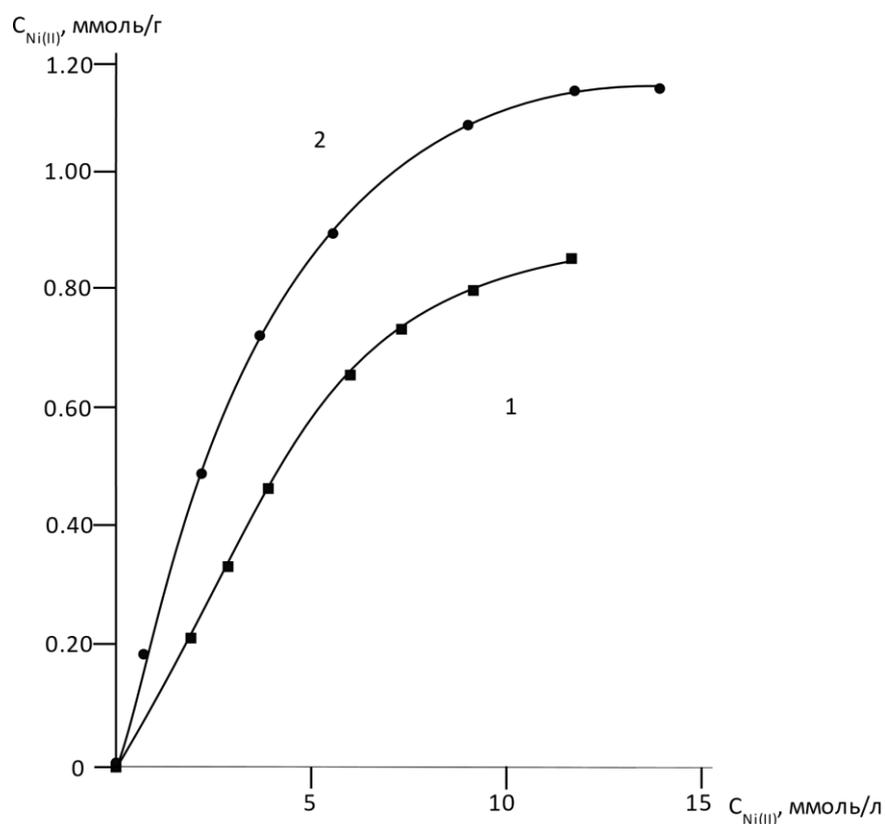


Сурет 29 – Бастапқы (1) және сульфокөмірдің (2) Cu(II) катионын $t_{\text{мин}}$ қатынасындағы сорбциялық кинетикасы

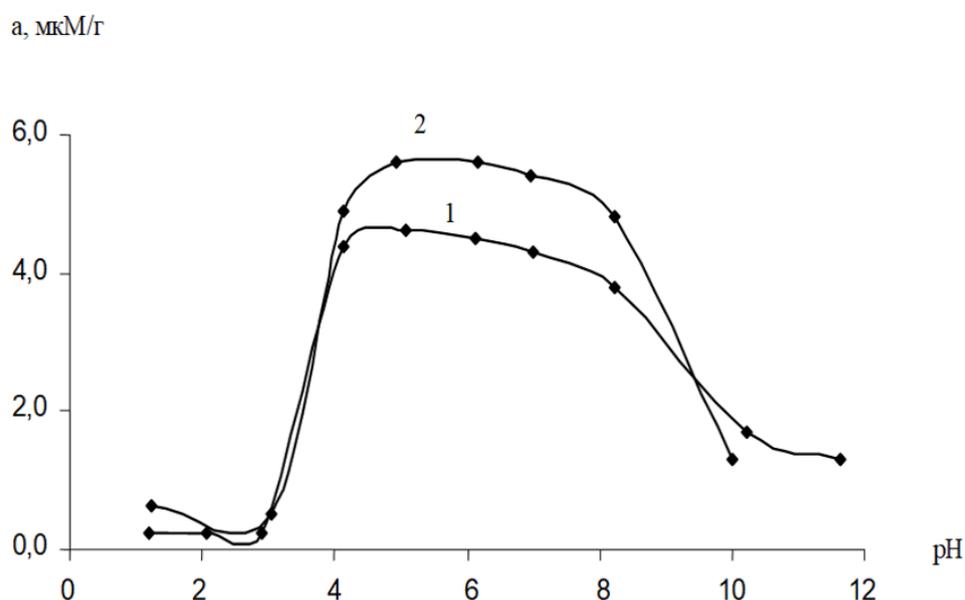
Осылайша, алынған сульфокөмір, бұл орташа қышқыл катион сорбенттерінің, құрамында ауыр металл катионы бар барлық табиғи және техникалық суларда рН 4-10 диапазонында тиімді жұмыс жасайды. Зерттеу барысында сульфокөмірдің Cu(II) ең жоғары сорбциялық сыйымдылығы 0,23 мг/г, ал бастапқы көмірдің бейтарап ортада сорбциялық сыйымдылығы 0,02 мг/г құрайды. Модификация сульфокөмірдің ауыр метал катиондарының сорбциялық сыйымдылығын 11 есе жоғарылатады.

3.2.2 Никель сорбциясы

Ni(II) сорбциясының оңтайлы шарттарын белгілеу мақсатында сорбциялық сыйымдылықтың сулы ерітіндінің рН-на тәуелділігі зерттелді (30-сурет). Сорбентте теріс зарядталған сульфотоппен никель катионының ассоциатының түзілуі рН 3,5-8 аралығында, ал максималды мән рН 4,5-6,5 аралығында байқалады. Сорбцияланған металл катионының мөлшерінің ерітіндінің рН-на тәуелділігін (31-сурет) және оны мыс катиондарына тәуелділікпен салыстыра отырып, металдың максималды сорбциялану аймағы ең жоғары сорбциялық қабілеттілік аймағымен сәйкес келетінін атап өтуге болады, сонымен қатар әрекеттесудің электростатикалық механизмі бойынша сульфотобының оттегі ассоциациясы арқылы ерітіндіден металл катионының алынуын көруге болады.



Сурет 30 – Бастапқы (1) және сульфокөмірдегі (2) Ni(II) катиондарының сорбциялық изотермасы



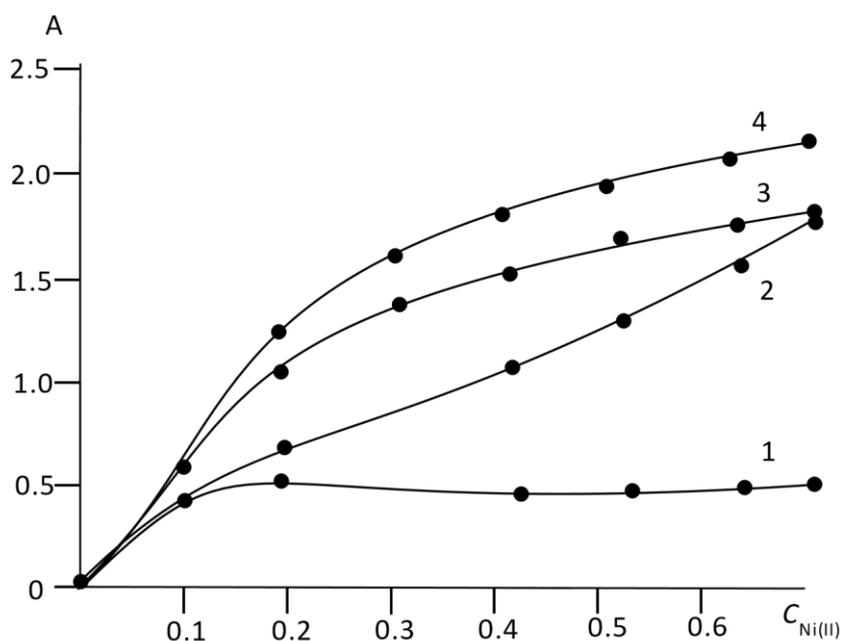
Сурет 31 – Бастапқы (1) және сульфокөмірде (2) ($C_{Ni(II)}=0,5$ мг/л, $V=50$ мл, $t=120$ мин) сорбцияланған Ni(II) ионының санына рН әсері

Айта кетсек, оңтайлы жағдайда бастапқы және модификацияланған сульфокөмірмен Ni(II) сорбциясының рН диапазоны іс жүзінде бірдей. Бұл Ni(II) катионының бастапқы көмірдің біртекті бетімен және

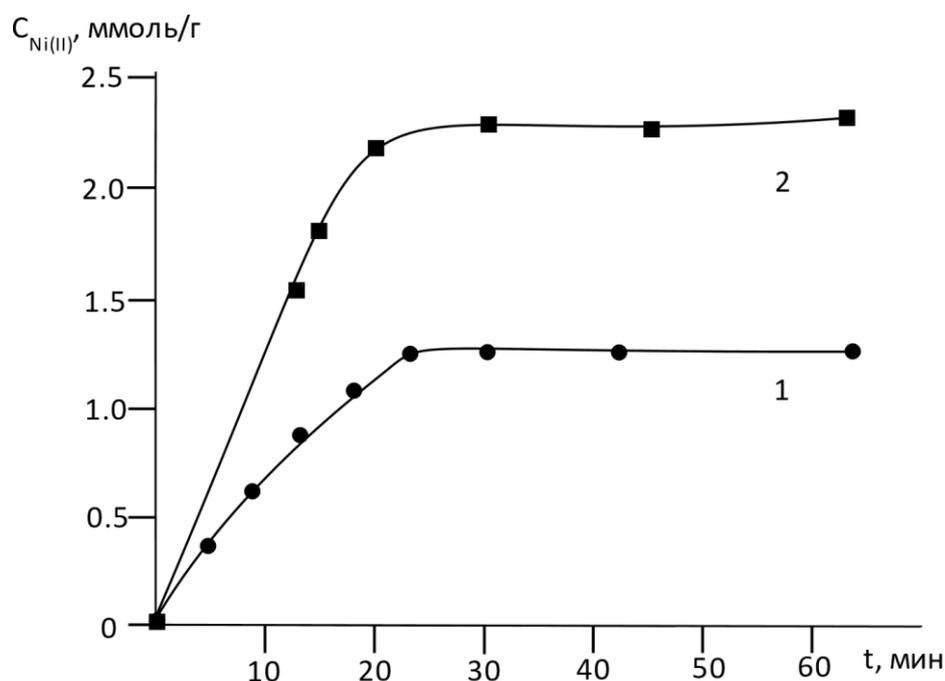
модификацияланған сорбенттің сульфаттық топтарымен де сорбцияланатын аз еритін гидроксокешендерін түзу ерекшелігіне байланысты болса керек.

Сульфондалған сорбенттің бетінде катиондардың тиімді жиналуы үшін құрамы 1:1 болатын тұрақты комплекстер түзу керек. Сондай-ақ сорбенттегі адсорбцияланған ассоциаттарын функционалды топтар мен олардың арасындағы оптималды молекулааралық қашықтықты алуға мүмкіндік беретіндей етіп бекіту қажет. Реагент ретінде күкірт қышқылын қолдану, біздің ойымызша, функционалды топтардың оңтайлы геометриясы бар сорбент алуға мүмкіндік берді.

Оңтайлы әрекеттесу уақытын орнату үшін сорбциялық қабілеттің жанасу ұзақтығына тәуелділігі де зерттелді (32-сурет). Сульфокөмірдің Ni(II) катиондарымен әрекеттесу кинетикасы (33-сурет) Ni(II) 0,5 және 1,0 мг/л концентрациясында тұрақты аналитикалық сигналға сәйкесінше 40 және 20 минутта жететінін көрсетеді. Сорбенттің ерітіндімен жанасу ұзақтығы оптикалық тығыздыққа әсер етеді және сорбциялық қабілеттің ерітіндідегі Ni(II) концентрациясына тәуелділігінің сызықтық интервалын анықтайды. Калибрлеу қисығын құру үшін модификацияланған сорбенттің Ni(II) ерітіндісімен оңтайлы жанасу уақыты 20 мин.



Сурет 32 – Жанасу уақытына 15 (1), 30 (2), 45 (3) және 60 (4) мин ($V=50$ мл, рН 7) байланысты сульфокөмірдегі сорбциядан кейінгі Ni(II) қалдық концентрациясы



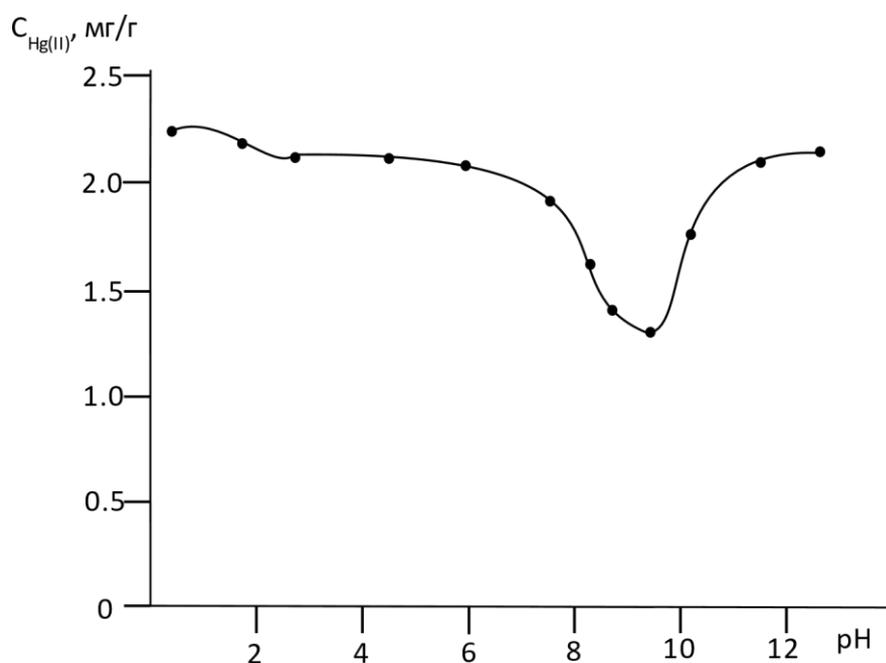
Сурет 33 – Бастапқы (1) және сульфокөмірдің (2) Ni(II) ерітінділерімен (V=50мл, рН 5) сорбциялық кинетикасы

Сульфокөмірді қолдану арқылы Ni(II) суды тазартудың оңтайлы жағдайында жалпы фондық органикалық компоненттер мен аниондардың кедергі келтіру әсері зерттелді. Зерттеу барысында Ni(II) сорбциясына 100 есе органикалық гумин қышқылының мөлшері, лайлы негіздердің және механикалық қоспалардың сонымен қатар аниондардың Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻, PO₄³⁻ салыстырмалы концентрациясы кедергі келтірмейді.

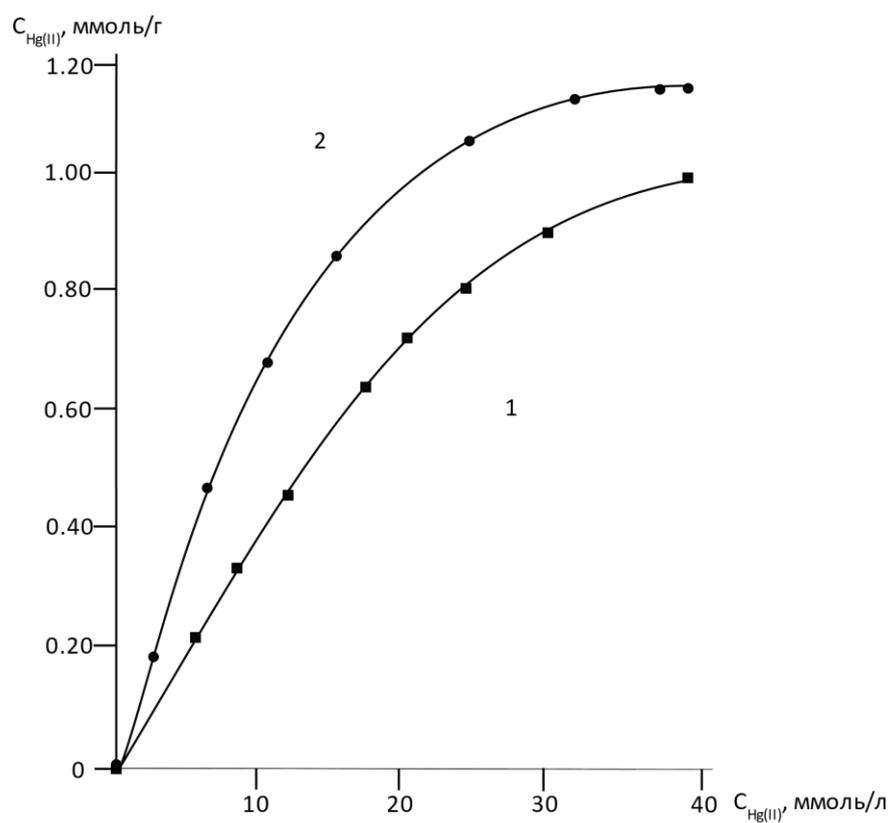
3.2.3 Сынап сорбциясы

Сульфокөмірді пайдаланып суды Hg(II) катионынан тазартудың оңтайлы шарттарын құру мақсатында сорбциялық қабілетінің сулы ерітіндінің рН қа тәуелділігі зерттелді. Зерттеулерде көрсетілгендей, рН 2-8 және 9-11екі көрсеткіште судан Hg(II) сорбциясы сонымен қатар сорбенттің бетінде нашар еритін ассоциаттардың түзілетіндігі анықталды, ал рН 6-7 мәндерінде максималды мән байқалады (**Error! Reference source not found.**-сурет). Екі аралықтың болуы бұл сынаптың қышқыл ортада катион түрінде және сілтілік ортада кешенді қосылыс ретінде болатын ерекше қабілетіне байланысты. рН 8-9 диапазонындағы минимум сорбциясы сынап катионының аз еритін гидроксокешен түрінде болуына байланысты.

Сынапты анықтау мақсатында ерітіндідегі Hg(II) концентрациясына байланысты сульфокөмірдің сорбциялық сыйымдылық тәуелділігін анықтау керек болды. ПАН индикаторымен анықтау барысында 2-20 мг/л (35-сурет) концентрация диапазонында судағы сынап катионының қалдық концентрациясының калибрлеу тәуелділігі сызықтық түрге ие.



Сурет 34 – Hg(II) катиондарының сорбциясына рН әсері ($C_{\text{Hg(II)}}=20$ мг/л, $V=50$ мл, $t=30$ мин)



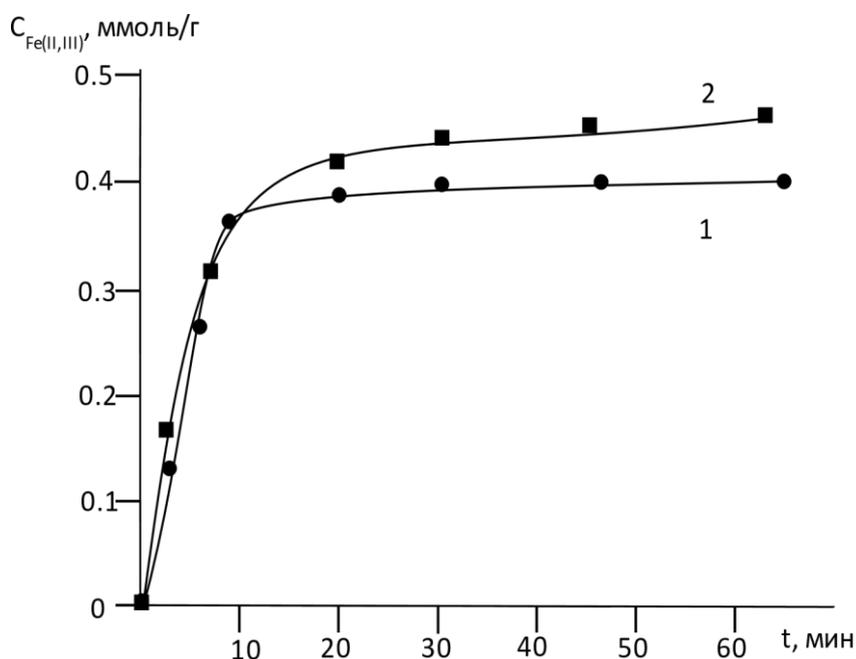
Сурет 35 – Бастапқы (1) және сульфокөмірдегі (2) Hg(II) катиондарының сорбция изотермасы

Суды Hg (II)-ден сульфокөмірмен тазартудың оңтайлы жағдайында ең көп кездесетін органикалық фондық заттар мен аниондардың кедергі келтіретін

әсері зерттелді. Hg(II) сорбцияларына гумин қышқылдарының, 9-дан жоғары рН потенциалын құрайтын дисперсиялық қоспалардың, комплекс түзуге қабілетті органикалық қосылыстардың болуы айтарлықтай кедергі келтіретіні анықталды. Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻, PO₄³⁻ – аниондарының 100 еселенген саны кедергі келтірмейді.

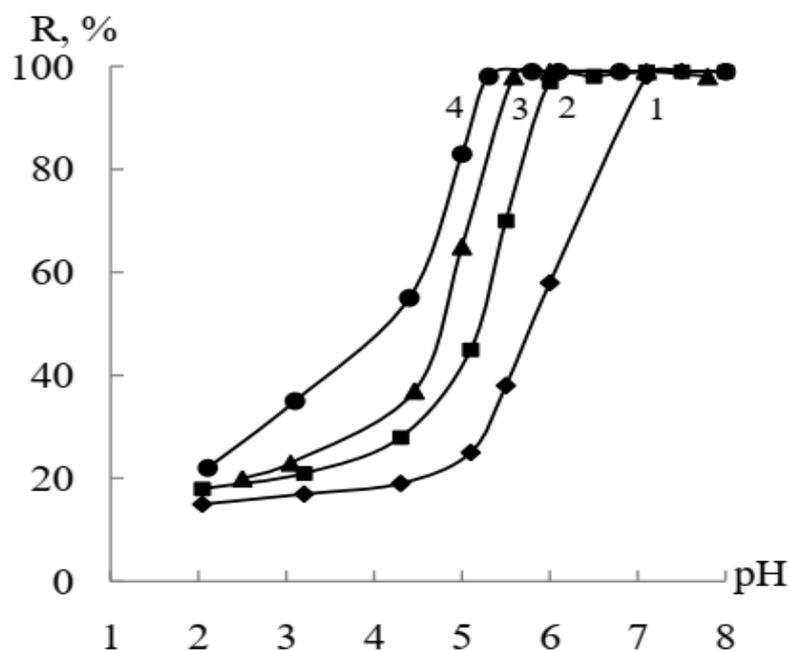
3.2.4 Темір сорбциясы

Модификацияланған сульфокөмірмен темір катиондарының кинетикалық сорбция қисығы классикалық көрініске ие (36-сурет), бұл Fe(II, III) алу процесінде сорбент бетінің құрылымдық өзгерістерінің жоқтығын көрсетеді. Сульфотоптың оттегімен темір ионының өзара байланысының түзілуінен сорбция кезінде негізгі әрекеттесулер орындалуы мүмкін. Көлемі 50 мл зерттелетін судың тепе-теңдік уақытын орнату шамамен 10 минутты құрайды.



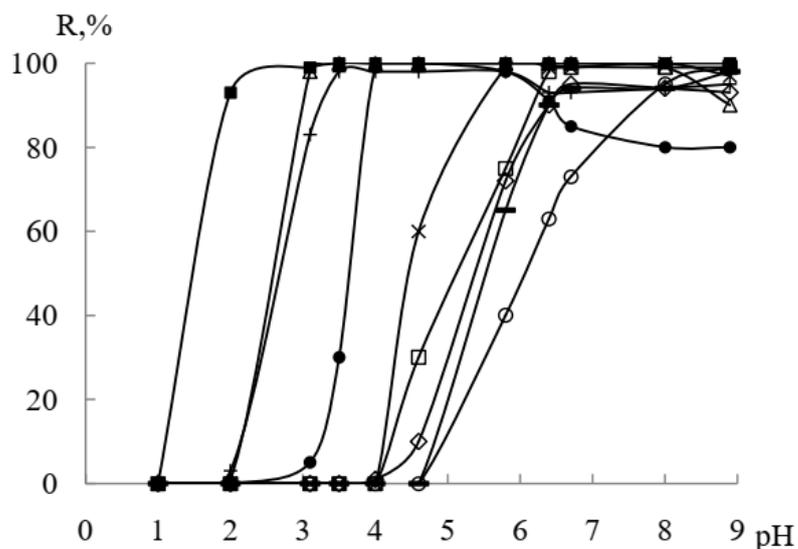
Сурет 36 – Сульфокөмірмен темірдің (II, III) сорбциялануының кинетикалық қисығы

Сульфотоптың беттік мөлшерінің және судағы катиондарының қатынасына байланысты беттік концентрацияны 4 мкмоль/г дейін жоғарылатқанда сандық бөліп алу аз өзгереді, ал 0,5 мкмоль/г концентрацияда рН 6,0-7,0 көрсеткішінде сандық бөліп алуға жақсы өзгеріс көрсетеді (37-сурет). Қазақстанның жер үсті суларының көпшілігі қышқыл болуына сәйкес сульфотоптың беттік концентрациясын кемінде 0,1 мкмоль/г, рН 5,5-8,0 көрсеткішінде сорбент темірді сандық бөліп алады. Шоғырланудың оңтайлы жағдайында таралу коэффициенті $5 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$ см³/г құрайды.



Сурет 37 – Fe(II, III) экстракция дәрежесінің сульфитоптың беттік концентрациясы мкмоль/г: 0,1 (1); 0,5 (2); 1 (3); 4 (4) рН-ға байланысты тәуелділігі

рН диапазонында сульфитоптың өзіндік қышқылдығына байланысты беттік топтың концентрациясын өсіргенде темірді (II, III) сандық бөліп алу қышқыл ортаға жылжиды. Модификацияланбаған көмірде барлық рН диапазонында зерттеулер жүргізгенде темірдің (II, III) беткі сульфитоптармен әрекеттесуіне байланысты сорбциясы 10% минималды мәнді көрсетеді. рН 9 көрсеткіште айтарлықтай жоғары сорбция байқалады, яғни темір гидроксидкешендерінің түзілуімен және олардың модификацияланбаған көмірдің бетіне тұнуына сәйкес келеді (38-сурет).



Сурет 38 – Ерітіндіде сорбенттің бетіндегі Fe(II,III) катиондарының шығару дәрежесінің рН-қа тәуелділігі

Сорбенттерді аналитикалық мақсатта қолданудың орындылығының маңызды көрсеткіштері, элементтердің сандық экстракциясы, металл ерітіндісімен байланыста болған кезде сорбциялық тепе-теңдікті орнату жылдамдығы, сондай-ақ оның кейінгі десорбциясының жеңілдігі болып табылады.

$pH < 1,0$ темір иондарының сорбциясы болмағандықтан, азот қышқылының 0,1–2 М сұйылтылған ерітінділері десорбциялық ерітінділер ретінде қарастырылды. Статикалық режимдегі Fe(III) сандық десорбциясы қышқылдың табиғатына тәуелді емес және 10 мл 1 М HNO₃ қолдану арқылы қол жеткізіледі. Синтезделген сульфокөмірдің сорбциялық қасиеттерін анықтау үшін темір иондарының сорбция-десорбция циклдары жүргізілді. Сорбент өзінің сорбциялық қасиеттерін кем дегенде бес сорбция-десорбция циклінде сақтайды.

3.3 Өзен суын сульфокөмірмен тазарту

Жүргізілген зерттеулер негізінде статикалық режимде сыналған металл катиондарының қосындысынан суды тазарту тәсілдері ұсынылды, бұл қазіргі заманғы өндірістердің көпшілігінің технологиялық схемасына сәйкес келеді [103]. Статикалық режимде металл катиондарынан суды тазартудың оңтайлы шарттары кестеде көрсетілген (18-кесте) және (19-кесте) МКҚ –ден суды сульфокөмірмен тазарту сапасы спектрометриялық бақылаудың метрологиялық сипаттамалары келтірілген.

Кесте 18 – Әр түрлі сорбенттерді қолдана отырып, 10 мг/л МКҚ (әр металл катионы үшін) қосылған 10 л өзен суын тазарту шарттары

Сорбент	pH	Тазалау уақыты, мин	λ , нм
Бастапқы көмір	4,5-6,5	30	430
Термиялық өңделген көмір	6,0-8,0	30	490
Сульфокөмір	6,0-9,0	30	430

Кесте 19 – Сульфокөмірді пайдалана отырып, МКҚ-ден суды тазарту сапасын спектрофотометриялық бақылаудың метрологиялық сипаттамалары

Реагент	Тәуелділіктердің калибрлік теңдеулері	R ²	Суда МКҚ болу диапазоны, мг/л	АШ, мг/л	S _r (C _{те} , мг/л)
Бастапқы көмір	$A=0,1+1,7 \cdot C_{МКҚ}$	0,9932	0,1-10,0	0,02	0,16
Термиялық өңдеуден өткен көмір	$\lg(\Delta A_{490})=1,4+0,4 \cdot \lg C_{МКҚ}$	0,9889	0,1-20,0	0,02	0,12
Сульфокөмір	$A=1,5+0,6 \cdot C_{МКҚ}$	0,9959	0,3-20,0	0,07	0,09

Суды тазарту сапасы қалалық су құбыры мен көше су жинау құрылғыларынан ауыз су мысалында "енгізілген-табылған" әдісімен тексерілді (20-кесте). Деректер талдау әдістерінің дұрыстығын және анықтау нәтижелерінің жақсы қайталануын көрсетеді.

Кесте 20 – МКҚ қосылған модельдік объектілерде сульфокөмірмен суды тазарту сапасын бақылау нәтижелері

Сорбент	Тазалау объектісі	МКҚ енгізілді, мг/л	Тазалаудан кейін МКҚ жою, мг/л	S _r
Сульфокөмір	Ауыз су (көшедегі су бөлу құрылғысы)	0	<0,02	0,11 0,07
		0,30	0,31±0,04	
		0,60	0,59±0,05	
Сульфокөмір	Құбыр суы (1-үлгі)	0	0,03±0,02	0,41
		0,30	0,34±0,05	0,13
Сульфокөмір	Өзен суы	0	1,02±0,13	0,10
		0,30	1,26±0,17	0,11
Бастапқы көмір	Құбыр суы (2*-үлгі)	0,08	0,07±0,04	0,21
		0,16	0,18±0,05	0,11
* – Ауыз судан сынама алу МемСТ 51593-2000 [114] бойынша жүргізілді Ескерту – Қосымша Ә - Сульфокөмірді зерттеуде пайдалану нәтижелері				

Темірді (II, III) жою мақсатында сорбенттерді пайдалануды сынақтан өткізу барысында Қазақстанның табиғи жер үсті суларындағы шоғырлануды қамту үшін концентрация диапазоны 20-500 мг/л таңдалды. Ұсынылып отырған сульфокөмірдің көмегімен оның концентрациясын 0,01 мг/л дейін төмендеткен кезде темірдің (II, III) сорбциялануы мүмкін екендігі анықталды, (сынама көлемі 50 мл), бұл ауыз су үшін 1/30 ШРК (0,3 мг/л) құрайды [9, p. 139-146]. Яғни, табиғи көзден алынған минералды суды талдау кезінде сыналды. Судағы 1,10 - фенантролині бар фотометриялық әдіспен темір (II, III) иондарын анықтау барысында (21-кесте) алынған нәтижелердің дұрыстығына және суды темір (II, III) иондарынан сорбциялық тазарту үшін модификацияланған сульфокөмірді қолдану мүмкіндігін көрсетеді.

Кесте 21 – Сульфокөмірмен суды темір катиондарынан (II, III) тазарту нәтижелері

Сынама	Темір құрамы, мг/л		Тазалаудан кейін, мг/л	
	Сорбцияға дейін	S _r	Fe (II, III)	S _r
Минералды бұлақ суы	70±5	0,03	0,04±0,01	0,10
Көл суы	8±3	0,15	0,07±0,02	0,12
Батпақты су	52±3	0,02	0,05±0,02	0,16

Бастапқы көмір бетінде сульфотоптармен кешен түрінде сулы ерітіндіден темір ионын сорбциялық концентрлеу мүмкіндігі жүргізілген зерттеулерде көрсетілді. Құрамында темірдің (II, III) аз мөлшерлі аймағында салыстырмалы стандартты ауытқу 0,16-дан аспайды, яғни темір иондарын жартылай сандық анықтау мүмкіндігі айтылған.

3.4 Лимон қышқылымен модификацияланған анионитте ауыр металдарды сорбциялау

Ион алмасу процестерін практикалық іске асыру кезінде сорбенттің сорбциялық сыйымдылығымен бірге сапаның маңызды көрсеткіші болып табылатын селективті сіңіру мүмкіндігін анықтайтын сорбенттің кинетикалық қасиеттерін ескеру қажет. Ион алмасу шайырларына негізделген адсорбенттер сорбция процесінің оңтайлы жағдайларын таңдауды ерекше талап етеді. Лимон қышқылымен модификацияланған анионит негізіндегі сорбентті егжей-тегжейлі сипаттау үшін беттің морфологиясын және функционалды топтардың орналасуын түсініп қана қоймай, сонымен қатар сорбция кинетикасын, беттің қышқыл-негіздік орталықтарының болуын, сорбциялық процестің активтену жылдамдығы мен энергия тұрақтылығын ескеру қажет. Металл катиондарынан суды сорбциялық тазартудың бұл нұсқасында ион алмасу процестері маңызды болып табылады [104]. Дамыған кеуекті құрылым және сорбенттердің бетінде негізгі және қышқылдық сипаттағы функционалды топтардың болуы өндірістік және жер үсті суларынан МКҚ алу үшін қажетті жағдайлар болып табылады. Функционалды топтар (карбоксил, фенол, лактон және т.б.) ерітінділерде протондарды немесе гидроксил топтарын металл иондарына немесе олардың кешендеріне айырбастауға қабілетті [105].

3.4.1 Анионитті лимон қышқылымен модификациялау

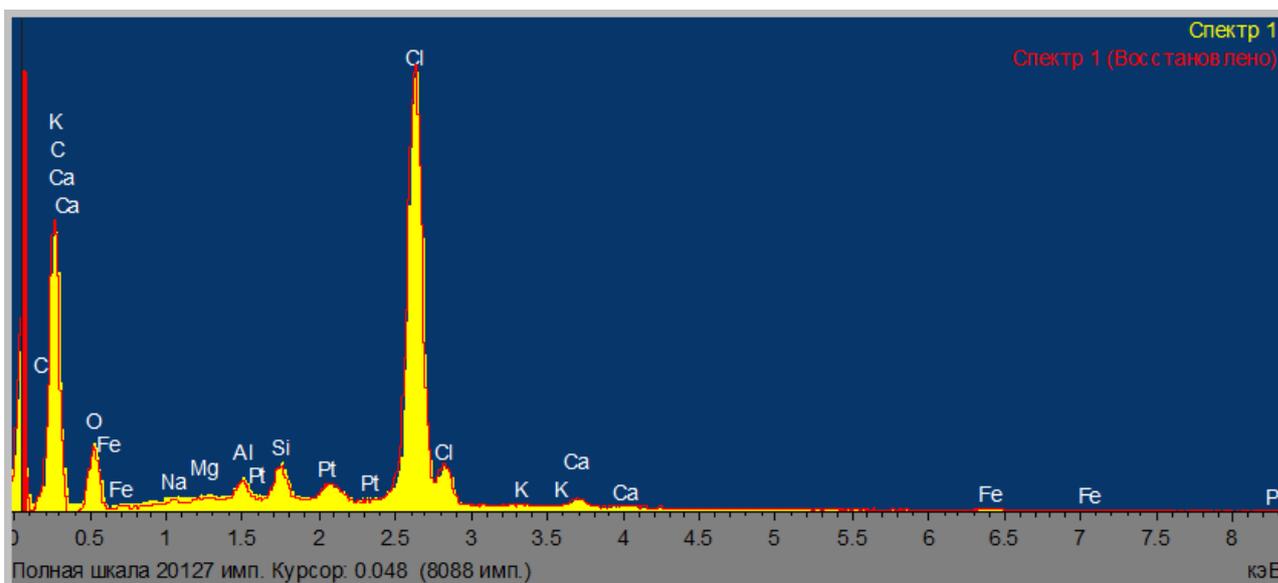
Модификацияланған сорбенттің синтезі АВ-17-8 концентрлі лимон қышқылының сулы ерітіндісін (сiт, АВ-17-8:С₆Н₈О₇) сіңдіру әдісімен жүргізілді. Анионит АВ-17-8:С₆Н₈О₇ пеште 90°С температурада 1%-дан аз ылғалдылыққа жеткенге дейін 2 сағат бойы өңделді. Термиялық өңдеуден кейін концентрлі лимон қышқылымен модификацияланған аниониттің қатты және сұйық фазалардың қатынасы өзгерді (22-кесте). Анион алмасу модификациясынан кейін реакцияға түспеген заттарды кетіру үшін 5% NaOH ерітіндісімен жуылды. Кептірілген ион алмастырғыштардың үлгілері бірнеше рет жуылып, 5% HCl және 5% NaOH ерітіндісімен Н⁺– ден ОН⁻ формасына дейін тотықсыздандырылды, содан кейін ион алмасу шайыры бейтарап реакцияға дейін дистилденген сумен жуылды. Алынған сорбенттің элементтік құрамы болжамға сәйкес келеді (39-сурет, 23-кесте).

Кесте 22 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇ анионитінің модификация шарттары

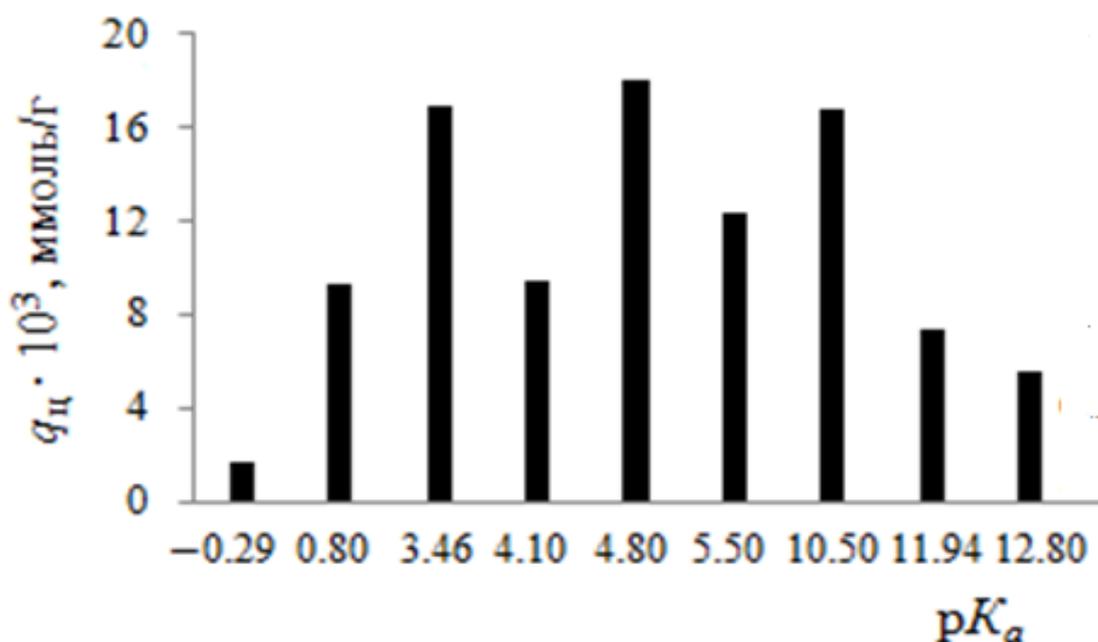
Массалық қатынас	Ылғалдылық	Т°С	t, мин
1:3	<1 %	60-110	30-60
1:2.5			
1:2			
1:1.5			
1:1			
1:0.5			

Кесте 23 – Анионит : лимон қышқылы 1: 3 (w, %) қатынасында алынған АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбентінің элементтік құрамы

Спектр	С	О	Na	Mg	Al	Si	Cl	К	Ca	Fe	Нәтиже
1	73.44	14.75	0.07	0.05	0.30	0.54	10.41	0.03	0.23	0.19	100.00
2	61.32	24.42	0.13	0.10	0.71	1.29	11.10	0.09	0.51	0.34	100.00
3	77.58	10.92	0.04	0.00	0.26	0.28	10.68	0.00	0.15	0.09	100.00
Орташа	70.78	16.70	0.08	0.05	0.42	0.70	10.73	0.04	0.29	0.21	100.00



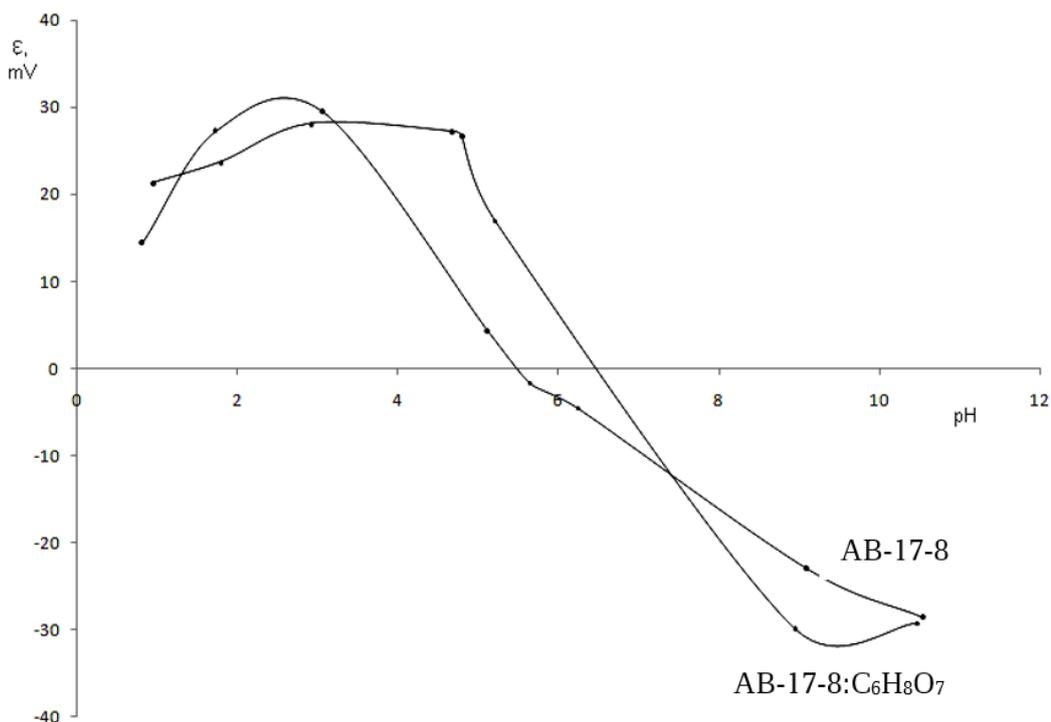
Сурет 39 – Анионит:лимон қышқылы қатынасында 1 : 3 алынған АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбентінің элементтік талдау спектрі



Сурет 40 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇ модификацияланған сорбентінде қышқылдық – негіздік орталығының болуы

40-суретте, Гамметтің индикаторлық әдісімен [77, р. 98] – 0.29-дан 12.80-ге дейінгі аралықта pK_a -мен шексіз адсорбция кезінде тепе-теңдік жағдайында қышқылдық-негіздік орталықтарының салыстырмалы құрамы анықталды. pK_a 4.80 де қышқылдық-негіздік орталықтарының максималды мөлшері байқалады, бұл АВ-17-8:С₆Н₈О₇ бетінде қышқылдық және негіздік орталықтардың [106] болуын дәлелдейді, оларда металл катиондары мен цитрат аниондары сәйкесінше адсорбциялануы мүмкін.

Бастапқы концентрациясы 3.3·10⁻⁴ моль/л болатын МО аниондық индикаторының адсорбциясы кезінде рН жоғарылатқан сайын сорбция мөлшері азаяды, рН 2-де ~78% индикатор сорбцияланады, ал рН 9-да тек ~42% индикатор ғана сорбцияланады. Бұл жағдайда теріс зарядталған индикатор анионы АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбент бетімен рН 4-ке дейінгі қышқыл ортада жақсы әрекеттесетіндігін көруге болады. рН жоғарылаған сайын сорбенттің беті теріс зарядқа ие болады, сол себепті сорбция процесі азаяды. Яғни, АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбентінің беттік потенциалының рН-ға байланысты өзгеруімен расталады (41-сурет). Н₂О– АВ-17-8:С₆Н₈О₇ (рН 6–7) жүйесінде суспензия ($\Delta pH = pH_{\text{сусп}} - pH_{\text{с/к}}$) әсерінің шамасы нөлден төмен (24-кесте), бұл рН диапазонындағы ζ - потенциал мәнімен және теріс зарядталған бетті көрсетеді [107]. Айта кетсек, модификацияланған сорбенттің максималды сорбциялық потенциалының ауданы су объектілерінің көпшілігіне сәйкес келетін бейтарап рН ауданына ығысуын атап өту маңызды.



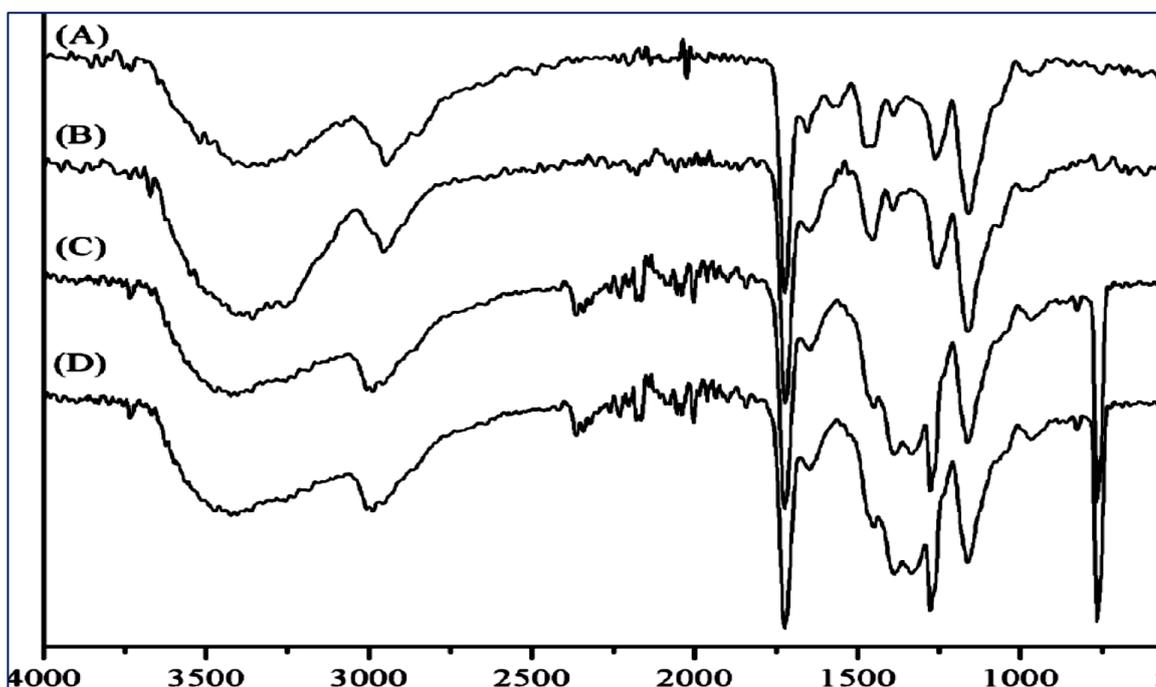
Сурет 41 – АВ-17-8 және АВ-17-8:С₆Н₈О₇ үшін ζ -потенциал рН- қа тәуелділігі

Кесте 24 – H_2O – АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($V_{\text{H}_2\text{O}} = 10$ мл; $m = 0.05$ г) суспензияның рН ортасының өзгеруі

pH_0	$\text{pH}_{\text{сусп}}$	$\text{pH}_{\text{п/с}}$	$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{сусп}} - \text{pH}_{\text{п/с}}$
6.13	5.25	5.64	-0.36
6.44	5.51	5.73	-0.22
6.35	5.46	5.61	-0.15

Катиондық типтегі индикаторлардың адсорбциясы метилен көгілдір және малахит жасыл, бастапқы концентрациясы сәйкесінше $5.0 \cdot 10^{-4}$ және $5.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, әр түрлі ортадағы әр түрлі адсорбенттерде, бейтарап сулы ерітінділерден МК адсорбциясы кезінде АВ-17-8 адсорбентінде 49.1% индикатордың сіңірілетінін және адсорбент ретінде АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ пайдаланылған кезде 88,8-100% индикатор сіңіріледі. 1.0 моль/л NaCl ерітінділерінен МК және МЖ сіңіру кезінде (бұл Қазақстан өзенінің кейбір жер үсті суларының тұздылығын көрсетеді) екі сорбентте де катиондық индикатордың 100%-ы, сорбентте - МЖ 86.1%-ы адсорбцияланады. 1 моль/л NaCl ерітіндісінен сорбент бетіндегі индикаторлардың жоғары адсорбциясы индикаторлардың полимерленуімен байланысты болуы мүмкін. Бастапқы және модификацияланған адсорбенттер кеуекті құрылымдар болып табылады, сондықтан сулы ерітінділердің индикаторлары кеуектерде адсорбцияланады. 1 моль/л NaCl -ден индикаторлардың толық дерлік сіңірілуі және адсорбент бетінің қайта зарядталуына байланысты болуы мүмкін, соның нәтижесінде сорбциялық шамасы артады.

АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ үлгісінің ИК-Фурье спектроскопиясы [108] арқылы талдау, сонымен қатар адсорбцияланған металл катиондары бар үлгілер, яғни АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{Cu}$, АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{Ni}$ және АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{Hg}$ келесі сипаттамалық жолақтардың болуын көрсетті (42-сурет). Кең жолақ $3040\text{--}3700$ cm^{-1} ($\nu\text{N-H} + \text{O-H}$), 1650 cm^{-1} және 1565 cm^{-1} [$\text{d}(\text{NH})$, $\text{d}(\text{NH}_2)$] жолақтары және ≈ 1390 cm^{-1} [$\text{n}(\text{C-N})$] жолағы АВ-17-8 құрамында $-\text{NH}$ және $-\text{NH}_2$ топтарының бар екенін көрсетеді. ≈ 1725 cm^{-1} [$\text{n}(\text{C-O})$] кезіндегі эфир тербелістеріне арналған жолақтар, 2990 және 2950 cm^{-1} жолақтары (негізгі және асимметрия C-H) АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ішінде сақталған. АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ үшін ≈ 2950 cm^{-1} кезіндегі (C-H) жолағы сорбциядан кейін АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{Cu}$ үшін ≈ 2960 cm^{-1} -ге және ≈ 3000 cm^{-1} -ге АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{Ni}$ және АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{Hg}$ үшін (25-кесте) ауысады. Бұл диапазонды SH және OH созылуына жатқызуға болады және карбоксил OH топтарындағы O атомдарының металл катиондарының сорбциясына қатысатын көрсетуі мүмкін [109]. АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{Cu}$ үшін байқалған ≈ 1260 cm^{-1} [$\text{n}(\text{C=O})$] шыңы АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{Ni}$ және АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{Hg}$ спектрлерінде ≈ 1280 cm^{-1} -ге ығысқан, шынның 1565 cm^{-1} [$\text{d}(\text{NH})$] жоғалуы, сондай-ақ шыңның ығысуының $\text{d}(\text{NH}_2) \approx 1645$ см (II), сорбцияланған катиондармен спектрлерде байқалған цитраттарымен, амин топтарымен де АВ-17-8 $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ және $\text{Hg}(\text{II})$ өте ықтимал байланысын көрсетеді.



Сурет 42 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇ (А), АВ-17-8:С₆Н₈О₇/Cu (В), АВ-17-8:С₆Н₈О₇ /Ni (С) АВ-17-8:С₆Н₈О₇ /Hg (D) ИК-спектрлері

Кесте 25 – Лимон қышқылымен модификацияланған аниониттің ИК спектрлеріндегі жиіліктері

Группа	ν, cm^{-1}				
	АВ-17-8	АВ-17-8:С ₆ Н ₈ О ₇	АВ-17-8:С ₆ Н ₈ О ₇ /Cu	АВ-17-8:С ₆ Н ₈ О ₇ /Ni	АВ-17-8:С ₆ Н ₈ О ₇ /Hg
-ОН, -NH (вал.)	3564.9	3564.9	3564.9	3564.9	3564.9
R-C(O)-H (вал.)	3543.8 1770.8	3543.8 1770.8	3543.8 1770.8	3543.8 1770.8	3543.8 1770.8
-CH ₂ - (ν_{as})	2924.8	2924.8	2902.1	2902.1	2902.1
-CH ₂ - (ν_{s})	2849.9	2849.9	2849.9	2849.9	2849.9
-C=O	1694.4	1683.9	1684.0	1684.0	1684.0
-C(O)O ⁻ , R ₂ NH	–	1602.5 1571.1	1601.1	1601.5	1596.7
-CH ₂ - ($\delta_{\text{cp.}}$)	1455.3	1446.2	1448.1	1448.5	1446.2
-C(O)O ⁻ (ν_{s})	–	1409.5	1409.5	1409.5	1404.8
-C(O)O ⁻ (ν_{as})	–	1337.3	1329.7	–	1331.0

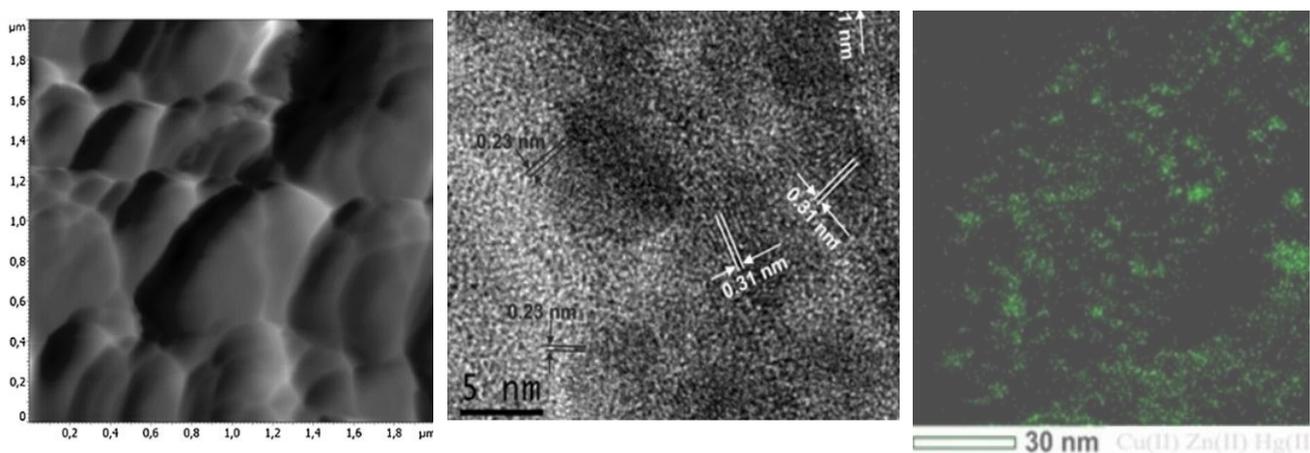
Спектрлерде $\approx 1470 \text{ cm}^{-1}$ [d(CH)₂] бар жолағы металл катиондары бар үлгілердің спектрлерінде $\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$ -ге ығысады. Металл катиондарының жұтылуымен байланысты спектрлердің ең маңызды бөлігі $1000\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ [110] аймағында. Me(II) АВ-17-8:С₆Н₈О₇-мен цитрат топтары арқылы да, анион алмастырғыш шайырдың функционалды топтары арқылы да байланысуының айқын дәлелі ~ 770 , ~ 830 және $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$ -де жаңа шыңдардың пайда болуы, координацияның әртүрлі дәрежедегі Me–O байланысының түзілуіне жатқызуға болады [111, 112]. ИК-спектрлердің талдауынан көрініп тұрғандай, МКК

адсорбциясы беткі цитрат пен амин топтарында ерекше адсорбцияны және бетке таралған металл кешендерінің немесе агрегаттардың түзілуін қамтиды [113].

3.4.2 Модификацияланған аниониттің сорбциялық қасиеттері

AB-17-8:C₆H₈O₇ бетіндегі функционалдык цитрат топтарының таралу сипаты және олардың ауыр металл катиондарымен әрекеттесу ерекшеліктері зерттелді [114]. Алынған модификацияланған анионалмастырғыштың құрылымы маңызды сипаттама болып табылады, өйткені модификацияланбаған беті негізгі төрттік триметиламмоний топтарынан тұрады, яғни бастапқы анион алмастырғыш шайыр зарядтардың тебілуіне байланысты оң ауыр металл катиондарын сорбциялауға қабілетсіз. Сорбент бетіндегі цитрат топтарының таралуын физика-химиялық зерттеу әдістері үшін белгі қызметін атқаратын металл катиондарын сорбциялаудан кейін зерттелді [115, 116].

Сорбцияланған Me(II) катиондарының ассоциаттары Cu(II), Zn(II), Hg(II) табиғатына қарамастан, өлшемі 5 нм-ден аз және микрофотосуреттерде нашар ажыратылады (43-сурет).

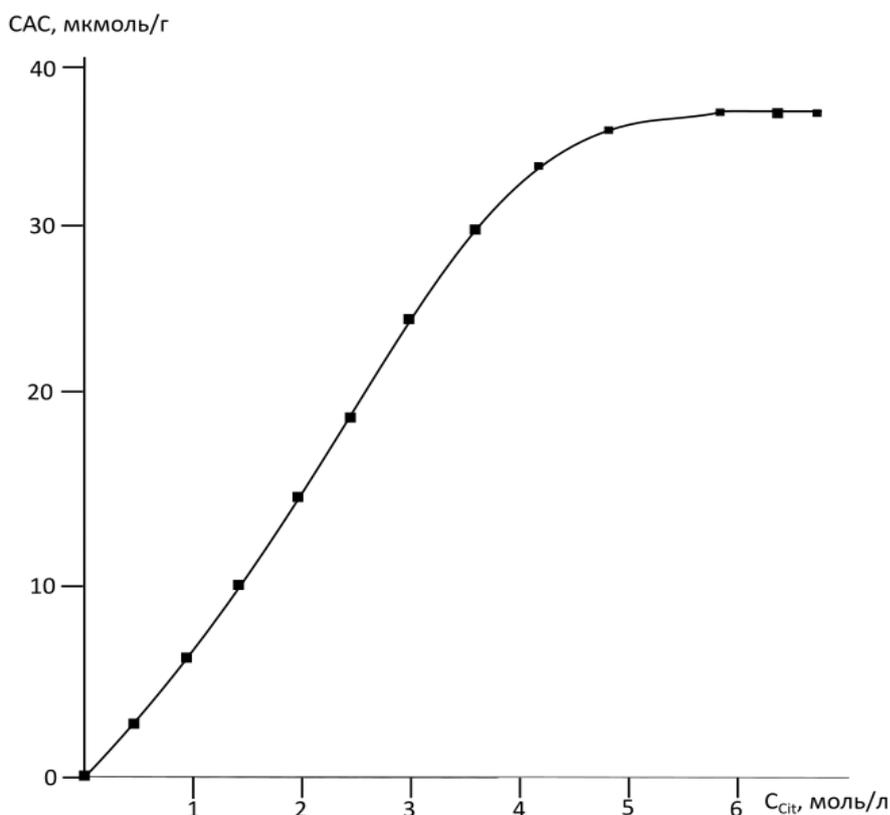


Сурет 43 – Бастапқы аниониттің МЭМ кескіні (а), Me(II) адсорбциясынан кейінгі бастапқы (б) және модификацияланған (в) беттерінде Me(II) ассоциацияттарының таралуы

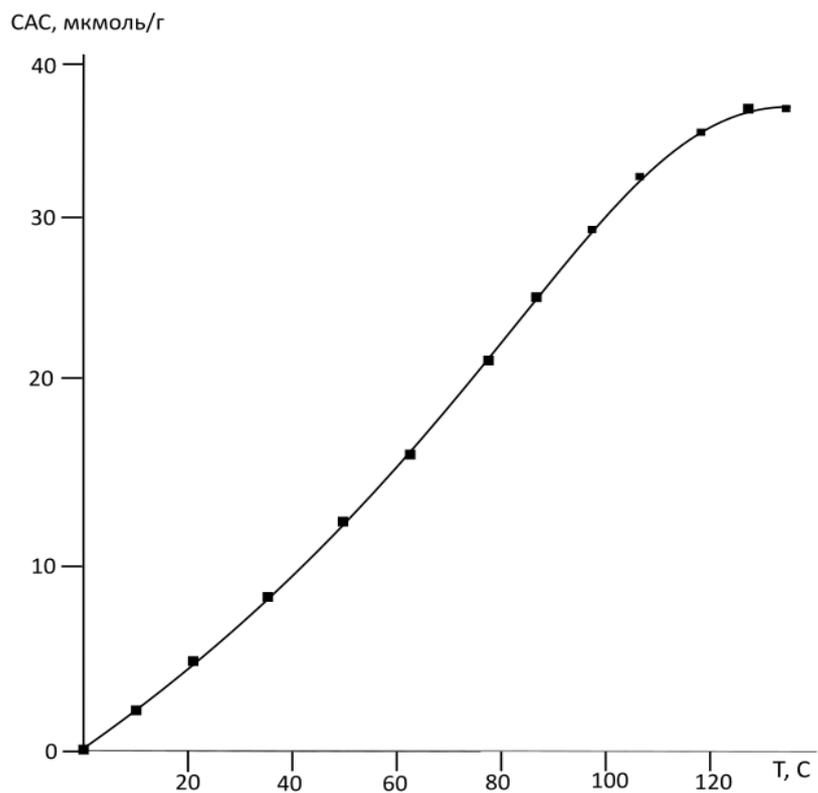
Элементтік талдау сорбцияланған Me(II) ассоциаттары модификацияланған сорбентте біркелкі таралатынын көрсетті. Керісінше, Me(II) катиондарының ассоциаттары бастапқы анионитте таралуы біркелкі емес: кейбіреулері барлық үлгіде шағын түрінде таралған, ал кейбіреулері салыстырмалы түрде үлкен ассоциацияланған. МЭМ көрсеткішінде сыртқы бетінде өлшемдері 10-15 нм дейінгі бөлшектердің салыстырмалы түрде үлкен санын көрсетеді. РФТ нәтижелері бойынша ассоциациялардың көпшілігінің өлшемі ~3 нм, Me(II) катиондарының кейбір ассоциацияларының өлшемі үлкенірек, бұл пленкалардың өсуі адсорбция механизміне сәйкес келеді. Сондай-ақ, МЭМ кескінінде кеуектерге жақын беттің жергілікті гетерогенділігіне сәйкес келетін әлсіз байланысқан ассоциациялар табылды.

Тасымалдаушы ретінде аниониттің кеуекті құрылымын пайдалану, өлшемдері 6 нм-ден аз ассоциациялар түрінде ауыр металл катиондарын сорбциялауға мүмкіндік береді. Лимон қышқылын модификациялаушы қоспа ретінде пайдалану анионалмастырғыштың кеуекті құрылымында локализацияланған өлшемдері ~3 нм болатын ауыр металл катиондарының ассоциацияларын алуға мүмкіндік береді. Бұл айырмашылық сіңдіру ерітіндісінде $(\text{Cit})_2^{3-}$ кешенінің түзілуіне байланысты болуы мүмкін, цитрат аниондарының кеуектерде біркелкі таралуына әкеледі.

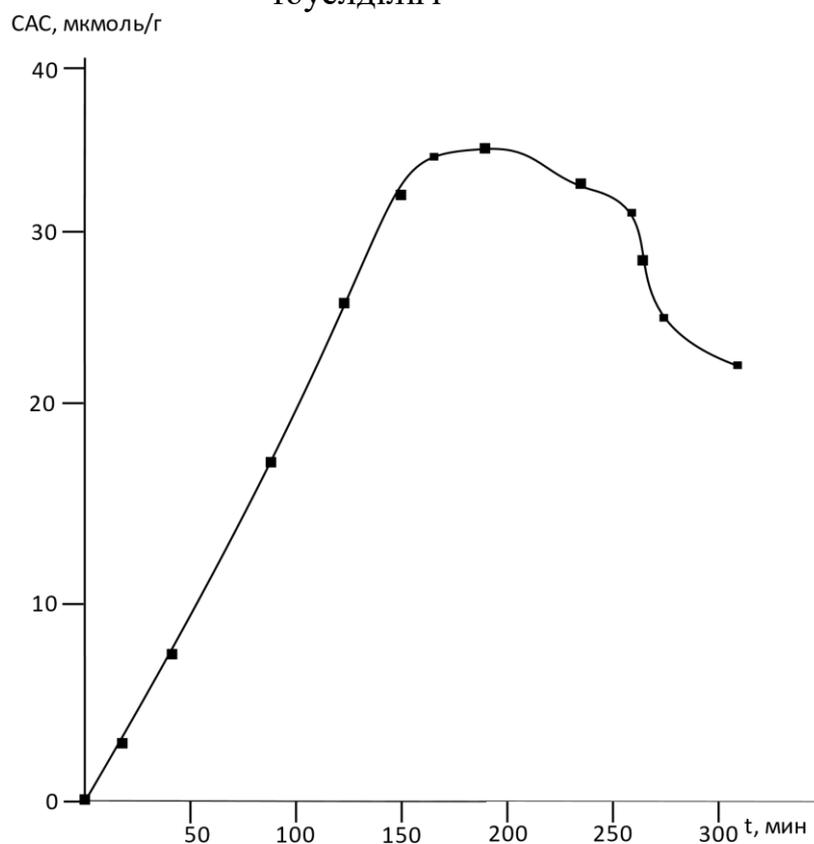
Статикалық алмасу сыйымдылығы (САС) [73, с. 2-5] әдістеме бойынша есептелді. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ модификациясында қолданылатын лимон қышқылының концентрациясы (44-сурет) бойынша САС жоғарылайтыны анықталды. Қышқыл концентрациясының 6 мольден жоғарылауы САС-ның одан әрі жоғарылауына әсер етпейді. Температура 110°C -қа дейін көтерілген кезде САС максималды болады (45-сурет) және температура одан әрі көтерілген кезде оның мәні төмендейді.



Сурет 44 – АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ сорбциялық сыйымдылығының $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ концентрациясына тәуелділігі



Сурет 45 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбциялық сыйымдылығының температураға тәуелділігі



Сурет 46 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбциялық сыйымдылығының модифицирлеу уақытына тәуелділігі

46-суретте, осылайша, модификацияланған анионит рН 4-12 диапазонында 240 минут ішінде толық теңестіру кезінде 40 мкмоль/г сіңіреді. Зерттеулерде көрсетілгендей, МКҚ металл катиондары бойынша орташа модификацияланған аниониттің максималды сорбциялық сыйымдылығы АВ-17-8:С₆Н₈О₇ үшін 40 мкм/г және бейтарап ортада АВ-17-8 үшін 28 мкмоль/г құрайды. Осылайша, модификацияланған аниониттің сорбциялық сыйымдылығы 1.3 есе артады.

Сорбент бетінде МКҚ-ның едәуір мөлшері адсорбцияланған кезде металл катиондарының бекітілген цитрат топтары санына молярлық қатынасы стехиометриялық көрсеткіштерден ерекшеленеді (26-кесте). Адсорбаттың төмен бастапқы концентрацияларында металл иондарының тепе-теңдік құрамы стехиометриялықтан аз, бастапқы концентрацияның біртіндеп жоғарылауымен металл иондарының цитрат иондарына қатынасы стехиометриялыққа сәйкес келеді, бірақ одан әрі тепе-теңдік адсорбатындағы металл катиондарының мөлшері стехиометриялықтан асып түседі. Осыған сүйене отырып, металл иондарының адсорбциясы цитрат топтары мен қышқыл-негіз беттік топтарды қамтитын әртүрлі белсенді орталықтарда жүреді деген қорытынды жасауға болады [117].

Кесте 26 – Тепе-теңдік адсорбаттағы мольдік қатынасы

[Me(II)], моль/л	[Cit ⁻], моль/л	[Me(II)] : [Cit ⁻]	№	[Me(II)], моль/л	[Cit ⁻], моль/л	[Me(II)] : [Cit ⁻]
$2.42 \cdot 10^{-3}$	$1.79 \cdot 10^{-3}$	1.35 : 1	8	$1.38 \cdot 10^{-2}$	$6.00 \cdot 10^{-3}$	2.30 : 1
$3.56 \cdot 10^{-3}$	$1.94 \cdot 10^{-3}$	1:84 : 1	9	$1.59 \cdot 10^{-2}$	$6.45 \cdot 10^{-3}$	2.47 : 1
$4.56 \cdot 10^{-3}$	$2.21 \cdot 10^{-3}$	2.06 : 1	10	$1.83 \cdot 10^{-2}$	$7.94 \cdot 10^{-3}$	2.30 : 1
$5.46 \cdot 10^{-3}$	$2.45 \cdot 10^{-3}$	2.23 : 1	11	$2.04 \cdot 10^{-2}$	$8.94 \cdot 10^{-3}$	2.28 : 1
$7.21 \cdot 10^{-3}$	$3.48 \cdot 10^{-3}$	2.07 : 1	12	$2.52 \cdot 10^{-2}$	$1.02 \cdot 10^{-2}$	2.47 : 1
$9.64 \cdot 10^{-3}$	$3.94 \cdot 10^{-3}$	2.44 : 1	13	$2.99 \cdot 10^{-2}$	$1.29 \cdot 10^{-2}$	2.32 : 1
$1.18 \cdot 10^{-2}$	$4.61 \cdot 10^{-3}$	2.56 : 1	14	$3.48 \cdot 10^{-2}$	$1.48 \cdot 10^{-2}$	2.35 : 1

Алынған мәліметтерге сүйене отырып ($C_{МКҚ}^0 = 0.002$ моль/л 95% МКҚ сіңіріледі), рН 6-7 аралығында АВ-17-8:С₆Н₈О₇ адсорбциясы арқылы МКҚ алу әдісін және ауыр металл катиондарының рұқсат етілген шекті концентрациясынан асатын бастапқы концентрацияны ұсынуға болады, яғни суды ауыз су және суарудың қолайлы нормаларына дейін тазарту [118].

3.4.3 Модификацияланған анионит бетіндегі белсенді орталықтарды зерттеу

АВ-17-8:С₆Н₈О₇ беті рН-ға байланысты оң немесе теріс зарядталуы мүмкін, сондықтан катиондық немесе аниондық типтегі индикаторлардың адсорбциясын зерттеу кезінде беттік заряд белгісін бағалауға болады.

Метилоранж – анион түрінің индикаторы ([C₁₄H₁₄N₃O₃S]⁻Na⁺). Метилоранж адсорбциясы [119] пробиркаларға 10 мл индикатор ерітіндісін салып, қажетті бастапқы рН (HCl және NaOH көмегімен) реттеп, 0,050г АВ-17-

8:С₆Н₈О₇ қосу арқылы жүзеге асырылды. Сорбция-десорбция процесінің тепе-теңдігіне жету үшін суспензиялар 20 минутқа қалдырылды, содан кейін тепе-теңдік рН өлшенді, 3600 айн/мин жылдамдықта 5 мин центрифугаланады және адсорбаттың оптикалық шағылысу тығыздығы өлшенді. МО адсорбциясы рН 2.0, 5.0, 7.0 және 9.0 (27, 28, 29, 30-кестелер) кезінде жүргізілді және алынған мәліметтерге негізделген әрі қарай есептеулер [120] (47-сурет) МО адсорбциясының калибрлеуге тәуелділіктерін құруға мүмкіндік берді (48, 49-суреттер).

Кесте 27 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбентінде МО адсорбциясы, (*a*, % -алу дәрежесі)

λ, нм	Бастапқы адсорбат		Тепе-теңдік адсорбат			<i>a</i> · 10 ² , ммоль/г	<i>a</i> , %
	рН'	<i>A</i> '	р[Н]	<i>A</i>	[МО] · 10 ⁵ , моль/л		
540	1.77	1.45	2.12	0.259	1.38	1.374	83.3
			2.19	0.260	1.39	1.372	83.6
			2.25	0.251	1.35	1.380	83.6
490	6.93	1.20	6.29	0.181	1.28	1.394	84.5
			6.19	0.209	1.46	1.358	82.3
			6.19	0.183	1.29	1.392	84.4

Кесте 28 – Калибрлеу ерітінділерін дайындау және қышқыл ортада МО оптикалық тығыздығын анықтауға қажетті деректері (рН = 6,93)

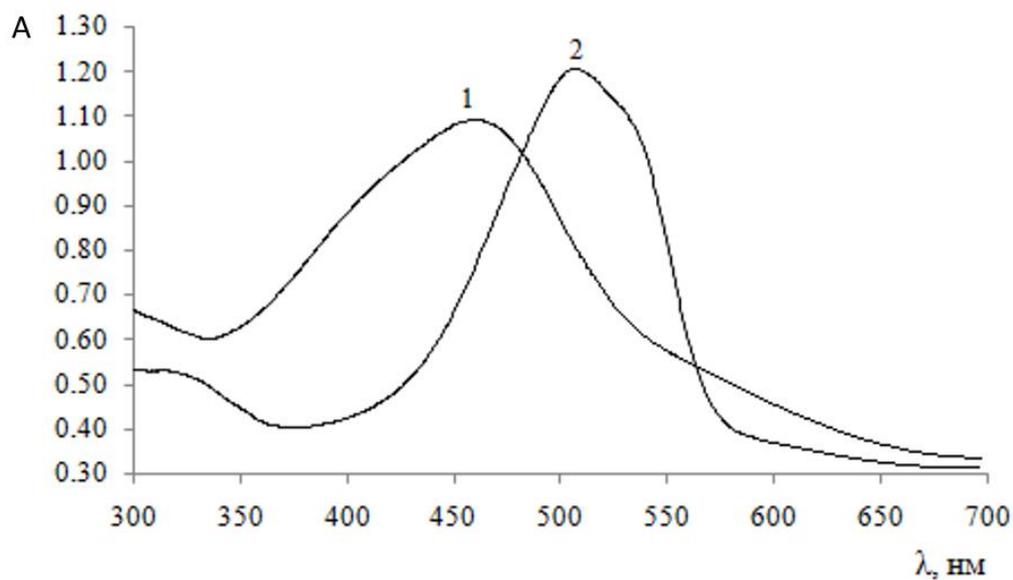
<i>V</i> _{МО} , мл	<i>V</i> _{НСІ} , мл	<i>C</i> _{МО} , моль/л	<i>A</i>	рН
0.45	5.55	6.20 · 10 ⁻⁶	0.112	1.56
0.66	5.34	9.17 · 10 ⁻⁶	0.188	1.61
0.90	5.10	1.24 · 10 ⁻⁵	0.204	1.57
1.00	5.00	1.38 · 10 ⁻⁵	0.250	1.61
2.00	4.00	2.75 · 10 ⁻⁵	0.523	1.68

Кесте 29 – МО ерітіндісінің оптикалық тығыздығының рН-қа тәуелділігі

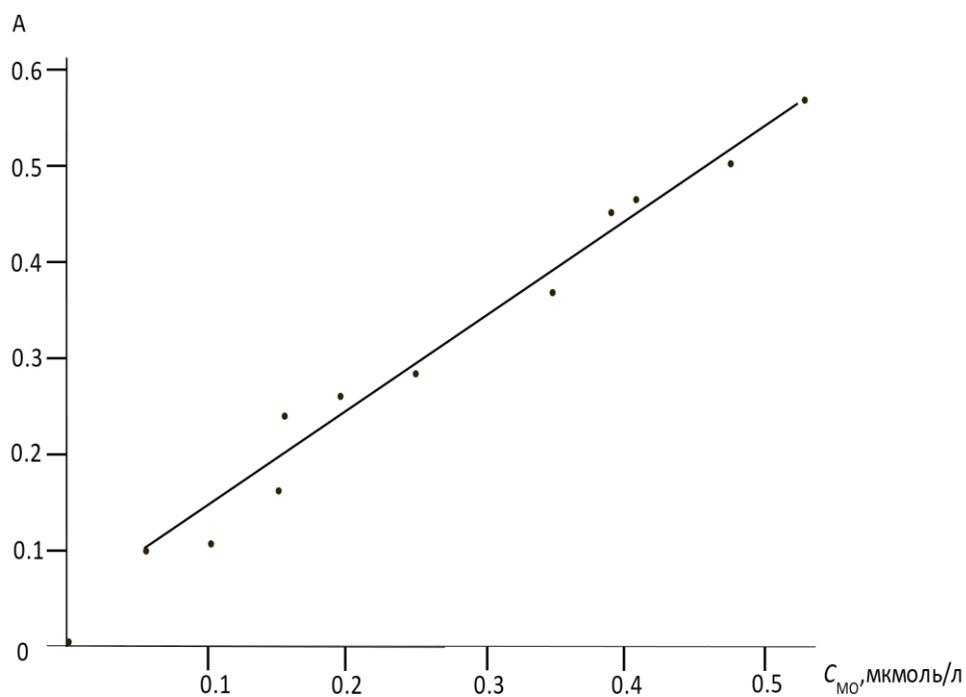
рН	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00
<i>A</i>	0.240	0.238	0.238	0.237	0.240

Кесте 30 – Калибрлеу ерітінділерін дайындау және бейтарап ортадағы МО оптикалық тығыздығын анықтау деректері (рН = 6,93)

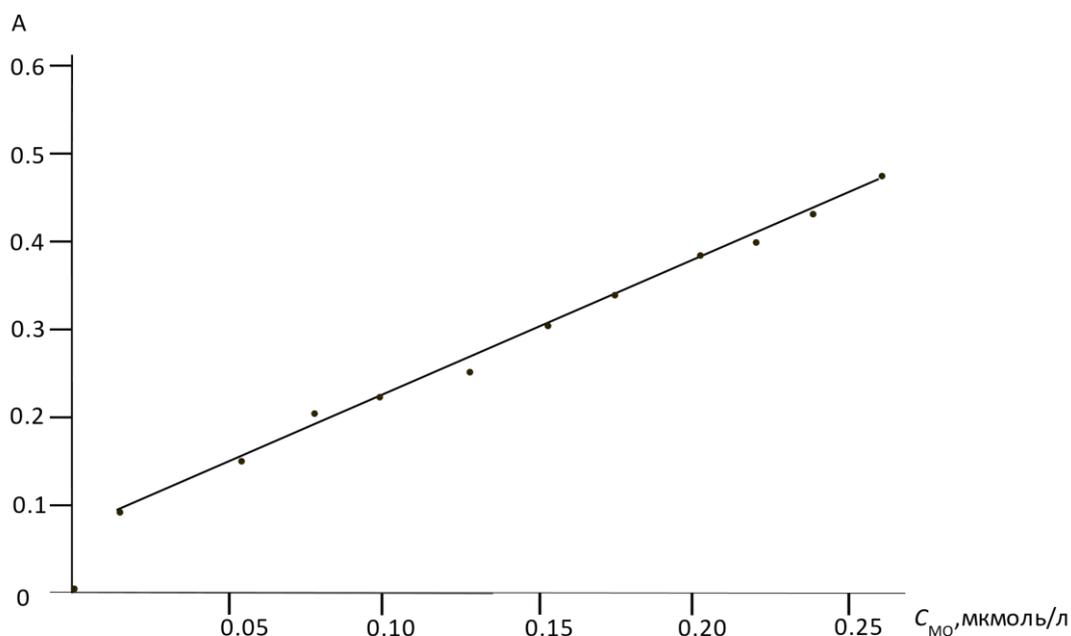
<i>V</i> _{МО} , мл	<i>V</i> _{Н₂О} , мл	<i>C</i> _{МО} · 10 ⁵ , моль/л	<i>A</i> ₄₉₀	рН
0.45	5.55	0.62	0.077	6.00
0.66	5.34	0.92	0.128	5.48
0.90	5.10	1.24	0.179	6.15
1.00	5.00	1.38	0.200	5.46
2.00	4.00	2.75	0.399	6.54



Сурет 47 – рН: 1 - 6,0; 2 - 2,0 кезінде ерітіндідегі МО жұтылу спектрлері

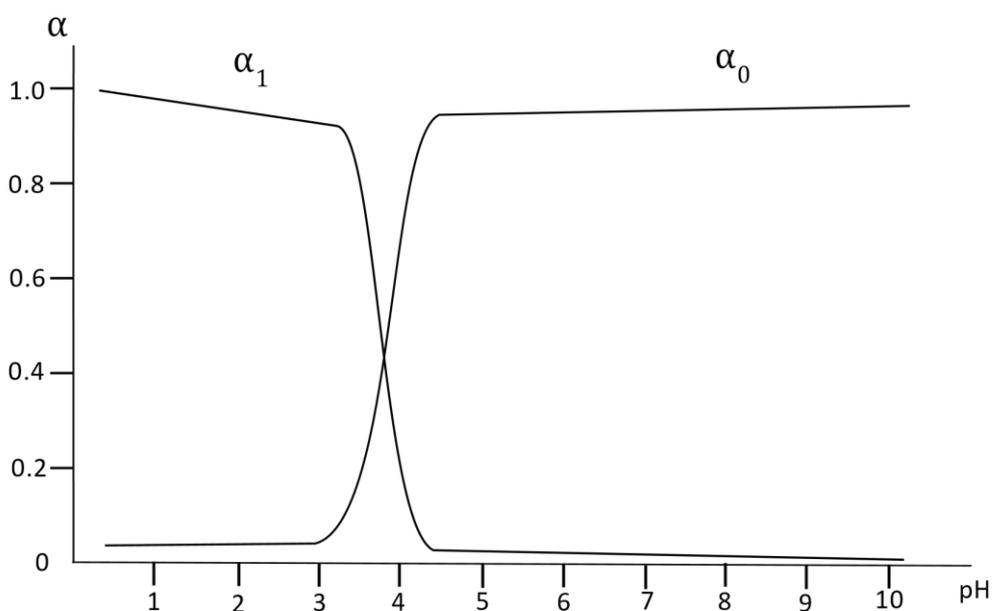


Сурет 48 – Қышқылдық ортадағы МО үшін калибрлеу сызығы (сызық параметрлері: $R^2 = 0.991$, $a = 19027$, $b = -0.008$)



Сурет 49 – МО сулы ерітіндісі үшін калибрлеу түзу сызығы (түзу сызық параметрлері: $R^2 = 0.998$, $a = 14937$, $b = -0.010$)

Күй диаграммасы бойынша (50-сурет) рН 0-ден 2-ге дейін индикатордың протондалған түрі, ал рН 6-дан жоғары болғанда протонданған түрі басым болады. Жұмысшы толқын ұзындығын анықтау үшін рН екі мәнінде метилоранж жұтылу спектрлері жазылды (51-сурет). Толқын ұзындығы Бер заңы сақталатын аймақта таңдалды. рН 2 кезінде тепе-теңдік адсорбаттағы МО тепе-теңдік концентрациясын анықтауға арналған калибрлеу сызықтарының параметрлері: 2: $R^2 = 0.991$, $a = 19027$, $b = -0.008$; рН 6 кезінде $R^2 = 0.998$, $a=14937$, $b = -0.010$.



Сурет 51 – МО күй диаграммасы (α_0 – басым протондалған форма, α_1 – протондалған форма, $pK_a = 3.46$)

Тепе-теңдік адсорбаттағы МО концентрациясын есептеу үшін рН-ның оптикалық тығыздыққа пропорционалды тәуелділік әсерін ескере отырып, белгілі концентрациясы бар индикатор ерітінділерінде тепе-теңдік ерітінділерінің рН мәнімен бірдей рН мәні жасалды және олардағы оптикалық тығыздық мәні өлшенді (31-кесте).

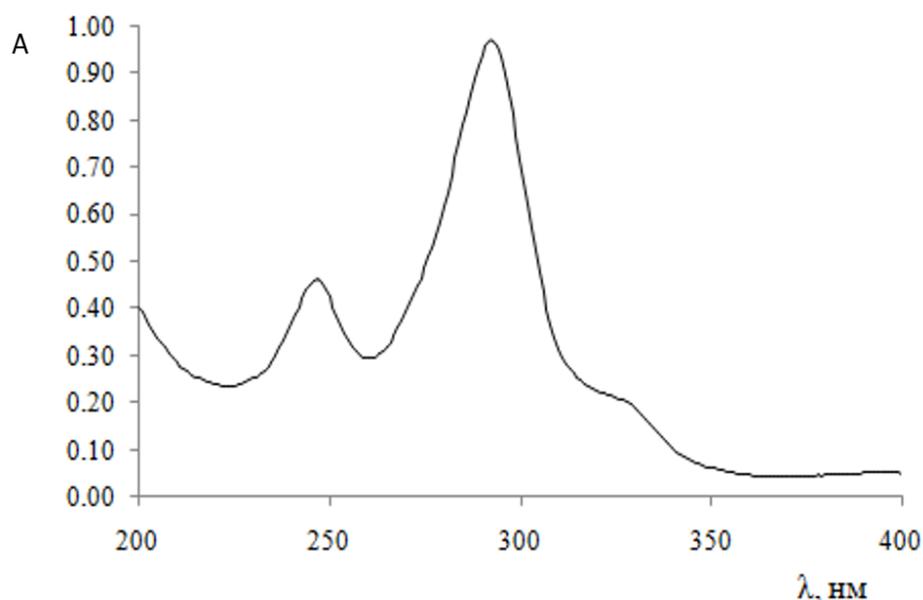
Кесте 31 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбентінде әртүрлі рН көрсеткіште МО адсорбциясы туралы деректер

рН'	Стандартты ерітінділер			Тепе-теңдік адсорбат				$a \cdot 10^2$, ммоль/г	$a_{ср}$, ммоль/г
	λ , нм	A	рН	λ , нм	A	р[Н]	$[MO] \cdot 10^{-5}$, моль/л		
2.00	590	0.403	2.00	590	0.088	2.09	7.21	5.15	5.1
		0.403	2.09		0.094	2.10	7.68	5.06	
		0.404	2.10						
5.00	540	0.578	5.00	540	0.232	5.71	1.32	3.96	3.8
		0.580	5.71		0.252	5.93	1.44	3.72	
		0.579	5.93						
7.00	540	0.610	6.05	540	0.311	6.05	1.84	2.92	2.8
		0.604	6.32		0.249	6.32	1.91	2.78	
		0.610	7.00						
9.00	540	0.579	6.63	540	0.398	6.63	2.27	2.06	2.1
		0.561	6.66		0.396	6.66	2.27	2.06	
		0.562	9.00						

Малахит жасыл (МЖ) – катиондық типтегі индикатор ($[C_{23}H_{25}N_2]^+Cl^-$), рН 0-ден 9 аймағына дейін индикатордың протондалған формасы басым, рН 13-тен протондалған форма жоғары. Сорбция-десорбция процесінде тепе-теңдікке қол жеткізу уақытын анықтау үшін бастапқы концентрациясы $3.50 \cdot 10^{-5}$ моль/л болатын малахит жасыл (МЖ) сорбция кинетикасы [121] зерттелді, ол үшін индикатордың 10 мл ерітіндісі пробиркаларға салынып, 0.0500г АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбенті құйылды, алынған суспензиялар 2, 5, 24 және 48 сағат ұсталынды (уақыттың бір бөлігінде шайқалды), суспензиялардың рН өлшеніліп, центрифугаланды, сонымен қатар адсорбаттың оптикалық тығыздығы мен рН өлшенді (32-кесте). Жұмысшы толқын ұзындығын малахит жасыл сіңіру спектрі бойынша таңдалды (52-сурет).

Кесте 32– МЖ адсорбциялық шамасының уақытқа тәуелділігі (түзу параметрлері: $R^2 = 0.991$, $a = 8107$, $b = 0.038$; $y = 0.038 + 8107x$)

Уақыт, с	рН _{суп}	рН _{с/к}	Δ рН	A	$C_{МЖ}$, моль/л	a , мкмоль/г
2	5.88	6.46	-0.58	0.315	$3.42 \cdot 10^{-5}$	0.16
5	6.37	6.91	-0.54	0.206	$2.07 \cdot 10^{-5}$	2.86
24	6.33	6.63	-0.30	0.205	$2.06 \cdot 10^{-5}$	2.88



Сурет 52 – Ерітіндідегі МЖ сіңіру спектрі ($C_{\text{МЖ}}^0 = 2.33 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН = 6.36)

Индикаторлардың калибрлеу ерітінділері $5,80 \cdot 10^{-6}$ – $4,08 \cdot 10^{-5}$ моль/л концентрацияларымен дайындалды және тепе-теңдік адсорбаттағы индикаторлардың концентрациясын анықтау үшін қолдануға болатын, Бэр заңына сәйкес оптикалық тығыздықтың индикатор концентрациясына тәуелділік калибрлеу қисығы құрылды (33-кесте).

Кесте 33 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇-дегі МЖ адсорбциясы туралы мәліметтер (ерітіндіні бақылау)

рН'	Стандартты ерітінді			Тепе- теңдік адсорбат			a, МКМОЛЬ /Г	a _{орташа} , МКМОЛЬ /Г
	C, моль/л	A	рН	A	р[Н]	[МЖ] · 10 ⁵ , моль/л		
2.00	$1.48 \cdot 10^{-5}$	0.478	2.11	0.376	2.11	1.15	0.66	0.6
		0.483	2.16	0.399	2.16	1.22	0.52	
0.479		3.00	0.425	3.51	1.31	0.34	0.4	
0.480		3.51	0.399	3.69	1.26	0.44		
0.470		3.69						
5.00		0.459	5.00	0.201	5.50	0.65	1.67	1.7
		0.460	5.50	0.189	5.52	0.59	1.76	
		0.478	5.52					
7.00		0.402	5.60	0.180	5.60	0.07	2.82	2.8
		0.403	5.78	0.151	5.78	0.05	2.85	
	0.400	7.00						
9.00	$7.40 \cdot 10^{-6}$	0.401	6.01	0.098	6.01	0.04	2.89	2.9
		0.418	6.08	0.096	6.08	0.03	2.89	

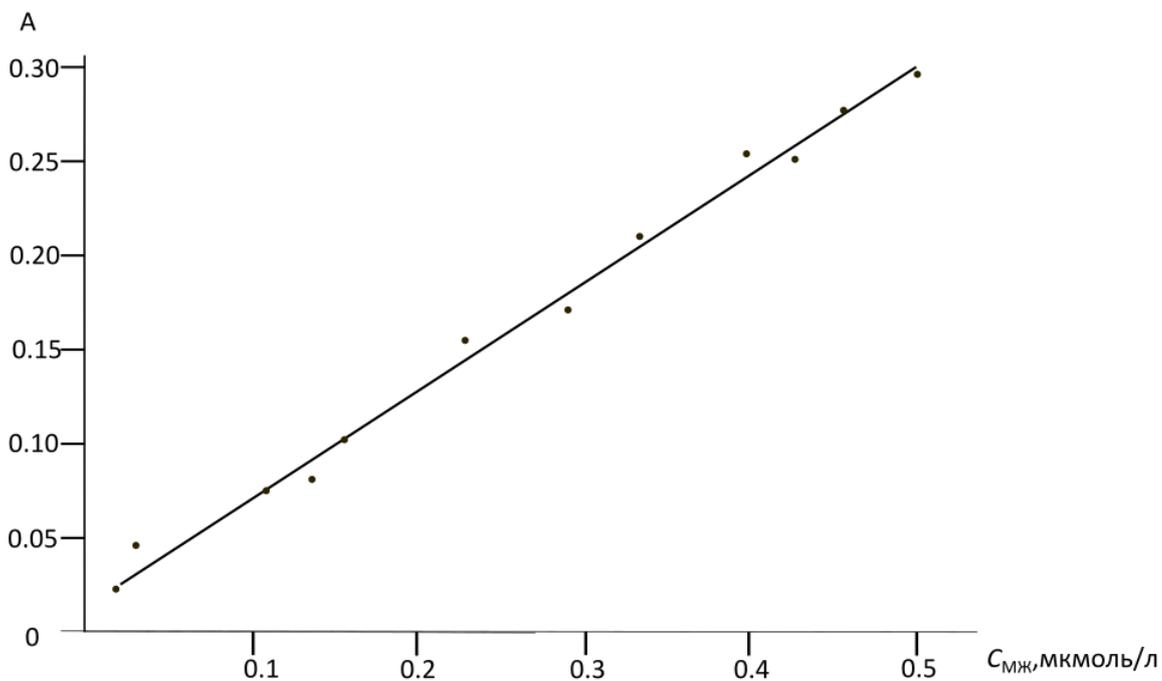
Кесте 34 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбентінде МЖ адсорбциясы (сорбентті бақылау)

Бастапқы адсорбат		Тепе -теңдік адсорбат			a, мкмоль /г	a, %
C ^o _{Ind} , моль/л	pH'	p[H]	A	[Ind], моль/л		
1.48 · 10 ⁻⁵	2.11	2.18	0.038	7.07 · 10 ⁻⁶	1.55	52.2
		2.25	0.041	7.60 · 10 ⁻⁶	1.44	48.7
		2.28	0.036	6.71 · 10 ⁻⁶	1.62	54.7
2.96 · 10 ⁻⁵	12.9	12.27	0.011	1.86 · 10 ⁻⁶	2.59	87.4
		12.35	0.015	2.26 · 10 ⁻⁶	2.51	84.7
		12.36	0.015	2.26 · 10 ⁻⁶	2.51	84.7

34-кесте, МЖ адсорбциясы концентрациясы 1.48 · 10⁻³ моль/л рН-12,9 кезінде зерттелді, қажетті қышқылдық NaOH және HCl, 0,0500 г сорбент көмегімен жасалынды. Тепе-теңдік адсорбаттағы индикатор концентрациясын анықтау үшін 2.22 · 10⁻⁶–1.48 · 10⁻⁵ моль/л кезінде рН 2 ($R^2 = 0.994$, $a = 5600$, $b = 0.002$) және рН 12,9 концентрация интервалында 2.46 · 10⁻⁶–1.48 · 10⁻⁵ моль/л ($R^2 = 0.994$, $a = 9800$, $b = 0.007$), калибрлеу ерітінділері дайындалды, концентрация диапазонында малахит жасылының оптикалық тығыздығы рН 5,50-7.00 аралығында тәуелді емес. (35-кесте). Бұл ерітінділерді дайындау үшін пробиркаларға 0,9-дан 6,0 мл-ге дейін бастапқы концентрациясы 1.48 · 10⁻⁵ моль/л рН =2 көрсеткішінде индикатор ерітіндісін құйямыз, 0,1 моль/л HCl ерітіндісімен 6 мл-ге жеткіземіз. МЖ калибрлеу ерітінділерін рН > 12 кезінде дайындау үшін пробиркаларға 2.96 · 10⁻⁵ моль/л концентрациясы бар 0,5-тен 3,0 мл-ге дейінгі индикатор ерітіндісін құйып, 3 мл аминосірке буферін қосып, сумен 6 мл дейін жеткіземіз. Калибрлеу ерітінділерінің 20 минуттан кейін оптикалық тығыздығы мен рН көрсеткіші өлшеніп, калибрлеу графиктері тұрғызылды (53-сурет). Ерігіштік өнімінің мәндері металл катионының гидролиз константасын және модификацияланған анионалмастырғыш бетінің протонизациясын ескере отырып есептеледі (36-кесте).

Кесте 35 – МЖ оптикалық тығыздығының рН-қа тәуелділігі

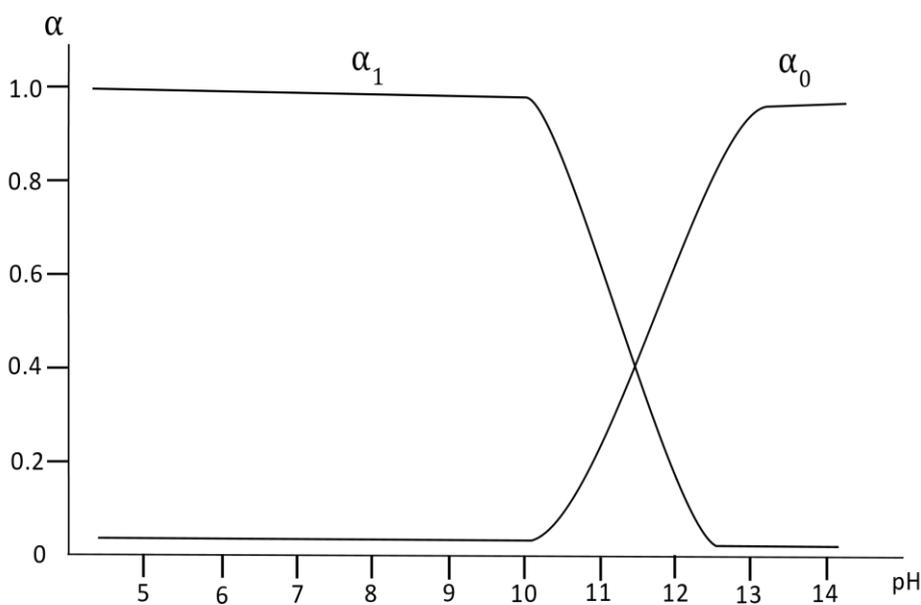
pH	4.50	5.50	6.00	6.50	7.00	7.50
A	0.368	0.365	0.366	0.367	0.368	0.365



Сурет 53 – МЖ калибрлеу сипаттамасы (түзу сызык параметрлері: $R^2 = 0.991$, $a = 8107$, $b = 0.038$)

Кесте 36 – K_S МКҚ-Сit ерігіштік константасын есептеу нәтижесі мен ерігіштігі бойынша деректер

pH	h, моль/л	f	A	$C_{Me(II)}$, моль/л	$[Cit^{2-}]$, моль/л	$-\lg K_S$
4.89	$1.29 \cdot 10^{-5}$	115.055	0.277	$4.50 \cdot 10^{-5}$	$3.91 \cdot 10^{-7}$	16.19
4.91	$1.23 \cdot 10^{-5}$	108.131	0.280	$4.51 \cdot 10^{-5}$	$4.17 \cdot 10^{-7}$	16.20
4.86	$1.39 \cdot 10^{-5}$	126.405	0.275	$4.48 \cdot 10^{-5}$	$3.54 \cdot 10^{-7}$	16.17



Сурет 54 – Әр түрлі pH кезінде ерітіндіде МЖ формаларының болуы (α_0 – аса протондалған форма, α_1 – протондалған форма, $pK_a = 11.94$)

Индикатордың шығу диаграммасына сәйкес (54-сурет) бір типтегі бөлшектер басым болатын 2-9 аралығындағы оптикалық тығыздық тұрақты болып қалуы керек. Сондықтан индикаторлардың оптикалық тығыздығы әр түрлі рН және тұрақты концентрацияда өлшенді (37-кесте).

Кесте 37 – МЖ ерітіндісінің оптикалық тығыздығының рН-қа тәуелділігі ($C_{\text{МЖ}} = 2.92 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

рН	<i>A</i>
6.00	0.263
6.20	0.265
6.40	0.262
6.60	0.264
6.80	0.264
7.00	0.265

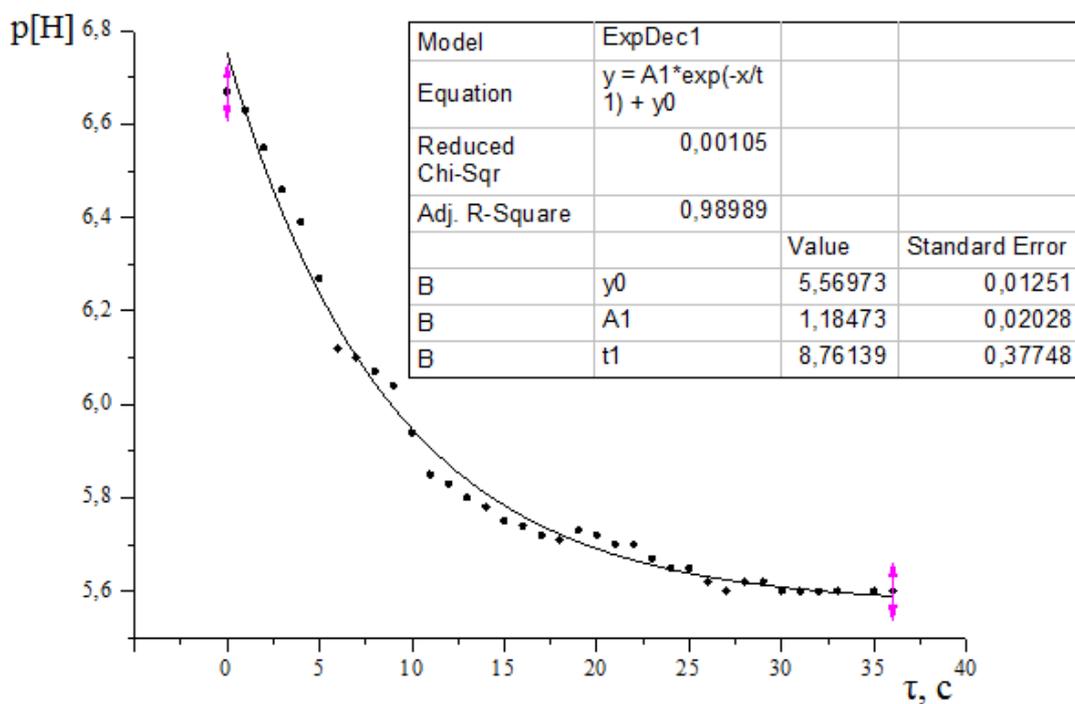
Кинетикалық әдіспен сорбент бетінің функционалдық тобының pK_a мәнін бағалау үшін стаканға 10 мл су құйылды, судың бастапқы pH^0 өлшеніп, сорбенттің 0,0750г өлшенген бөлігі қосылды және рН өзгерісі индикатордың қатысуымен тұрақты рН мәні орнатылғанша тіркелді (38-кесте, 55, 56-суреттер).

Кесте 38 – Сорбент – H_2O - индикатор жүйесінде уақыт бойынша рН өлшенген деректер

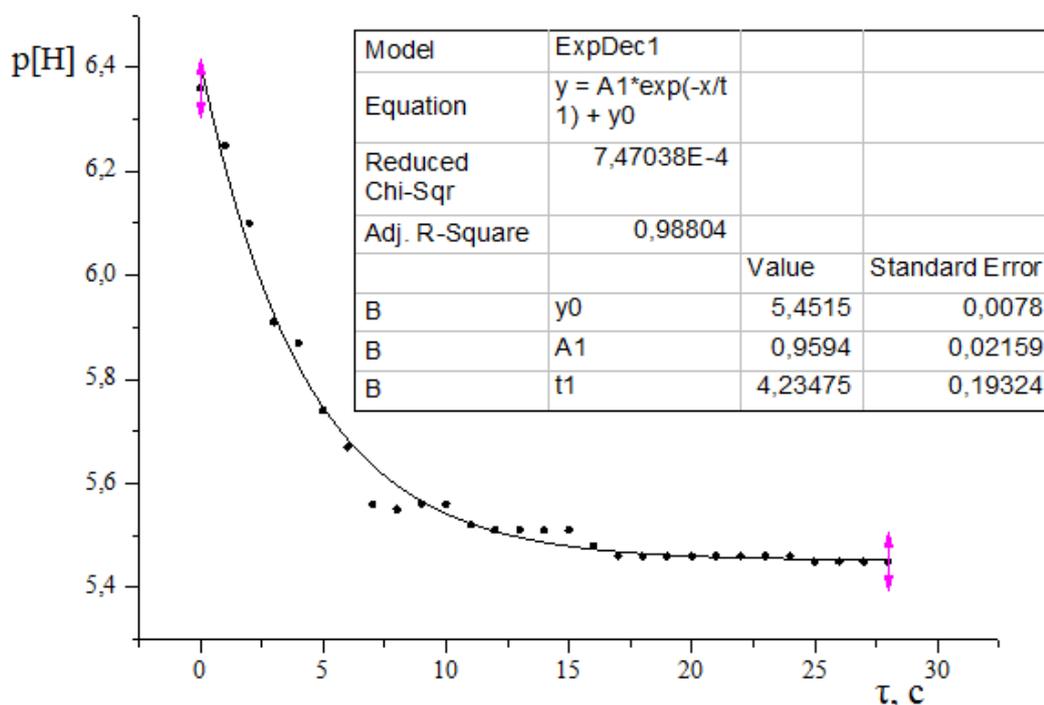
МО		МЖ	
τ, c	p[H]	τ, c	p[H]
1	2	3	4
0	6.67	0	6.36
1	6.63	1	6.25
2	6.55	2	6.10
3	6.46	3	5.91
4	6.39	4	5.87
5	6.27	5	5.74
6	6.12	6	5.67
7	6.10	7	5.56
8	6.07	8	5.55
9	6.04	9	5.56
10	5.94	10	5.56
11	5.85	11	5.52
12	5.83	12	5.51
13	5.80	13	5.51
14	5.78	14	5.51
15	5.75	15	5.51
16	5.74	16	5.48
17	5.72	17	5.46
18	5.71	18	5.46
19	5.73	19	5.46
20	5.72	20	5.46

38-кестенің жалғасы

1	2	3	4
21	5.70	21	5.46
22	5.70		
23	5.67	22	5.46
24	5.65		
25	5.65	23	5.46
26	5.62		
27	5.60	24	5.46
28	5.62		
29	5.62	25	5.45
30	5.60		
31	5.60	26	5.45
32	5.60		
33	5.60	27	5.45
35	5.60		
35	5.60	28	5.45
36	5.60		



Сурет 55 – Сорбент- H₂O – МО жүйесіндегі рН уақытқа байланысты өзгеруі (V_{е-ді} = 10 мл; 0,05 г сорбент; есептеу параметрлері R² = 0.990; y₀ = 5.57±0.013; рН (эксп.) 6,67; рН (есеп.) 6,75; рK₁ = 4.39)



Сурет 56 – Сорбент- H₂O – МЖ жүйесінде рН уақытқа байланысты өзгеруі ($V_{e-ді} = 10$ мл; 0,05 г сорбент; есептеу параметрлері $r = 0.988$; $y_0 = 5.452 \pm 0.008$; рН (эксп.) 6,36; рН (есеп) 6.41; $pK_1 = 4.49$)

Бұл 56-суреттерден көріп отырғандарыңыздай, параллель тәжірибелер қанағаттанарлық түрде біріктіріледі. Сорбент бетінің қышқылдық-негіздік орталықтарын тіркеу үшін Гамметтің индикаторлық әдісін қолданды [99, р. 17-23]. Оның негізінде бірнеше индикаторлардың адсорбция процесі жатыр, олардың pK_a тиісті беткі орталықтардың қышқылдық күшіне жауап береді (39-кесте).

Кесте 39 – Модификацияланған аниониттің бетінде индикаторлардың адсорбциялану мәліметтері мен есептеулері ($V_{Ind} = 10$ мл; $V_{бoc} = 10$ мл; $m = 0.05$ г; $l = 10$ мм)

Индикатор	$\lambda_{эф}$, нм	Бастапқы ерітінді Ind			Әрекеттесуден кейінгі Ind ерітінді				Нәтиже				Тексеру			a , ммоль/г	q_u , ммоль/г	
		C_{Ind} , моль/л	A_0	pH_0	$pH_{суп}$	$pH_{с/к}(pH_1)$	ΔpH	A_1	$V_{бoc}$, мл	V_{Ind} , мл	C_{Ind} , моль/л	A_2	pH_2	A_3	pH_3		Әдіс I	Әдіс II
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Метило ранж	375	$1.00 \cdot 10^{-4}$	0.772	6.19	6.31	6.50	-0.19	0.122	9.00	1.00	$1.00 \cdot 10^{-4}$	0.738	6.46	0.729	6.43	0.0170	0.0158	0.0162

39-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Метилленді көгілдір	550	$1.00 \cdot 10^{-4}$	0.713	5.83	6.11	6.41	-0.30	0.068	9.50	0.50	$1 \cdot 10^{-4}$	0.710	6.41	0.724	6.46	0.0168	0.0180	0.0182
Индигокармин	232	$6.00 \cdot 10^{-5}$	0.757	6.00	7.07	7.19	-0.12	0.418	9.50	0.50	$6.00 \cdot 10^{-5}$	0.753	5.88	0.716	5.73	0.0580	0.0053	0.0053
Ніл көгі	350	$1.00 \cdot 10^{-4}$	0.604	3.56	4.66	4.86	-0.20	0.014	9.10	1.00	$1.00 \cdot 10^{-4}$	0.602	4.53	0.618	3.51	0.0156	0.0162	0.0163

3.5 Металл катиондарының сорбциясы

Аниониттің лимон қышқылымен модификациясы АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбентінің бетінде аралық қабат жасайды, ол бір жағынан цитрат анионының оң зарядталған триметиламмоний бетінің орталықтарымен электростатикалық әрекеттесуі арқылы бетіне мықтап бекітілген, екінші жағынан, теріс электронды тығыздығы бар карбонил топтарына ие. Ауыр металл катиондарының сорбциясы электростатикалық механизм бойынша теріс электронды тығыздықтың жергілікті орталықтарымен, атап айтқанда карбонил оттегі атомымен үйлестіру өзара әрекеттесуі арқылы жүзеге асырылады.

Анион алмастырғыштарды модификациялаудың негізгі мәселесі функционалды топтардың біркелкі қолданылуын және металл катиондарының біркелкі тұндырылуын бақылау болып табылады. Біркелкі таралуын анықтау үшін модельдік жүйелер ретінде бетті колориметриялық лиганд-катион жұптарымен бояу әдісі қолданылады, олардың бетінде таралуы сорбциялық-спектроскопиялық және визуалды фотометриялық әдістермен оңай бақыланады. Полимерлі сорбенттердің беткі қабатында металл катиондарының таралуын зерттеу үшін хромогенді комплекс түзетін реагенттерді, мысалы, фторидтерді қолдану стандартты болып табылады. Колориметрия әдісінің артықшылықтары бұл жоғары сезімталдық, қарапайымдылық, реакцияның жылдамдығы, қарапайым құралдарды қолдана отырып талдау және әртүрлі заттардың қатысуымен түс өзгеруінің оңай байқалатын сигналы [122].

Анион алмасу сорбенттері полимерлі материалдардың қатарына жататындықтан, анион алмасу шайырында сорбцияланған заттың таралуын жылдам химиялық скрининг үшін оптикалық тану мен смартфонның цифрлық кескінді өңдеу бағдарламасымен үйлесуі ұсынылады [123]. Біз лимон қышқылымен (cit) модификацияланған анион алмасу сорбентінің бетінде сорбцияланған заттың таралу моделін ұсындық. Модель қатты фазалы

спектрофотометрия әдісімен де, көрнекі түрде де сорбент бетінде сорбаттың таралу біркелкілігін тікелей анықтауға мүмкіндік береді [124].

Матрицада иммобилизацияланған реагентті таңдаған кезде біз сезімтал, селективті және бөлме температурасында тез пайда болатын түсті реакцияға қойылатын талаптарды басшылыққа алдық. Реагент және алынған түсті кешен сулы ерітінділерде аздап еритін, полимерлі фазада берік ұсталып, металл катиондарымен тұрақты комплекстер түзу қабілетін сақтауы керек. Модельдік жүйе ретінде ализарин қызыл (АҚ) хромофор реагентімен фтор және цирконий Zr(IV)-АҚ (б) кешені бар соңғы сорбенттің түсінің ретті өзгеруі



Сурет 57 – Модификацияланған ионалмастырғыш сорбент түсінің бастапқы (а), иммобилизацияланған АҚ (ә) аралық күйге және иммобилизацияланған Zr(IV)-АҚ (б) кешені бар соңғы сорбенттің түсінің ретті өзгеруі

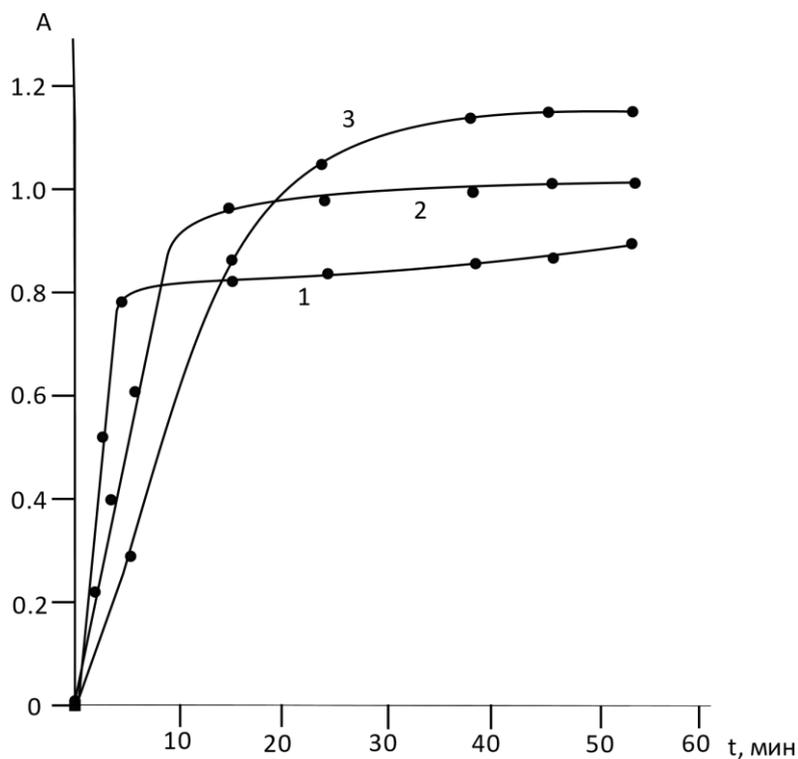
Аналитикалық сигнал Zr(IV)-АҚ комплексінің 520 нм [125] кезіндегі абсорбциялық максимумында фторид ерітіндісімен жанасу алдындағы және одан кейінгі оптикалық тығыздықтардың айырмашылығы ретінде алынды. Колориметриялық анықтау нұсқасында полимер смартфон арқылы ақ парақта суретке түсірілді. Сандық кескінді өңдеу үшін біз сандық кескіннің әрбір бөлімінің түс қарқындылығын бекітетін және әр пикселді RGB арналарының сызықты емес комбинациясы ретінде көрсететін өз бағдарламамызды қолдандық.

Модификацияланған сорбент фторидтердің модельдік ерітіндісімен жанасқанда полимер фазасында аналитикалық реакцияның жылдам жүруі байқалады, бұл сорбенттің ерітіндімен жанасуының оңтайлы уақытын таңдауға мүмкіндік береді (58-сурет). Бұл тәуелділіктер классикалық көрініске ие және түс сигналының тұрақтануы ерітіндідегі сорбцияланатын заттың концентрациясына байланысты 10-20 минут ішінде қол жеткізіледі.

Бояу тұрақты және бірнеше апта бойы 20 минутқа дейінгі экстракция уақытымен және кейіннен сорбентті ерітіндіден алып тастаған кезде сақталады. Аналитикалық сигналдың өзгеруінен алынған заңдылықтары модификацияланған сорбентке тән және оның бетіндегі барлық сорбциялық процестерге ортақ.

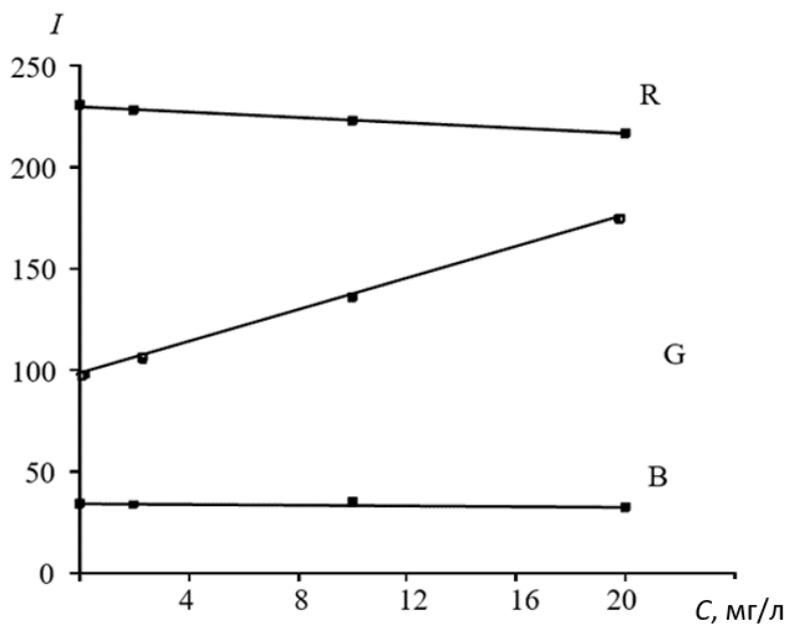
Әртүрлі координаталар жүйесіндегі түстің өзгеруі арқылы алынған цифрлық сигнал үлгідегі талданатын заттың концентрациясына байланысты колориметриялық сипаттама болып табылады. Сорбаттың таралу біркелкілігін колориметриялық анықтау нұсқасында смартфонды колориметриялық құрылғы ретінде оптодтың цифрлық бейнесін алу және өңдеу үшін қолдандық. Сандық кескіннің әрбір пикселіндегі оптикалық тығыздық бағдарламалық қамтамасыз

ету арқылы R, G, B түсті арналарының жеке интенсивтілігіне (I) бөлінеді (59-сурет).



1 - 1; 2 - 5; 3 - 10

Сурет 58 – Zr(IV)-АҚ беттік комплексі бар ион алмастырғыш сорбенттің аналитикалық сигналының фторид ерітінділерімен жанасу уақытына тәуелділігі, С, мг/л

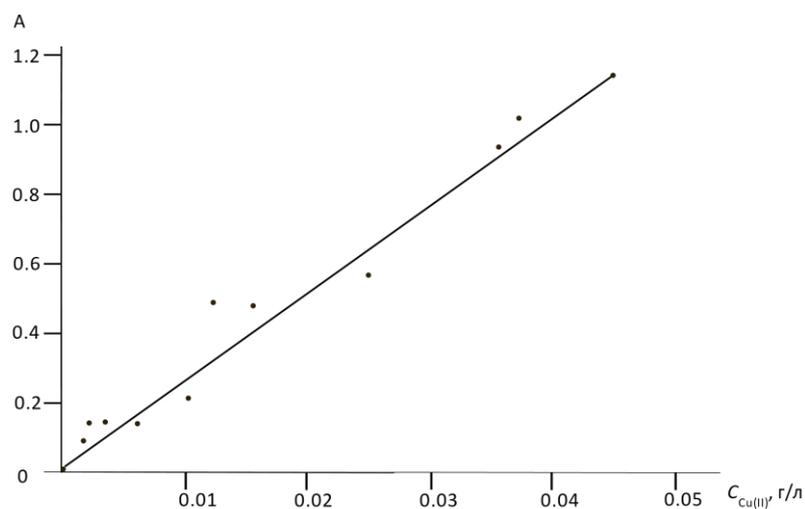


Сурет 59 – R,G,B арналарының қарқындылығының түс шкаласы кескінінің пикселі үшін сорбцияланған фтор аниондарының концентрациясына тәуелділігі

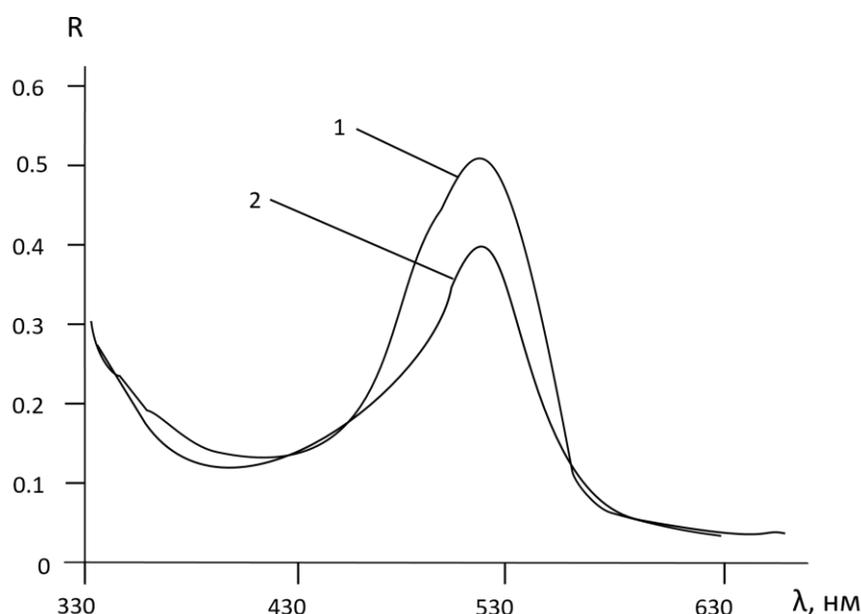
R, G, B түсті арналары бойынша бөлінген бақыланатын оптикалық тығыздықты қолданатын калибрлеу қисықтары келбеу және сызықтық диапазонында ерекшеленеді. Сорбцияланатын заттың біркелкі таралуын бақылау үшін таңдалған фтор аниондары бар Zr(IV)-АҚ комплексі сары түске боялғандықтан, жасыл арна (G) күткендей ең жарық арна болып шықты. G арнасының сызықтық қарқындылық диапазоны $G=(173.8\pm 0.7)+(722\pm 11)\cdot C_F$ спектрофотометриялық диапазонды толығымен қамтиды және r 0.9993 корреляция коэффициентімен 0.1–30 мг/л құрайды. Эксперимент жағдайында смартфонды қолданып түс өзгерісін анықтау шегі 0.03 мг/л сорбцияланған затқа спектрофотометрмен қайта өлшелініп қайта есептелді, бұл 0.1 мг/л анықтау шегінен төмен. Осылайша, смартфоннан алынған сандық кескін және сәйкес кескінді өңдеу бағдарламалары арқылы модификацияланған ион алмасу сорбентінің бетінде сорбцияланған заттың біркелкі таралуы дәлелденді. Бұл жағдайда түстерді өлшеу әдісі талдаудың физика-химиялық әдістерімен салыстырғанда анағұрлым сенімді, өйткені бірлік сигналын қолдануға емес, ион алмасу сорбентінің толық бетінің сандық ақпаратын тиімді пайдалануға негізделген.

3.5.1 Мыс сорбциясы

Үлгі ретінде алынған ерітінділерден Cu(II) катиондарын сорбциялау ерітіндінің концентрациясын, рН және иондық күшін өзгерту арқылы статикалық жағдайда жүргізілді. Cu(II) катиондарының АВ-17-8 анонитімен және оның модификацияланған АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбентімен сорбциялануын зерттеу үшін қоспаның үлгілік ерітіндісі қолданылды: әртүрлі концентрациядағы 0,5 мл Cu(II), 1,5 мл фосфат буферлі КН₂РО₄ ерітіндісі және хромогендік органикалық лиганд ретінде 1 мл 0,025% ПАН қосылды. Ерітіндідегі металдардың мөлшері, калибрлеу қисығы бойынша ПАН мен кешенді түзу арқылы спектрофотометриялық әдіспен анықталды. Осы шарттарда Cu(II) сорбциясын Қазақстан Республикасының табиғи және техногендік суларының көпшілігінде МКҚ мөлшеріне сәйкес келетін концентрациялардың кең диапазоны үшін калибрлеу тәуелділігі құрылды (60-сурет). Сорбент фазасы диффузды шағылысу спектрофотометриясы арқылы зерттелді (61-сурет).



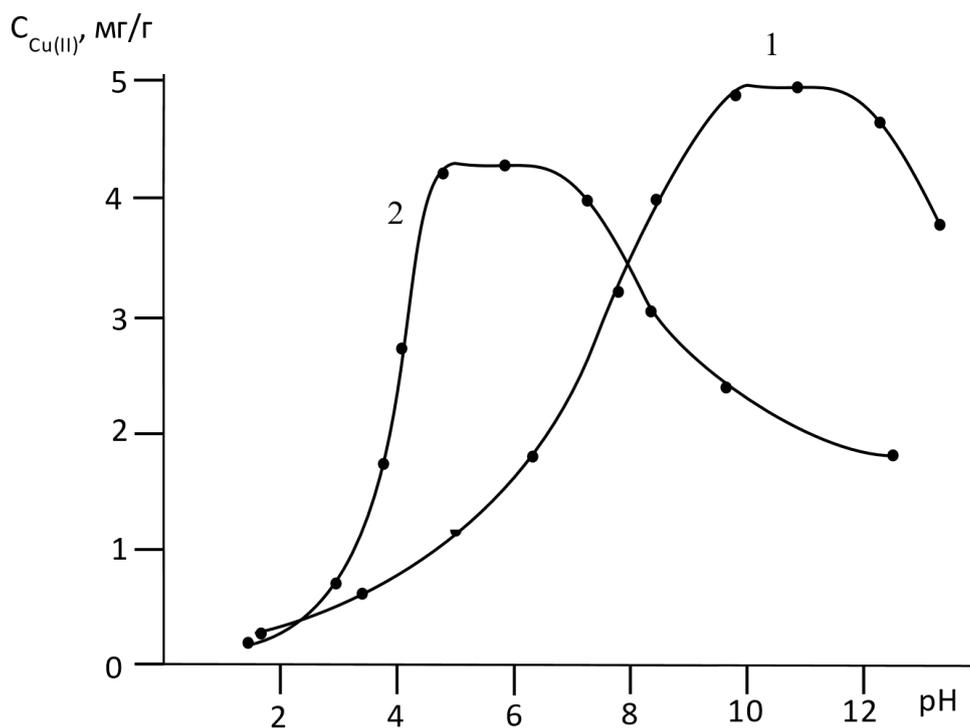
Сурет 60 – Судағы Cu(II) катиондарын бақылау үшін калибрлік тәуелділік



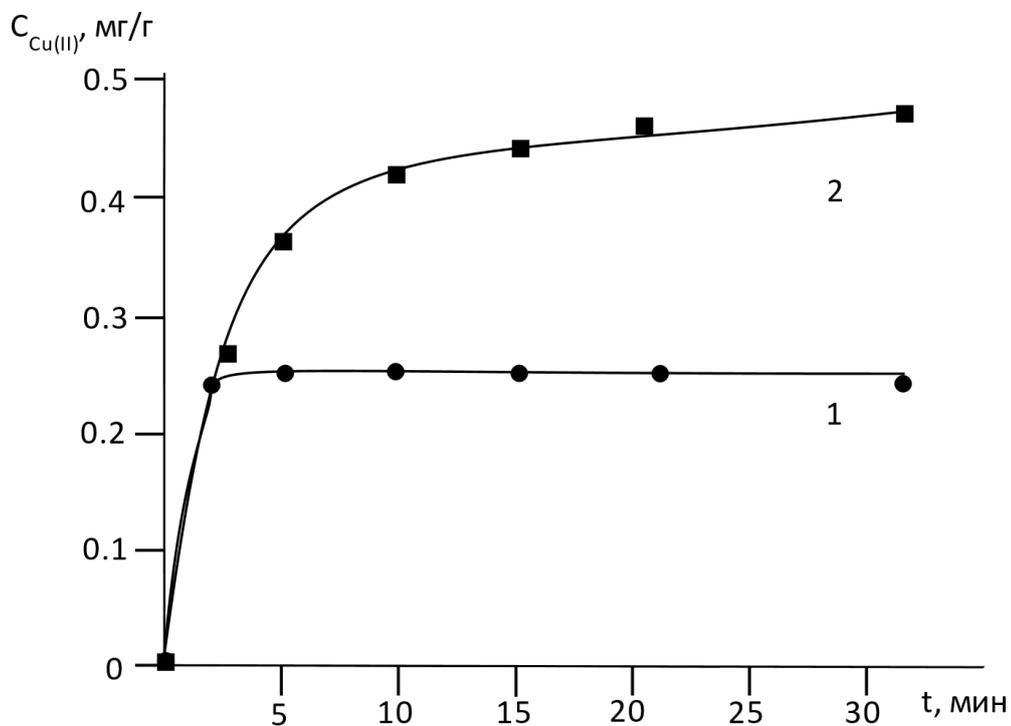
Сурет 61 – Бейтарап (1) және қышқыл (2) ортадағы АВ-17-8:С₆Н₈О₇ бетіндегі Cu(II) шағылысу спектрі

АВ-17-8:С₆Н₈О₇ модификацияланған анионалмастырғыштың моно алмастырылған Cu(II) комплексі және цитрат топтарымен басқа металл катиондарына тән заңдылықтар қарастырылды. Модификацияланған анионалмастырғыштың бетіндегі Cu(II) катиондарының тұрақтануы цитрат тобының оттегімен коваленттік байланыстардың және басқа электрон донорлық орталықтармен координациялық байланыстардың түзілуі есебінен жүзеге асады. Алынған Cu(II) комплексі сұйылтылған сілтілердің әсеріне өте төзімді, нәтижесінде рН > 8 негізгі ортада сорбция өте баяу жүреді және уақыт өте келе ортаның рН-ына байланысты комплекс тіпті диссоциацияланады, ол сорбциялық максимумның модификацияланған сорбенттегі бейтарап рН мәндер диапазонына ығысу түрінде көрінеді (62-сурет). Динамикалық режимде сорбция анионалмастырғыштың екі түрін де қолдана отырып жылдам жүреді,

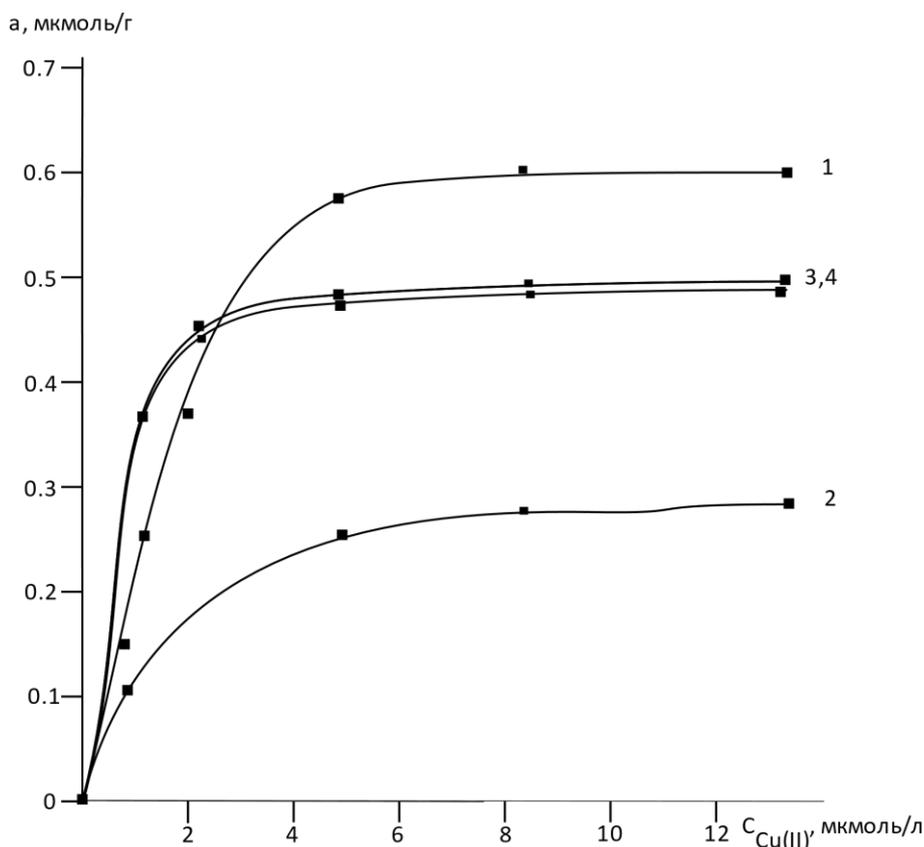
бұл сорбциялық кинетиканың сақталуын модификацияланған сорбенттің артықшылығы ретінде қарастыруға мүмкіндік береді (63-сурет).



Сурет 62 – Cu(II) сорбциясының АВ-17-8 (1) және АВ-17-8:С₆Н₈О₇ (2) ортаның рН-на тәуелділігі



Сурет 63 – АВ-17-8 (1) және АВ-17-8:С₆Н₈О₇ (2) бойынша Cu(II) сорбция кинетикасы



Сурет 64 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇ бейтарап (1) және қышқылдық (3) ортадағы және АВ-17-8 бойынша бейтарап (4) және қышқыл (2) ортадағы Cu(II) катиондарының сорбция изотермасы

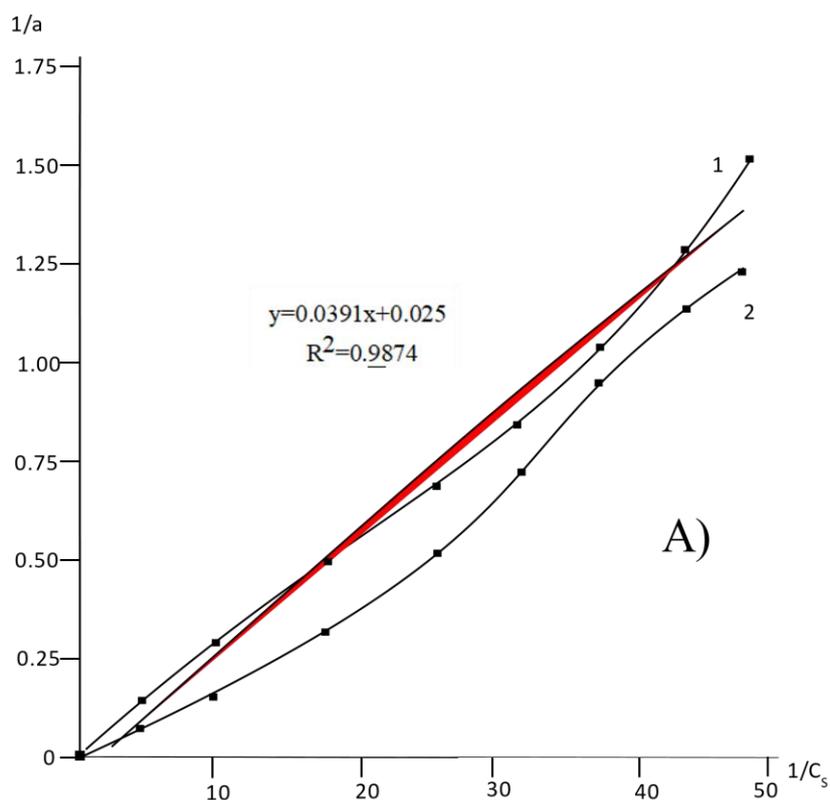
64-суретте бастапқы және модификацияланған анионалмастырғыштарда (АВ-17-8:С₆Н₈О₇) сулы ерітінділерден Cu(II) иондарының сорбциялануын зерттеу нәтижелері бойынша олардың сорбция изотермаларының көмегімен тепе-теңдік жағдайында сорбенттердің қасиеттерін бағалау алынды. Модификацияланған анионалмастырғыштың сыйымдылығы бастапқы анионалмастырғышқа қарағанда әлдеқайда жоғары, жұтылған Cu(II) ионының мөлшері бастапқы ерітіндінің концентрациясы жоғарылаған сайын артады. Cu(II) толық сорбциясы бастапқы ерітіндідегі 0,01 моль/л-ден аз концентрацияда қол жеткізілді. Модификацияланған анион алмастырғыш шайырдың сорбциялық изотермасы L-пішінді. L-тәрізді формалар беттік деңгейде адсорбция жылуының тәуелсіздігімен және еріткішпен бәсекелестіктің болмауымен сипатталады. L-типті изотермалары бар сорбенттердің сорбциясы үшін ең қолайлы бетті құрайды.

Алынған тәжірибелік мәліметтер негізінде Cu(II) бастапқы анионалмастырғыш шайырмен және модификацияланған анионалмастырғышпен сорбциялау үшін Ленгмюр изотермаларының параметрлері есептелді (40-кесте). Сорбциялық шаманың сызықтық тәуелділігі тепе-теңдік концентрацияларының барлық диапазонында дерлік байқалады (65-сурет), бұл ерітіндідегі адсорбаттың тепе-теңдік концентрациясының түзілуіне сәйкес келеді. Графикалық және есептеу әдістерімен алынған теңдеудің

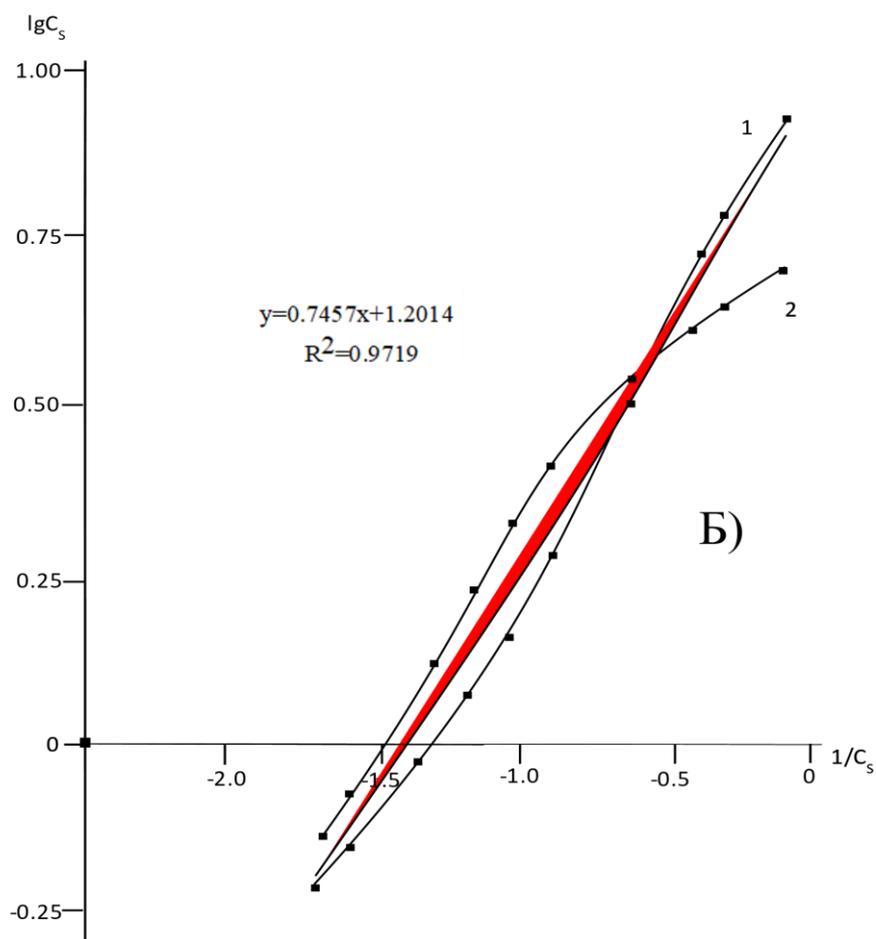
тұрақтылығы бастапқы сорбенттен модификацияланған анион алмастырғышқа дейін артады. Алынған тәжірибелік мәліметтер негізінде АВ-17-8:С₆Н₈О₇ түзілген цитрат топтары бар Cu(II) комплекстерінің шартты тұрақтылық константаларына есептеу жүргізілді (41-кесте).

Кесте 40 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇ модификацияланған аниониттер арқылы Cu(II) катиондарын сорбциялау нәтижелері бойынша тәжірибелік және сызықтық деректері

C, мкмоль/л	C _s , мкмоль/л	a, мкмоль/г	Сорбция изотермасының жуықталуы			
			Ленгмюр		Фрейндлих	
			1/ C _s	1/a	lgC _s	lg a
0,05	0,023	0,61	42,9	1,64	-1,63	-0,21
0,10	0,027	1,19	36,9	0,83	-1,56	0,07
0,25	0,090	2,14	11,1	0,46	-1,04	0,33
0,50	0,200	5,04	5,0	0,19	-0,69	0,70
0,75	0,360	7,88	2,8	0,12	-0,44	0,89
1,00	0,541	8,49	1,8	0,11	-0,26	0,92



Сурет 65 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇ (1) және бастапқы АВ-17-8 (2) аниониттер арқылы Cu(II) катиондарының сорбциялануының Ленгмюр (А) және Френдлих (Б) изотермаларының сызықтық кескіндері, 2 парақ



Сурет 65, 2 парақ

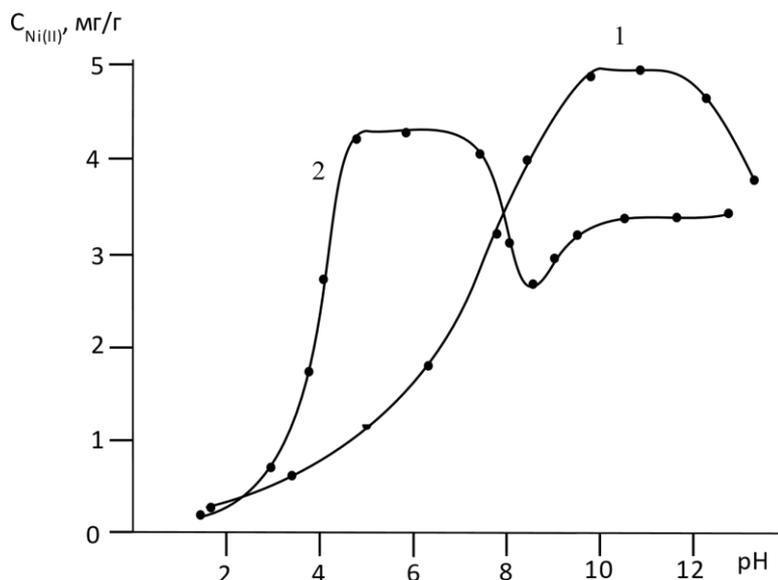
Кесте 41 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇ Cu(II) комплексінің шартты тұрақтылық константаларын анықтауға арналған тәжірибелік деректер

C _{Cu} , М	[Cu], М	A _{Cu} , моль/г	[CuL] (a _{Cu} , М)	[L], М	lg β'
4,7·10 ⁻⁶	4,7·10 ⁻⁶	8,5·10 ⁻⁹	1,3·10 ⁻⁵	3,2·10 ⁻³	2,9
7,8·10 ⁻⁶	7,6·10 ⁻⁶	6,2·10 ⁻⁸	9,2·10 ⁻⁵	3,1·10 ⁻³	3,6
1,1·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁷	2,0·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻³	3,8
1,7·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁷	2,3·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻³	3,7
2,5·10 ⁻⁵	2,4·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁷	2,5·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻³	3,5
Орташа мәндері lg β'					3,5±0,4

Ерітіндімен салыстырғанда АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбент бетіндегі тұрақтылық константасының бірнеше реттік өзгеруімен көрсетілген беттік егілген топтары бар Cu(II) кешендерінің тұрақтылығының жоғарылауы анионит бетінің төрттік триметиламмоний орталықтарында лимон қышқылы аниондарының қабатын бекітумен байланысты. Жүргізілген зерттеулер АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбентінің өзінің сорбциялық қасиеттерін және Cu(II) катионымен комплекстеу қабілетін жақсартатынын көрсетті. Лимон қышқылының карбоксил топтары бар Cu(II) кешендерінің түзілу шарттары және спектрлік сипаттамалары әдебиетте келтірілген ерітінділермен іс жүзінде сәйкес келеді [126].

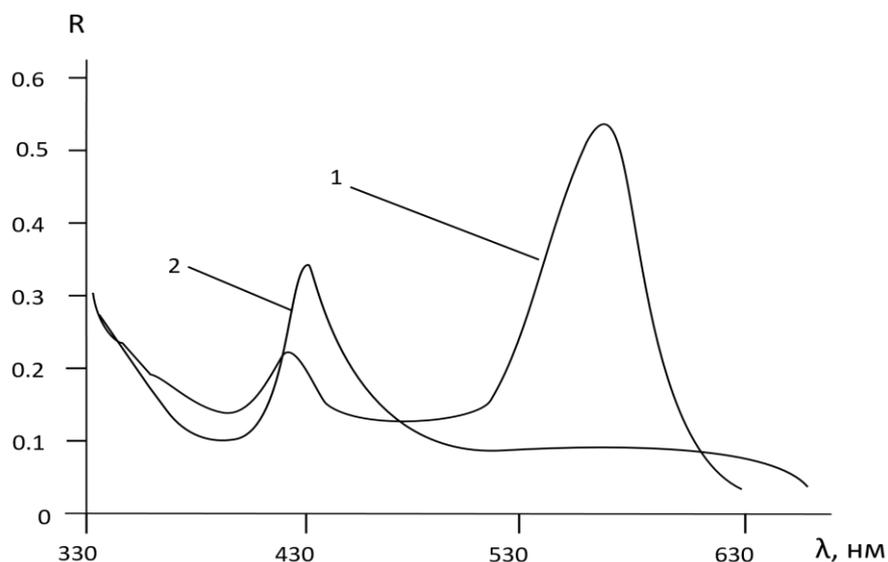
3.5.2 Никель сорбциясы

Сорбцияның оңтайлы рН интервалдарын және комплекс түзілу заңдылықтарын белгілеу мақсатында сорбцияланған Ni(II) мөлшерінің ерітіндінің рН-на тәуелділігі түріндегі модификацияланған анион алмастырғышпен өзара әрекеттесуге Ni(II) ерітінділерінің қышқылдығының әсері зерттелді (66-сурет).

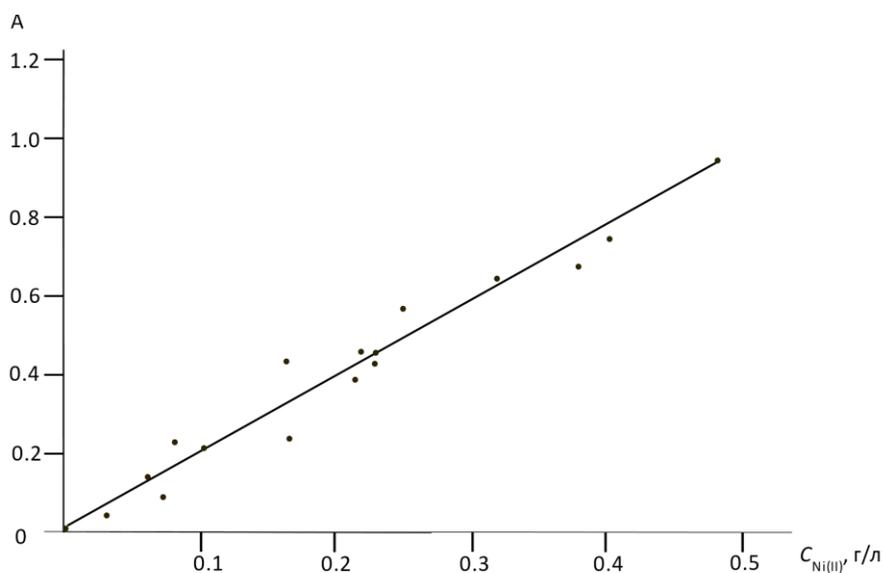


Сурет 66 – АВ-17-8 (1) және АВ-17-8:С₆Н₈О₇ (2) Ni(II) сорбциясының ортаның рН-на тәуелділігі

Модификацияланған анион алмастырғышта сорбция және Ni(II) кешенінің түзілуі рН 4-7 және рН 10-12 екі аралықта жүреді. Сорбцияның максималды мәні рН 5-7 кезінде байқалады, ал модификацияланған анионитте бейтарап ортада болады. АВ-17-8:С₆Н₈О₇/Ni(II) шағылысу спектрінде (67-сурет) металл:анион алмастырғыштың карбоксил тобы 1:1 қатынасында белсенді беттік орталықтары бар Ni(II) кешенінің түзілуіне байланысты толқын ұзындығы 545 нм болғанда максимум байқалады. Ni(II) ерітінділерінің рН 8-10 мәні кезінде шағылу максимумы анион алмастырғыштың металл:карбоксил тобының қатынасы 1:2 болатын Ni(II) кешенінің түзілуіне байланысты 430 нм-ге сәйкес келеді және онда 545 нм аймағында шағын үстірт болып табылады. Калибрлеу қисығы 1:1 комплексті құрайтын Ni(II) катиондарының кең ауқымында сызықты болып қалады (68-сурет).



Сурет 67 – Ерітіндінің рН 5–7 (1) және рН 8–10 (2) кезіндегі АВ-17-8:С₆Н₈О₇ да Ni(II) сорбциялаудан кейінгі шағылысу спектрі

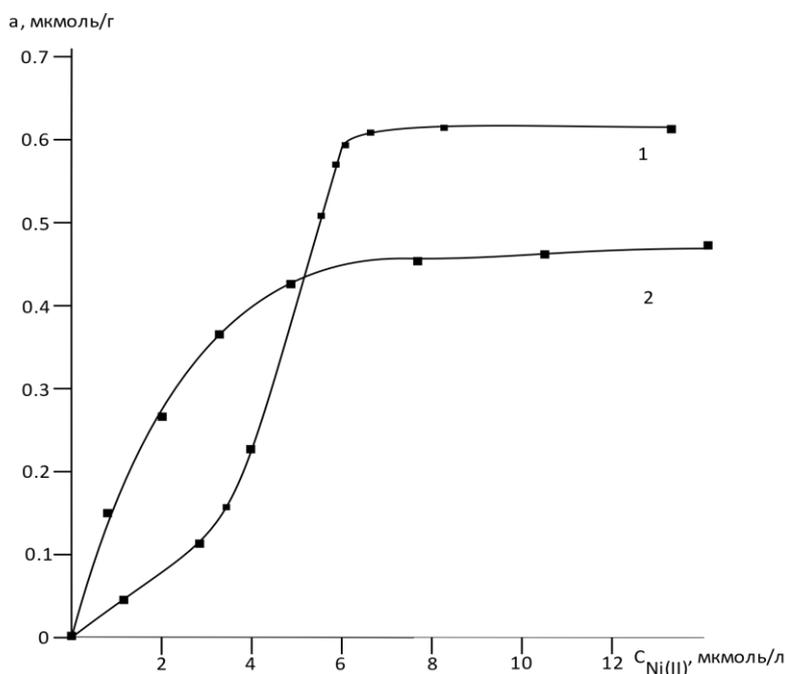


Сурет 68 – Ni(II) калибрлеу қисығы

Суда, рН-ға байланысты, бірнеше металл иондары болса, онда анион алмастырғыш шайырдың функционалды топтары осы металдармен селективті әрекеттесіп, бір, екі, поли-лиганд кешендерін түзе алады. Егер кешендердің орталық және донорлық атомдарының табиғатын қарастыратын болсақ, негізінен бір лигандты Ni(II) кешенінің түзілуімен түсіндіруге болады. Льюис теориясына сәйкес, комплекс түзілуін қышқылдың рөлін электрон акцепторы (орталық атом), ал негіздің рөлін электрон доноры (лигандтар) атқаратын қышқылдық-негіздік тепе – теңдігінің бір түрі ретінде түсіндіруге болады.

Льюистің қышқылдық-негіздік кешентүзу реакциялары кезінде жақындығын айқындайтын маңызды сипаттамалары ретінде Пирсон жұмсақтық пен қаттылық ұғымын енгізді. Қатты Льюис қышқылдары (комплектүзгіш-катиондар) салыстырмалы түрде төмен электртерістігімен,

жоғары поляризациялық күшімен, шағын ион мөлшерімен сипатталады; жұмсақ қышқылдар үшін қасиеттері қарама-қарсы. Ионның қаттылығы немесе жұмсақтығы негізінен оның электрондық құрылымымен анықталады: ең қатты катиондар инертті газдың электрондық құрылымына ие және бос (немесе ішінара толтырылған) энергетикалық төмен орналасқан d-орбитальдары жоқ. Ең жұмсақ катиондар, керісінше, толық толтырылған, оңай поляризацияланатын d-орбитальдарға ие. Жартылай толтырылған d-орбитальдары бар катиондар аралық орынды алады. Бұл теорияға сәйкес Hg(II) жұмсақ қышқылға, Cu(II) аралық қышқылға жатады. Ең тұрақты комплекстер қаттылық дәрежесі бірдей қышқылдар мен негіздердің әрекеттесуі кезінде түзіледі, сондықтан Льюис бойынша Ni(II) катиондарының қаттылығының сәйкестігі бір лигандты комплекстердің басым тұрақтылығын көрсетеді.



Сурет 69 – Бейтарап ортадағы ($V=50$ мл, pH 6,5, $t=120$ мин) АВ-17-8: $C_6H_8O_7$ (1) және АВ-17-8 (2) Ni катионының сорбция изотермасы

Ni(II) сорбция изотермасы S-типті (69-сурет), бастапқы бөлігі концентрация осіне қатысты қисық, бірақ одан кейін иілу нүктесі келеді, бұл изотермаға тән S пішінін береді. Изотерманың бұл түрі АВ-17-8: $C_6H_8O_7$ бетінде металл катионының электртерістігі әлсіз цитрат тобымен әлсіз әрекеттесуін көрсетеді [127]. Сондықтан цитрат тобы бар 1:1 нұсқасы бетпен Ni(II) кешенінің бар болуының тұрақты нұсқасы болып көрінеді.

Сорбент фазасындағы катион тұрақтылығының шартты константаларын салыстыру және ауыспалы реакцияның жүру мүмкіндігін бағалау мақсатында Ni(II) сорбция изотермасы да зерттелді [128]. АВ-17-8: $C_6H_8O_7$ цитрат топтары арқылы бір лигандты түрде өзара әрекеттесуге бейім, сондықтан сорбент фазасында комплекс түзуде қиындықтар болмайды. АВ-17-8: $C_6H_8O_7$ -нің Ni(II) ерітіндісімен ұзақ байланысы негізінен бір лигандты Ni(II) кешенінің

түзілетінін растадық. 42-кестеде алынған Ni(II) ассоциацияларының шартты тұрақтылық константаларын есептеуге арналған тәжірибелік деректер келтірілген.

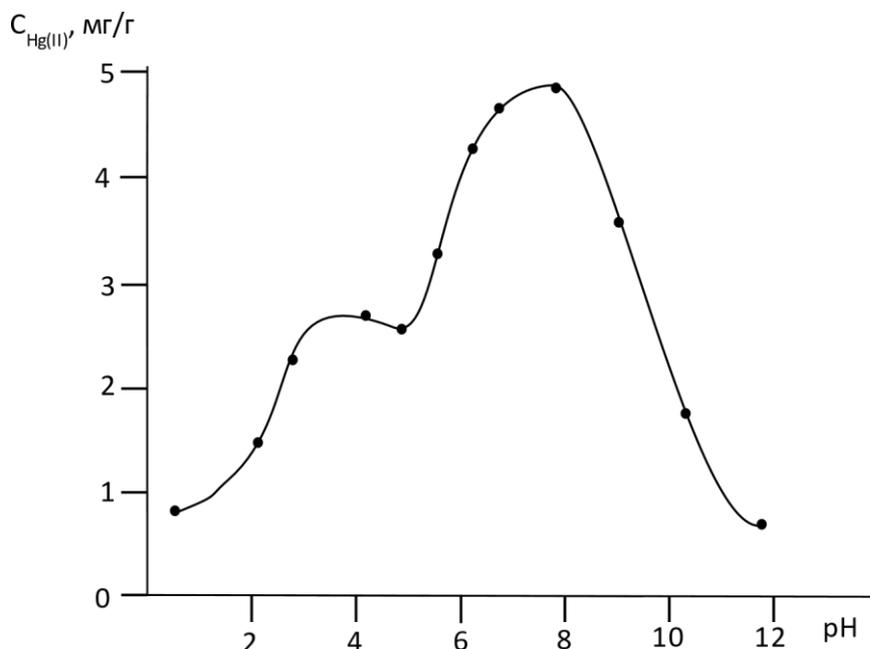
Кесте 42 – Ni (II) (pH=6) тұрақтылық константасын анықтау үшін қажетті эксперименттік мәліметтер

C_{Ni}, M	$[Ni], M$	$a_{Ni}, \text{моль/г}$	$[NiL] (a_{Cu}, M)$	$[L], M$	$\lg \beta'$
$4,7 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	5,9
$7,8 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	6,2
$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	-	
$2,5 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	-	
$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	-	
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	-	$(6,0 \pm 1,8)^*$

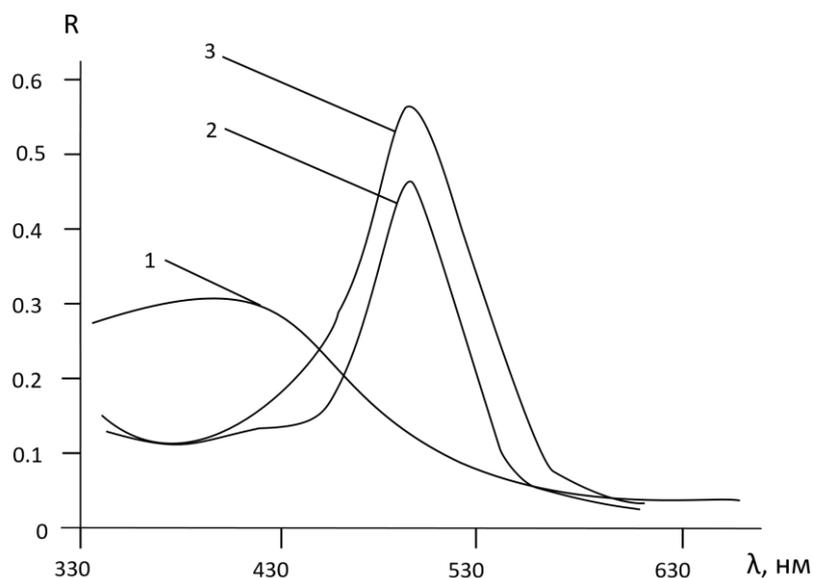
* - орташа мәні $\lg \beta'$

3.5.3 Сынап сорбциясы

Ауыр металл Hg(II) ерітінділерінің қышқыл ортасының катионмен модификацияланған анионалмастырғышпен әрекеттесуіне әсері зерттелді. Hg(II) сорбциясы және модификацияланған анионалмастырғыштың цитрат топтарымен комплекс түзуі барлық pH диапазонында жүреді (70-сурет). pH 6–8 интервалында метал катиондарының сорбциясының максималды мәні байқалады. АВ-17-8:С₆Н₈О₇ түрлі pH ортада Hg(II) ерітіндісімен жанасқаннан кейін максимум 510 нм аймағында шағылысу спектрін көрсете алады, осыған байланысты концентрациялық тәуелділікті сипаттауға болады (71-сурет).



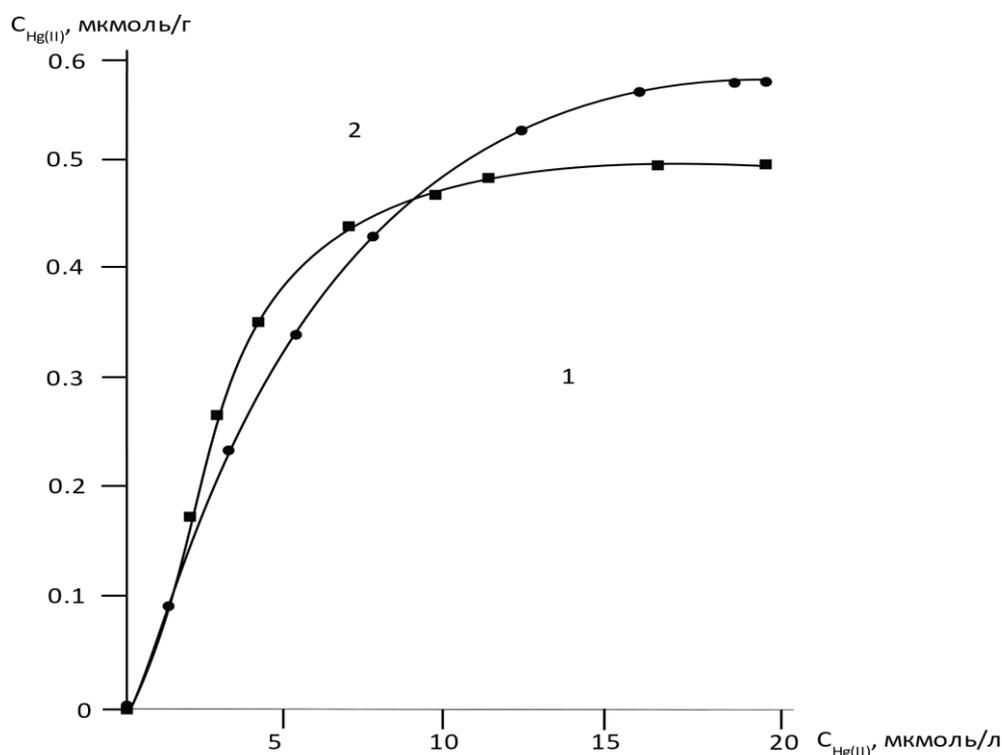
Сурет 70 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇ бетіне сорбцияланған Hg (II) катионының мөлшерінің ерітіндінің pH-қа тәуелділігі



Сурет 71 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇ (1) сорбентінің, Hg(II) ионының ерітіндісімен жанасқаннан кейінгі: рН 2 (2), рН 8 (3) шағылысу спектрлері

Айта кету керек, АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбент Hg(II) ерітіндісімен рН 0-3 аралығында жанасу барысында 485 нм толқын ұзындығында максимум сіңіруге қабілетті, нәтижесінде модификацияланған анионалмастырғышпен 1:2 сынаппен кешенді қосылыс түзіледі. Hg(II) ерітінділерінің рН мәні 5-10 болғанда, сіңіру максимумы 1:1 кешенді қосылыстың түзілуіне байланысты 510 нм сәйкес келеді. Металл катиондарының беткі қабатта функционалды топтарымен өзара әрекеттесуін зерттеу және реагентпен металл тұрақтылығының шартты константаларын есептеу үшін металл катиондарының өзара әрекеттесуінің оңтайлы жағдайында сорбция изотермалары алынды.

Металл сорбциясының оңтайлы жағдайында алынған Hg(II) сорбция изотермалары L-типіне жатады, бұл металл катиондарының цитрат топтарымен жеткілікті күшті байланысуын көрсетеді (72-сурет). Hg(II) АВ-17-8:С₆Н₈О₇ Ni(II) мен салыстырғанда үлкен жақындыққа ие, өйткені Hg(II) изотермасының бастапқы бөлігі концентрация осіне қатысты ойыс болып табылады және бұл ерітіндідегі металдың төмен концентрациясында жоғары адсорбцияны көрсететіндігін айтады. Сонымен қатар, Hg(II) сорбция изотермасында Генри аймағы бар, яғни адсорбция шамасы ерітіндідегі металл концентрациясына тура пропорционал. Бұл белгілі бір концентрация диапазонындағы сорбция орталықтарының ықтимал эквиваленттілігін және бос емес адсорбция орталықтарының санынан әлдеқайда аз екенін көрсетеді, яғни сорбция идеалды ерітінділердің жуықтауына сәйкес келетін жағдайларда орын алады [108, р. 413-419].



Сурет 72 – Бейтарап ортада АВ-17-8 (1) және АВ-17-8:С₆Н₈О₇ (2) бетінде Hg(II) сорбция изотермалары

Металл катиондарының лимон қышқылымен модификацияланған анион алмастырғыштың бетімен өзара әрекеттесу ерекшеліктері металл иондарына металл катионының бір лигандты өзара әрекеттесуінің болуы туралы болжам жасалды, катион беттің бір функционалды тобымен донорлы-акцепторлық әрекеттесумен және беттің екі белсенді орталығының металл катионының координациясымен екі лигандалық өзара әрекеттесуімен байланысқан кезде, мысалы, сорбент бетіндегі карбоксил тобының оттегі және басқа функционалды топтың азоттың электронды жұбы. Сондықтан анион алмастырғыштың функционалды топтары бар бір алмастырылған катион кешендері негізінен қышқыл ерітінділерде немесе модификацияланған анион алмастырғыштың артық болуымен, ал екі алмастырғыштар сілтілі ерітінділерде немесе модификацияланған анион алмастырғыштың металл катионына қатысты жетіспеушілігімен түзіледі деп саналады.

Ұқсас заңдылық АВ-17-8:С₆Н₈О₇/Hg -де байқалады. Бастапқыда екі және бір лигандты комплекс қоспасы қатты фазада түзілсе, кейін негізгі сипатта анионитті зерттеу барысында кешен басым түрде бір лигандқа айналады. Негізінен бір лигандты кешеннің түзілуі сорбенттің бейтарап ортада Hg(II) ерітіндісімен ұзақ уақыт байланыста болған кезде де байқалады.

Жоғарыда айтылғандай, АВ-17-8:С₆Н₈О₇ цитрат топтары арқылы бір лигандты түрде өзара әрекеттесуге бейім, сондықтан сорбент фазасында комплекс түзуде қиындықтар болмайды. Тұтастай алғанда, металл кешендерінің тұрақтылығының артуы (43-кесте), бұл олардың АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбент бетіндегі тұрақтылық константасының ерітіндімен салыстырғанда

бірнеше ретке азаюымен көрінеді, бұл анионит бетінің төрттік триметиламмоний орталықтарында лимон қышқылы қабатының бекітілуімен байланысты.

Кесте 43 – Анионит бетіндегі цитраты бар Hg(II) кешендерінің шартты тұрақтылығын анықтауға арналған эксперименттік деректер

C_{Hg}, M	$[Hg^{2+}], M$	$a_{Hg}, \text{моль/г}$	$[HgL] (a_{Hg}, M)$	$[L], M$	$\lg \beta'$
$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	6,6
$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	6,7
$5,0 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	6,8
$1,0 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	7,0
$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	7,1
$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	7,2
$3,5 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	7,1
-	-	-	-	-	$(6,9 \pm 0,2)^*$

* – орташа мәні $\lg \beta'$

Жүргізілген зерттеулер АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбентінің сорбциялық қасиеттерін және ауыр металл катиондарымен комплекстер түзу қабілетін жақсартатынын көрсетті. Лимон қышқылының карбоксил топтары бар Hg(II) кешендерінің түзілу шарттары, спектрлік сипаттамалары әдебиеттерде ерітінділер үшін берілгендермен іс жүзінде сәйкес келеді.

3.6 АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбентімен өзен және ағынды суларды тазарту

Эксперименттік дәлелдер АВ-17-8:С₆Н₈О₇ сорбентімен сорбцияланған Ni(II), Hg(II) және Cu(II) кешендерінің шағылысу максимумдары іс жүзінде сәйкес келетінін көрсетеді (44-кесте). Бұл дәлелді модификацияланған анион алмастырғыш кешендер түзген кезде металл катионы цитрат тобының оттегі атомымен негізгі валенттілікпен байланысуы керек екендігімен түсіндіруге болады. Бұл қатты фазада кешеннің деформациясын тундыруы мүмкін, сондықтан сіңіру максимумдарының біршама ығысуы байқалады [16, р. 361-385]. рН интервалдарының тарылуы анион алмасу сорбентінің бетінің негізгі триметиламмоний орталықтарының әсерімен байланысты.

Кесте 44 – Сорбциядан кейінгі ауыр металдар катиондарының (II) комплекстерінің сипаттамасы

Катион	рН	$\lambda, \text{нм}$
Ni(II)	1-4	545
	3-10	430
Hg(II)	0-4	485
	4-10	510
Cu(II)	1-6	485
	7-10	510

АВ-17-8:С₆Н₈О₇ көмегімен сорбциялық сипаттамаларын жергілікті технологиялық кәсіпорынның өзен суы мен ағынды суларын тазарту нәтижелерін салыстыру барысында жүргізілді. Оларды салыстыру АВ-17-8:С₆Н₈О₇ көмегімен технологиялық кәсіпорындардың ағынды суларды тазарту үшін кәдімгі коммерциялық сорбентпен бірдей сипаттамада суды тазартатындығы көрсетілген (45, 46-кестелер).

Кесте 45 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇ және коммерциялық сорбент КФГМ-7 бойынша суды тазартудың метрологиялық сипаттамаларын салыстыру

Сипаттамалары	АВ-17-8:С ₆ Н ₈ О ₇	КФГМ-7
Регрессиялық теңдеу	$A=(0,07\pm 0,02)+(1,70\pm 0,04)\cdot C_{\text{МКК}}$	$L=(227\pm 7)-(126\pm 13)\cdot C_{\text{МКК}}$
R ²	0,9932	0,9857
ЖД, мг/л	0,05 – 20,0	0,05 – 20,0
АШ, мг/л	0,015	0,02

Кесте 46 – АВ-17-8:С₆Н₈О₇ және коммерциялық КФГМ-7 сорбенттері бойынша суды тазартудың сорбциялық сипаттамаларын салыстыру

Нысан	МКҚ енгізілді, мг/л	КФГМ-7		АВ-17-8:С ₆ Н ₈ О ₇	
		МКҚ жойылды, мг/л	Sr	МКҚ жойылды, мг/л	Sr
Өзен суы	0	0,03±0,02	0,41	<0,02	0,5
	0,3	0,34±0,05	0,13	0,29 ±0,07	0,10
Ағынды су	0	1,02±0,13	0,10	1,09 ±0,12	0,09
	1,0	2,26 ±0,17	0,11	2,32±0,09	0,12

Ескерту – Қосымша Б - Модификацияланған аниониттердің зерттеуде пайдалану нәтижелері

Осылайша, АВ-17-8:С₆Н₈О₇ бойынша 0,002 моль/л-ден төмен концентрацияда МКҚ суды тазарту және адсорбциялық экстракциялау және өнеркәсіптік сулардан толық экстракциялау (~100%) мүмкіндігі көрсетілді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Жүргізілген зерттеулер бойынша келесідей қорытындылар жасауға болады:

1. Шұбаркөл көмірін H_2SO_4 күкірт қышқылымен және анионитті $C_6H_8O_7$ лимон қышқылымен өңдеу ауыр металл катиондарына қатысты жоғары сорбциялық сыйымдылығы бар сорбенттер алуға мүмкіндік берді.

2. Оңтайлы жағдайларда сульфокөмір мен модификацияланған анионитта АВ-17-8: $C_6H_8O_7$ МКҚ сорбция изотермаларының мәліметтері бойынша жеке катиондардың шекті сорбциясының шамалары, металл катиондарының қосындысы және сәйкесінше катиондардың сорбция-десорбция процесінің тепе-теңдік константалары анықталды. Нәтижесінде регрессия теңдеулері арқылы жуықтап алынған МКҚ және жеке металл катиондарының сорбция изотермалары тұрғызылды. Бұл изотермалар мономолекулалық адсорбциялық қабатқа қатысты Ленгмюр типіне жатады. Изотерманың бастапқы бөлігін сызықтандыруды қолдана отырып, жеке катиондардың сорбциясының шекті мәндері ($a_\infty = 1.07$ ммоль/г) және металл катиондарының қосындысы ($a_\infty = 1.14$ ммоль/г), сонымен қатар олардың сорбция-десорбция константалары ($K_{ind} = 388$ және $K_{sum} = 109.6$) анықталады.

3. Ауыр металдар катиондарының сорбциясының АВ-17-8: $C_6H_8O_7$ мен сульфокөмірдің рН-ға тәуелділігі зерттелді. рН 6-8 интервалдары үшін элементтік, РФТ және ИҚ-спектроскопиялық талдаулар жүргізілді; K_S ерігіштік константалары анықталды. Адсорбаттағы компоненттердің мольдік қатынасы мен стехиометриялық арасындағы айырмашылық Гамметтің индикаторлық әдісімен көрсетілгендей металл катиондарының сульфокөмірдің әр түрлі белсенді орталықтарында адсорбциясының дәлелі бола алады деген болжам бар. Бастапқы анионалмастырғыштың шекті сорбциясының мөлшері 0,012 ммоль/г құрайды, бұл МКҚ үшін тиімді адсорбент АВ-17-8: $C_6H_8O_7$ -ден аз.

4. АВ-17-8: $C_6H_8O_7$ және сульфокөмірде судан концентрациясы 0.002 моль/л-ден аз МКҚ адсорбциялап алу және судан толық тазарту (~100%) мүмкіндігі көрсетілген, бұл оларды коммерциялық КФГМ-7 сорбентімен салыстырғанда тиімді екендігін көрсетеді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K. et al. Heavy metal toxicity and the environmental // *Exp Suppl.* – 2012. – Vol. 101. – P. 133-164.
- 2 Crittenden B., Thomas W.J. Adsorption technology and design. – Oxford: Elsevier, 1998. – 271 p.
- 3 Новиков А.В., Женихов Ю.Н. Улучшение качества природных и очистка сточных вод: учеб. пос. – Тверь: Изд-во ТГТУ, 2006. – 112 с.
- 4 Gupta A., Jain R., Gupta D.C. Studies on uptake behavior of Hg(II) and Pb(II) by amine modified glycidyl methacrylate–styrene–NN-methylene-bis-acrylamide polymer // *React. Funct. Polym.* – 2015. – Vol. 93. – P. 22-29.
- 5 Liu C., Bai R., San Ly Q. Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: behaviors and mechanisms // *Water Res.* – 2008. – Vol. 42. – P. 1511-1522.
- 6 Ofoefule A. Waste water: treatment options and its associated benefits // In book: *Waste water: Évaluation and management.* – Rijeka: Intech-Publishers Croatia, 2011. – P. 431-446.
- 7 Ксеник Т.В., Юдаков А.А., Перфильев А.В. Новый сорбент для очистки сточных вод от органических загрязнений // *Экология и промышленность России.* – 2009. – №4. – С. 19-21.
- 8 Uguzdgan E. et al. The use of polyethylene glycol methacrylate-co-vinylimidazole (PEGMA-co-VI) microspheres for the removal of nickel(II) and chromium(VI) ions // *J. Hazard.Mater.* – 2010. – Vol. 177. – P. 119-125.
- 9 Nastasovic A. et al. Metal sorption on macroporous poly(GMA-co-EGDMA) modified with ethylene diamine // *React. Funct. Polym.* – 2004. – Vol. 58. – P. 139-147.
- 10 Kratochvil D., Volesky B. Advances in the biosorption of heavy metals // *Trends Biotechnol.* – 1998. – Vol. 16. – P. 291-300.
- 11 Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздов В.А. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья // *Российский химический журнал.* – 2004. – №3. – С. 69-95.
- 12 Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. – М.: Химия, 1982. – 284 с.
- 13 Москвин Л.Н., Царицина Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.
- 14 Mendez A. Adsorbent materials from paper industry waste materials and their use in Cu(II) removal from water // *Journal of Hazardous Materials.* – 2009. – Vol. 165, Issue 1-3. – P. 736-743.
- 15 Nabi S.A., Bushra R., Al-Othman Z.A. et al. Synthesis, characterization and analytical applications of a new composite cation exchange material acetonitrile stannic(IV) selenite: adsorption behavior of toxic metal ions in nonionic surfactant medium // *Sep. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 46. – P. 847-857.

- 16 Barro M.A., Arroyo P.A., Silva E.A. General aspects of aqueous sorption process in fixed beds // In book: Mass Transfer – Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling. – Rijeka, 2013. – P. 361-386.
- 17 Wu Z., Li S., Wan J. et al. Cr(VI) adsorption on an improved synthesis cross-linked chitosan resin // J. Mol. Liq. – 2012. – Vol. 170. – P. 25-29.
- 18 Kavakli C., Tuncel S.A., Salih B. Synthesis and characterization of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane carrying poly(p-chloromethylstyrene-ethylene glycol dimethacrylate) microbeads and its metal ion-chelated forms // Thermochim. Acta. – 2003. – Vol. 398. – P. 249-258.
- 19 Van Berkel P.M., Van der Slot S.C., Driessen W.L. et al. Influence of the polymer matrix on the metal-ion uptake characteristics of ligand-modified poly(glycidylmethacrylate-co-trimethylolpropanetrimethacrylate) polymers // Eur. Polym. J. – 1997. – Vol. 33. – P. 303-310.
- 20 Pehlivan E., Cetin S., Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV-vis spectrophotometer // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 163. – P. 448-453.
- 21 Sun S., Wang L., Wang A. Adsorption properties of crosslinked carboxymethyl-chitosan resin with Pb(II) as template ions // J. Hazard. Mater. – 2006. – Vol. 136. – P. 930-937.
- 22 Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Белоголов Е.А. и др. Новый неорганический сорбент для очистки сточных вод // Экология и промышленность России. – 2010. – №1. – С. 57-59.
- 23 Тиньгаева Е.А., Глушанкова И.С. Ресурсосберегающая технология получения органоминеральных сорбентов // Экология и промышленность России. – 2009. – №9. – С. 30-32.
- 24 Запорожских Т.А. Гранулированные серосодержащие сорбенты для извлечения тяжелых металлов из сточных вод // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – С. 849-852.
- 25 Tyler G. et al. Heavy metal ecology of terrestrial plant, microorganisms and invertebrates // Water Air Soil Pollute. – 2011. – Vol. 47, Issue 3-4. – P. 189-215.
- 26 Johnnie N. Moore and Samuel N. Luoma. Hazardous wastes from large-scale metal extraction. a case study // Environ. Sci. Technol. – 1990. – Vol. 24, Issue 9. – P. 1278-1285.
- 27 Hanzlík J., Jehlicka J., Sebek O. et al. Multicomponent adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials // Water Res. – 2004. – Vol. 38. – P. 2178-2184.
- 28 Atia A.A., Donia A.M., Abou-El-Enein S.A. et al. Studies on uptake behaviour of copper(II) and lead(II) by amine chelating resins with different textural properties // Sep. Purif. Technol. – 2003. – Vol. 33. – P. 295-301.
- 29 De Dardel F., Arden T.V. Ion exchangers // In book: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. – Weinheim, 2008. – P. 473-545.
- 30 Svec F., Hrudková H., Horák D. et al. Reactive Polymers VIII. Reaction of the epoxide groups of the copolymer glycidyl methacrylate-ethylenedimethacrylate

with aliphatic amino compounds // *Angew. Makromol. Chem.* – 1977. – Vol. 63. – P. 23-36.

31 Liu C., Bai R., Hong L. Diethylenetriamine-grafted poly(glycidyl methacrylate) adsorbent for effective copper ion adsorption // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – Vol. 303. – P. 99-108.

32 Nastasović A., Sandić Z., Surucić Lj. et al. Kinetics of hexavalent chromium sorption on amino-functionalized macroporous glycidyl methacrylate copolymer // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 171. – P. 153-159.

33 Agarwal M., Singh K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review // *Journal of Water Reuse and Desalination.* – 2017. – Vol. 7, Issue 4. – P. 387-419.

34 Zhang J., Amini A., O'Neal J.A. et al. Development and validation of a novel modeling framework integrating ion exchange and resin regeneration for water treatment // *Water Research.* – 2015. – Vol. 84. – P. 255-265.

35 Juang R.S., Lin S.H., Wang T.Y. Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong-acid ion exchange resin // *Chemosphere.* – 2003. – Vol. 53, Issue 10. – P. 1221-1228.

36 Ali I., Gupta V.K. Advances in water treatment by adsorption technology // *Nature protocols.* – 2006. – Vol. 1, Issue 6. – P. 2661-2667.

37 Abdulgader H., Kochkodan V., Hilal N. Hybrid ion exchange – pressure driven membrane processes in water treatment: a review *Sep // Purif. Technol.* – 2013. – Vol. 116. – P. 253-264.

38 Лейкин Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов: учеб. пос. – М.: Бином, 2011. – 413 с.

39 Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Пидахмет А. и др. Сорбционные свойства анионитов на основе олигомера эпихлоргидрина и 4-винилпиридина по отношению к ионам хрома (VI) // *Химический журнал Казахстана.* – 2013. – №1. – С. 84-88.

40 Sandic Z., Nastasovic A. et al. Sorption of textile dye from aqueous solution by macroporous aminofunctionalized copolymer // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2011. – Vol. 121. – P. 234-242.

41 Скорик Н.А., Томилова Е.В., Берендеев Н.М. Адсорбция некоторых веществ из водных растворов на наноалмазе // *Известия высших учебных заведений. Физика.* – 2014. – Т. 57, №7/2. – С. 142-147.

42 Brbootl M.M., Abid B.A. et al. Removal of heavy metals using chemicals precipitation // *Eng. Technol. J.* – 2011. – Vol. 29, Issue 3. – P. 595-612.

43 Malovic Lj., Nastasovic A., Sandic Z. et al. Surface modification of macroporous glycidyl methacrylate based copolymers for selective sorption of heavy metals // *J. Mater. Sci.* – 2007. – Vol. 42. – P. 3326-3337.

44 Sontheimer H., Crittenden J.C., Summers R.S. *Activated Carbon for Water Treatment.* – Ed. 2nd. – Karlsruhe: Universitaet Karlsruhe, 1988. – 722 p.

45 Aigbe U.O., Osibote O.A. Carbon derived nanomaterials for the sorption of heavy metals from aqueous solution: A review // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management.* – 2021. – Vol. 16. – P. 100578.

46 Мун Г.А., Нұркеева З.С., Хуторянский В.В. және т.б. Макромолекулааралық комплекстер және олардың негізіндегі композициялық материалдар. – Алматы: Қазақ университеті, 2018 – 140 б.

47 Liu J., Liu W., Wang Y. et al. A novel reusable nanocomposite adsorbent xanthated Fe₃O₄-chitosan grafted onto graphene oxide, for removing Cu(II) from aqueous solutions // Appl. Surf. Sci. – 2016. – Vol. 367. – P. 327-334.

48 Robinson S.M., Arnold W.D., Byers C.H. Mass-transfer mechanisms for zeolite ion exchange in wastewater treatment // AIChE J. – 1994. – Vol. 40, Issue 12. – P. 2045-2054.

49 Пухов И.Г., Смирнова Д.Н., Ильин А.П. и др. Исследование кислотно-основных свойств поверхности углеродных адсорбентов методом потенциометрического титрования // Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, №12. – С. 117-122.

50 Адеева Л.Н., Одинцова М.В. Сорбент для очистки сточных вод из скорлупы кедровых орехов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, №7. – С. 86-89.

51 Trubitsina V.N., Zolotareva N.V. Justification of the mechanism of sorption folic acid on activated carbon from the walnut shell according to the results of theoretical and experimental studies // European Science and Technology: mater. of the 3th internat. res.-pract. conf. – Munich, 2012. – P. 88-96.

52 Семенович А.В., Лоскутов С.Р. Адсорбция катионных красителей модифицированной корой хвойных древесных пород // Химия растительного сырья. – 2004. – №3. – С. 121-125.

53 Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Адсорбция ионов; строение двойного электрического слоя // В кн.: Коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 2004. – С. 139-143.

54 Bolisetty S., Peydayesh M., Mezzenga R. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis // Chem. Soc. Rev. – 2019. – Vol. 48, Issue 2. – P. 463-487.

55 Burakov A., Romantsova I., Kucherova A. et al. Removal of heavy-metal ions from aqueous solutions using activated carbons: effect of adsorbent surface modification with carbon nanotubes Adsorpt // Sci. Technol. – 2014. – Vol. 32, Issue 9. – P. 737-747.

56 Chen G., Wang X., Wang L. Application of carbon based material for the electrochemical detection of heavy metal ions in water environment // Int. J. Electrochem. Sci. – 2020. – Vol. 15. – P. 4252-4263.

57 Dichiara A., Webber M., Gorman W., Rogers R. Removal of copper ions from aqueous solutions via adsorption on carbon nanocomposites // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – Vol. 7, Issue 28. – P. 15674-15680.

58 Основы аналитической химии / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2002. – 352 с.

59 Сыч Н.В., Трофименко С.И., Викарчук В.М. Сорбция ионов тяжелых металлов активными углями, полученными химическим активированием

кизиловой косточки // Химия, физика и технология поверхности. – 2011. – Т. 2, №2. – С. 213-218.

60 Ambrose A.J., Ebdon L., Jones P. Novel preconcentration technique for the determination of trace elements in fine chemicals // Anal. proc. – 1989. – Vol. 26, Issue 11. – P. 377-379.

61 Самонин В.В., Никонова В.Ю., Подвязников М.Л. Селективность модифицированных фуллеренами активных углей по отношению к смесям катионов цветных металлов в водных растворах // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82, №8. – С. 1547-1551.

62 Ahmadi F., Niknam A. K., Jafarpour J. Modified activated carbon by N,N'-diacetyl-4-bromo-2,6-di(aminomethyl)phenol as a tool for the solid phase extraction in heavy metals analysis // The Arabian Journal for Science and Engineering. – 2009. – Vol. 34, Issue 2A. – P. 21-29.

63 Koyuncu I., Kalpaklı Y.K., Akçin N. Determination of copper in water sample using preconcentration with commercial active carbon by atomic absorption spectrophotometry // Proceed. 4th AACD Congr. – Kuşadası-Aydın, 2004. – P. 259-246.

64 Dobrowolski R., Mierzwa J. Application of activated carbon for the enrichment of some heavy metals and their determination by atomic spectrometry // Vesth. Sloven. Kern drus. – 1992. – Vol. 39, Issue №1. – P. 55-64.

65 Ершова О.В., Чупрова Л.В. Способы химической модификации целлюлозы с целью создания новых композиционных материалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – №10-3. – С. 359-362.

66 Комаров В.С., Дубницкая И.В. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. – Минск: Наука и техника, 1981. – 335 с.

67 Morterra C., Luoma S. Structure and Reactivity of Surfaces // Environmental Science Technology. – 2004. – №274. – P. 988-993.

68 Шевченко Т.В., Мандзий М.Р., Тарасова Ю.В. Очистка сточных вод нетрадиционными сорбентами // Экология и промышленность России. – 2003. – №1. – С. 105-109.

69 Кузнецов Б.Н. Синтез и применение углеродных сорбентов // Экологическая химия. – 2004. – №3. – С. 56-60.

70 Котельникова Т.А. Влияние термообработки на сорбционные свойства хитозанов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, №1. – С. 50-59.

71 Zemskova L. et al. Sorption of Rhenium on Carbon Fibrous Materials Modified with Chitosan // Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences. – 2015. – Vol. 6, Issue 3. – P. 221-222.

72 Кузнецов Б.Н. Синтез и применение углеродных сорбентов // Экологическая химия. – 1999. – №2. – С. 25-30.

73 ГОСТ 10897-64. Иониты. Метод определения статической обменной емкости. – Введ. 1975-07-01. – М., 1975. – 8 с.

74 Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure and Applied Chemistry*. – 1985. – Vol. 57, Issue 4. – P. 603-619.

75 Smiciklas I.D., Milonjic S.K., Pfendt P. The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite // *Separat. Purif. Technol.* – 2000. – Vol. 18. – P. 185-194.

76 Strelko V., Malik D.J. Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2002. – Vol. 250. – P. 213-220.

77 Strelko V., Malik D.J., Streat M. Characterisation of the surface of oxidized carbon adsorbents // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40. – P. 95-104.

78 Антошкина Е.Г., Смолко В.А. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России // *Вестник ЮУрГУ*. – 2008. – Вып. 10, №7. – С. 65-68.

79 Сорочкина Е.А. и др. Кислотно-основные свойства поверхности сферически гранулированных сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2013. – №6. – С. 102-104.

80 Sulaymon A.H., Abid B.A., Al-Najar J.A. Removal of lead copper chromium and cobalt ions onto granular activated carbon in batch and fixed-bed adsorbers // *Chem. Eng. J.* – 2009. – Vol. 155. – P. 647-653.

81 Teng H., Ho J.-A., Hsu Y.-F., Preparation of activated carbons from bituminous coals with CO₂ activation – influence of coal oxidation // *Carbon*. – 1997. – Vol. 35, Issue 2. – P. 275-283.

82 Teng H., Yeh T.-S., Hsu L.-Y. Preparation of activated carbons from bituminous coal with phosphoric acid activation // *Carbon*. – 1998. – Vol. 36, Issue 9. – P. 1387-1395.

83 Valladares D.L., Reinoso F., Zgrablich G. Characterization of active carbons: the influence of the method in the determination of the pore size distribution // *Carbon*. – 1998. – Vol. 36, Issue 10. – P. 1491-1499.

84 Ying W.C., Dietz E.A., Woehr G.C. Adsorptive capacities of activated carbon for organic constituents of wastewaters // *Environ. Prog.* – 1990. – Vol. 9. – P. 1-9.

85 Гражулене С.С. и др. Исследование углеродных наноматериалов как потенциальных сорбентов для концентрирования примесей в атомно-спектроскопических методах анализа // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2008. – Т. 74, №9. – С. 7-11.

86 Bektenov N.A., Murzakassymova N.C., Gavrilenko M. et al. Production of sulfocationite by modification of natural coal with concentrated sulfuric acid // *Series Chemistry and technology*. – 2020. – Vol. 3, Issue 441. – P. 104-109.

87 Постнов В.Н. и др. От углеродных структур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования // *Успехи химии*. – 2016. – Т. 85, №2. – С. 115-138.

- 88 Киселев В.Я., Комаров В.М. Адсорбция на границе раздела «твердое тело – раствор»: учеб. пос. – М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2005. – 81 с.
- 89 Олонцев В.Ф., Минькова А.А., Генералова К.Н. Исследование адсорбционной активности углеродных материалов // *Master's Journal*. – 2013. – №2. – С. 87-97.
- 90 Hovarth G., Kawazoe K.J. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon // *Chem. Eng. Jpn.* – 1983. – Vol. 16, Issue 6. – P. 470-475.
- 91 Murzakassymova N.C., Gavrilenko M., Bektenov N.A. et al. Investigation of the sorption of heavy metals on modified coal // *Series Chemistry and technology*. – 2022. – Vol. 4, Issue 453. – P. 118-125.
- 92 Сазонова А.В., Лямцев С.Е. Перспективы использования природных сорбентов для очистки сточных вод от техногенных загрязнений // *Известия Юго-Западного государственного университета*. – 2015. – №3(16). – С. 80-84.
- 93 Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: учеб. пос. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2007. – 284 с.
- 94 Балыкин В.П., Ефремова О.А., Блатов А.В. Адсорбция метиленового синего и метанилового желтого на углеродной поверхности // *Вестник Челябинского государственного университета*. – 2004. – №4(1). – С. 46-57.
- 95 Ip A.W.M., Barford J.P., McKay G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char // *Chem. Eng. J.* – 2010. – Vol. 157. – P. 434-442.
- 96 Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution // *J.Sanitary Eng. Div.* – 1963. – Vol. 89. – P. 31-60.
- 97 Murzakassymova N.C., Gavrilenko M., Bektenov N.A. et al. Sorption purification of water from heavy metal ions using sulfogl // *Chemical Journal of Kazakhstan*. – 2023. – Vol. 1, Issue 81. – P. 75-82.
- 98 Пчелова Н.В., Будкуте И.А. Инклюдационная модификация полиакрилонитрильного волокна катионами металлов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2008. – Т. 22, №5(85). – С. 66-70.
- 99 Allen S.J., Brown P.A. Isotherm analyses for single component and multi component metal sorption onto lignite // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* – 1995. – Vol. 62. – P. 17-24.
- 100 Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // *Carbon*. – 1994. – Vol. 32. – P. 759-764.
- 101 Mittal A. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of tartrazine from aqueous solutions using hen feathers // *Hazard Mater.* – 2007. – Vol. 146, Issue 1-2. – P. 243-248.
- 102 Corapcioglu M.O., Huang C.P. The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbons // *Water Res.* – 1987. – Vol. 21. – P. 1031-1044.
- 103 Aggawal D., Goyal M., Bansal R.C. Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution // *Carbon*. – 1999. – Vol. 37. – P. 1989-1997.
- 104 Комиссаренков А.А., Федорова О.В. Сорбционные технологии. Определение свойств сорбентов. – СПб., 2015. – 44 с.

- 105 Варшавский В.Я., Скворцов Л.С. Современные волокнистые материалы для очистки жидких и газообразных сред // Заводское хозяйство. – 2004. – №6. – С. 11-13.
- 106 Deng S., Bai R., Chen J.P. Aminated polyacrylonitrile fibers for lead and copper removal // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19. – P. 5058-5064.
- 107 Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review // *Sep. Purif. Technol.* – 2004. – Vol. 38. – P. 43-74.
- 108 Suteu D. et al. Agricultural waste corn cob as a sorbent for removing reactive dye orange 16: Equilibrium and kinetic study. *Cellulose Chem. Technol.* – 2011. – Vol. 45, Issue 5. – P. 413-420.
- 109 Radjenovic A. Removal of Ni (II) from Aqueous Solution by industrial residues // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2009. – Vol. 1. – P. 563-568.
- 110 Pereira D.C., D.L.A. de Faria V.R.L. Constantino, Cu(II) hydroxy salts: characterization of layered compounds by vibrational spectroscopy // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 17. – P. 1678-4790.
- 111 Dambies L., Guimon C., Yiacoumi S. et al. Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy // *Colloids Surf.* – 2001. – Vol. 177. – P. 203-214.
- 112 Васильев А.В. и др. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. – СПб: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
- 113 Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
- 114 Микрюкова Г.А. и др. Смешанолигандное комплексообразование хрома(III) симинодиуксусной, гидроксипилиминодиуксусной и лимонной кислотами // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2001. – Т. 4, №2. – С. 197-206.
- 115 Кочеткова Н.А. и др. Исследование структуры цитратов цинка, кобальта, марганца, закисного железа методом инфракрасной спектроскопии // *Научные ведомости*. – 2009. – №3(58). – 2009. – С. 133-136.
- 116 Ho Y.S., McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents // *Process Saf. Environ. Prot.* – 1998. – Vol. 76. – P. 332-340.
- 117 Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics // *Chem. Eng. J.* – 2009. – Vol. 153. – P. 1-8.
- 118 Тиньгаева Е.А., Зильберман М.В. Синтез и свойства органоминеральных сорбентов // *Журнал прикладной химии*. – 2005. – Т. 78, №9. – С. 15-18.
- 119 Трохимец А.И. Строение гидроксильного покрова окиси алюминия // *Оптические методы в адсорбции и катализе: матер. семин.* – Иркутск, 1980. – С. 42-48.
- 120 Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – Vol. 136. – P. 681-689.

- 121 Kim S.C., Jalal U.M., Im S.B. et al. A smartphone-based optical platform for colorimetric analysis of microfluidic device // *Sensor. Actuator. B Chem.* – 2016. – Vol. 239, Issue 1. – P. 52-59.
- 122 Hossain M.A., Canning J., Cook K. et al. Optical fiber smartphone spectrometer // *Opt. Lett.* – 2016. – Vol. 41. – P. 2237-2240.
- 123 Saranchina N.V., Slizhov Y.G., Murzakassymova N.S. et al. Smartphone-based colorimetric determination of fluoride anions using polymethacrylate optode // *Talanta.* – 2021. – Vol. 226. – P. 122103.
- 124 Sillen L.G., Martell E. *Stability constants of Metal-ion Complexes.* – NY: Springer, 2013. – 643 p.
- 125 Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
- 126 Zabiszak M., Nowak M., Taras-Goslinska K. et al. Carboxyl groups of citric acid in the process of complex formation with bivalent and trivalent metal ions in biological systems // *Journal of Inorganic Biochemistry.* – 2018. – Vol. 182. – P. 37-47.
- 127 Дударева Г.Н., Рандин О.И. Сорбция ионов никеля (II) модифицированными углеродными сорбентами // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология.* – 2013. – №1(4). – С. 34-38.
- 128 Vilvanathan S., Shanthakumar S. Ni (II) adsorption onto *Chrysanthemum indicum*: Influencing factors, isotherms, kinetics, and thermodynamics // *Int J Phytoremediation.* – 2016. – Vol. 18, Issue 10. – P. 1046-1059.

ҚОСЫМША А

Зерттеу нәтижелері туралы акт



РЕГИОНАЛЬНЫЙ КОНСОРЦИУМ
ИСПЫТАТЕЛЬНЫХ ЛАБОРАТОРИЙ РК-2
ОГРН 1207000004100 ИНН 7017472981
Г.ТОМСК

АКТ ИСПЫТАНИЯ

Настоящим актом подтверждаем, что образцы сорбентов в количестве двух наименований прошли регламентное испытание согласно нормативным документом, приведенным в бланках испытаний № 308 от 17.05.2023 и № 311 от 18.05.2023, которые являются неотъемлемой частью акта испытаний.

Объекты испытания:

1. Сульфуголь по методике диссертационного исследования Мурзакасымовой Назгуль Саттаркуловны, дата изготовления 25.04.2023
2. Сорбент модифицированный АВ-17-8:С6Н8О7 по методике диссертационного исследования Мурзакасымовой Назгуль Саттаркуловны, дата изготовления 25.04.2023

Заключение

Представленные на испытание образцы сорбентов соответствуют нормативным документам контроля качества воды и могут быть использованы в технологических установках и бытовых приборах очистки воды от катионов тяжелых металлов.

Директор ООО «РК-2»

 Корсак Д.С. /



ҚОСЫМША Ә

Сульфлқөмірді зерттеуде пайдалану нәтижелері

БЛАНК РЕЗУЛЬТАТОВ № 308 от 17.05.2023

Объект испытания

Сульфурголь по методике диссертационного исследования Муртакасымовой Назгуль Саитаркуловны, дата изготовления 25.04.2023

Нормативные документы контроля: Постановление Правительства Российской Федерации от 06.01.2015 N 10 «О порядке осуществления производственного контроля качества и безопасности питьевой воды, горячей воды»; «МР 2.1.4.0143-19. 2.1.4. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Методика по оценке повышения качества питьевой воды, подаваемой системами централизованного питьевого водоснабжения. Методические рекомендации»; ГОСТ Р 70152-2022; ГОСТ 31869-2012; ГОСТ Р 58556-2019; РД 52.44.594-2016; ГН 2.1.6.1338-03; ГОСТ Р ИСО 21748

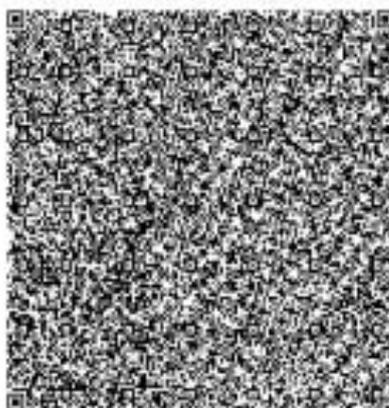
Результаты испытания

Наименование показателя	Норма, мг/дм ³	Содержание, мг/дм ³	Содержание после очистки, мг/дм ³
Железо	250	60	<0.1
Свинец	0.5	1.0	0
Ртуть	0.02	0.1	0
Сумма тяжелых металлов	50	10	0.12

Выводение

Представленный на испытание образец сорбента соответствует нормативным документам контроля качества воды

Ведущий научный сотрудник
канд. хим. наук



Код соответствия Федеральному
реестру протоколов испытаний РФ

ҚОСЫМША Б

Модификацияланған анионитті зерттеуде пайдалану нәтижелері

БЛАНК РЕЗУЛЬТАТОВ № 311 от 18.05.2023

Объект испытания

Сорбент модифицированный АВ-17-8:С6Н8О7 по методике диссертационного исследования Мурзахасымовой Назгуль Саттаркуловны, дата изготовления 25.04.2023

Нормативные документы контроля: Постановление Правительства Российской Федерации от 06.01.2015 N 10 «О порядке осуществления производственного контроля качества и безопасности питьевой воды, горячей воды»; «МР 2.1.4.0143-19. 2.1.4. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Методика по оценке повышения качества питьевой воды, подаваемой системами централизованного питьевого водоснабжения. Методические рекомендации»; ГОСТ Р 70152-2022; ГОСТ 31869-2012; ГОСТ Р 58556-2019; РД 52.44.594-2016; ГН 2.1.6.1338-03; ГОСТ Р ИСО 21748

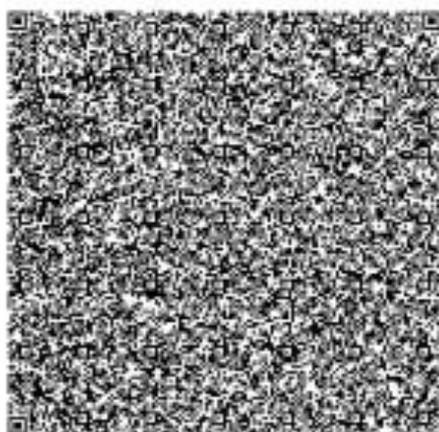
Результаты испытания

Наименование показателя	Норма, мг/дм ³	Содержание, мг/дм ³	Содержание после очистки, мг/дм ³
Железо	250	60	<0.1
Свинец	0,5	1,0	<0.02
Ртуть	0,02	0.1	0
Сумма тяжелых металлов	50	10	0.15

Заключение

Представленный на испытание образец сорбента соответствует нормативным документам контроля качества воды

Ведущий научный сотрудник
канд. хим. наук



Код соответствия Федеральному реестру протоколов испытаний РФ