

МУРЗАКАСЫМОВА НАЗГУЛЬ САТТАРКУЛОВНА
СУЛЬФОКӨМІР ЖӘНЕ МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН
АНИОНИТТЕР КӨМЕГІМЕН СУДЫ АУЫР МЕТАЛЛ ИОНДАРЫНАН
СОРБЦИЯЛЫҚ ТАЗАЛАУ

8D05311 -«Химия» білім беру бағдарламасы бойынша
философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін докторант
Н.С.Мурзакасымованың диссертациялық жұмысына
АҢДАТПА

Жұмыстың өзектілігі. 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 канцерогендік, мутагендік және тератогендік әсерлерімен сипатталады. Ауыр металдарды жою өте қиын, өйткені катиондардың концентрациясы төмен. Ауыр металдар әртүрлі химиялық және биохимиялық әсерлесу қабілетіне ие, сонымен қатар су қоймаларында қозғалу, қайта бөлу және көшу қабілеттеріне ие.

Жоғарыда айтылғандарды ескере отырып, су объектілерінің ластануын төмендетуде және жалпы экологиялық жағдайды жақсартуда суды ауыр металдардың катиондарынан тазарту өте маңызды. Ағынды суларды тазарту үшін сорбцияны қоса алғанда, әртүрлі әдістер қолданылады. Көмір, цеолит негізіндегі сорбенттер, табиғи өсімдік тектес материалдарды және т.б. пайдаланылады. Көбінесе бұл материалдардың құны төмен және Қазақстан Республикасының белгілі табиғи ресурстары түрінде ұсынылған. 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.

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

Қойылған мақсатты іске асыру үшін келесі міндеттер анықталынды:

- күкірт қышқылымен модификацияланған Шұбаркөл кен орнының көмірі және лимон қышқылымен модификацияланған анионит (AB-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 , °C, pH 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 AB-17-8:С₆Н₈О₇ сорбциялануының pH-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 көрсетілгендей адсорбаттағы компоненттердің мольдік қатынасы мен стехиометриялық арасындағы айырмашылық метал катиондарының сульфокөмірдің әртүрлі белсенді орталықтарында адсорбциялануының дәлелі бола алатындығы анықталынды.

Жұмыстың 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 қышқыл-негіз индикаторларының және МКҚ адсорбциясымен дәлелденген.

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

Жұмыстың тәжірибелік маңыздылығы:

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 метал 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.

Қорғауға шығарылған диссертациялақ жұмыстың негізгі қағидалары:

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

✓ 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).

✓ 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.

✓ 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. 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 тәжірибелік нәтижелерінің апробациясы. Диссертациялық жұмыстың нәтижелері келесі халықаралық ғылыми конференцияларда баяндалып, талқыланды: IV Всероссийский научный симпозиум «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» Международная конференция (Иваново-Суздаль 2019г.), «Digital Kazakhstan: цифрландырудың жаһандық трендтері және халықаралық тәжірибе» Халық.ғыл.прак.конф. матр-ры (Тараз. 2019ж.), Весник ТарГУ имени М.Х.Дулати (Тараз. 2019ж.), Международный симпозиум «Проблемы геологии и освоение недр» Том II, (Россия-2020г.), «XXI ғасырдағы экологияның және адам өмірінің қауіпсіздігінің өзекті мәселелері» атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияның материалдары. I том. (Тараз-2021ж.), «Тонкий органический синтез-2021г.» Материалы научной конференции, (Алматы-2021г.), «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-2021ж.).

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.

Басылымдар. 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 ҒЖЖҒ КОКСОН ұсынылған басылымдарға 5 мақала; халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференцияларда 8 баяндама жарияланды.

Диссертациялық жұмыстың құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс кіріспеден, үш тараудан, қорытындыдан, 128 басылымды қамтитын отандық және шет елдік әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс мәтіні 119 бетте жазылып, 46 кесте және 72 суретті қамтиды.

Диссертациялық жұмыс бойынша қорытындылар.

Шұбаркөл көмірін H_2SO_4 күкірт қышқылымен және анионитті $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ лимон қышқылымен өңдеу ауыр металл катиондарына қатысты жоғары сорбциялық сыйымдылығы бар сорбенттер алуға мүмкіндік берді.

Оңтайлы жағдайларда сульфокөмір мен модификацияланған анионитта АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 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 тендеулері 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 ($K_{\text{ind}} = 388$ және $K_{\text{sum}} = 109.6$) анықталады.

Ауыр металдар катиондарының сорбциясының АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ мен сульфокөмірдің рН-ға тәуелділігі зерттелді. рН 6-8 интервалдары үшін элементтік, РФА 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: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ -ден аз.

АВ-17-8: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 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.