

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
NAXÇIVAN BÖLMƏSİ**

Əlyazması hüququnda

MAHNUR MÖYSÜN QIZI CƏFƏRLİ

**DİAİON CR-11, DOWEX M - 4195, KU-2X8 VƏ KB-4P-2
İONİTLƏRİ İLƏ MƏHLULLARDAN Zn^{2+} VƏ
PB $2+$ -İONLARININ SORBSİYASI**

2307.01 – Fiziki kimya

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş
dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Naxçıvan - 2016

Dissertasiya işi AMEA Naxçıvan Bölməsi Təbii Ehtiyatlar İnstitutunun “Sorbsiya prosesləri” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

Əliəddin Dəyyan oğlu Abbasov
AMEA-nın müxbir üzvü

Rəsmi opponentlər:

Əli İbrahim oğlu Yaqubov
Kimya üzrə elmlər doktoru, dosent

Tofiq Abbasəli oğlu Əliyev
Kimya üzrə elmlər doktoru, professor

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universitetinin Analitik və fiziki kimya kafedrası

Müdafiə “26” noyabr 2016-cı il tarixdə saat 11⁰⁰ -da AMEA Naxçıvan Bölməsi nəzdində fəaliyyət göstərən FD.01.252 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Az 7000, Naxçıvan şəhəri, Babək küçəsi 10, Bioresurslar İnstitutu

Dissertasiya ilə AMEA Naxçıvan Bölməsinin kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “ ” _____2016-cı il tarixdə göndərilmişdir.

FD.01.252 Dissertasiya
Şurasının elmi katibi,
biologiya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent:

Ə.M. İbrahimov

GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı. Bir sıra metal ionlarını qrup şəklində ayırmaq üçün tərkibində müxtəlif funksional qruplar olan (iminodisirkə, fosfat, aminofosfat, vinilpiridin, karboksil) ionitlərdən istifadə olunması, üzvi sintezin son dövrlərdəki imkanları ilə bağlıdır. Çağdaş üzvi sintezin sərhədsiz imkanları praktik olaraq istənilən matrisalı yeni sorbentləri sintez etməyi mümkün edibdir. Bu səbəbdən də əldə etmək imkanları baxımından və mövcud sorbentlərin pasport məlumatları və nəzəri ümumiləşdirmələrə istinad etməklə müxtəlif sifə aid sorbentlərin iondəyişmə xassələri və konkret ionlara münasibətini öyrənmək sorbsiyanın aktual problemlərindəndir.

Sorbsiya proseslərinin nəzəriyyəsi məhlulların və polimerlərin kimyası, diffuziya nəzəriyyəsi, iondəyişmə və kompleksmələgəlmə ilə ciddi şəkildə bağlı olduğundan, bu istiqamətdə aparılan araşdırmaların tərkibcə müxtəlif obyektlərdən qiymətli komponentlərin çıxarılmasında böyük praktik əhəmiyyəti vardır. Elektrolitlərin sulu məhlullarının termodinamikasının nəzəri əsaslandırılmasının və bu sahədə eksperimental araşdırmaların müəkkəbliyi və çətinliyi ilə bağlı üzvi polimer materiallarla ionların seçiciliyinin təbiəti hazırda da az öyrənilən sahədir. İonların məhluldan polimer materialın strukturuna keçməsinin kinetik mexanizminin əsaslandırılması zamanı, eləcə də bu proseslərlə yanaşı (konvektiv) və sorbsiya tormozlanmasının qiymətləndirilməsində də müəyyən çətinliklər mövcuddur. Eyni zamanda seçilmiş uyğun sorbentlərlə nəzərdə tutulan ionların qarşılıqlı təsir mexanizminin dərk edilməsində yeni məlumatların əldə edilməsi ilə bağlı yaranan zərurət və bir sıra vacib praktik məsələlərin həlli üçün sorbentlərin effektivliyini təsdiq edən nəticələr də birbaşa təqdim edilən araşdırmaların aktuallığını təyin edir.

Bu baxımdan sink və qurğuşun-ionlarının iminodisirkə və bis-pikolilamin funksional qruplu Diaion CR-11 və Dowex M-4195 markalı ionitlərlə (xəlatəmələgətirici) sorbsiya proseslərinin vahid nəzəri konsepsiya çərçivəsində tarazlıq, kinetik və termodinamik qanunauyğunluqların sistemətik öyrənilməsi, bu prosesləri xarakterizə edən tarazlıq, kinetik və termodinamik parametrlərin hesablanması bu sahədə olan boşluğu doldurmaqla, aparılan araşdırmanın aktuallığını və əhəmiyyətini aydın göstərir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Dissertasiyanın məqsədi Zn^{2+} və Pb^{2+} ionlarının iminodisirkə və bis-pikolilamin funksional qruplu xəlatəmələgətirici sorbentlərlə sorbsiya proseslərinin fiziki-kimyəvi qanunauyğunluqlarını öyrənmək, bu qanunauyğunluqların tabe olduğu modeli müəyyən-

ləşdirmək, proseslərin sürəti ilə bağlı zəruri kinetik və termodinamik parametrləri hesablamaq, monofunksional KU-2x8 kationiti ilə öyrənilən ionlardan birinin dinamik şəraitdə sorbsiyasının məlum dinamik modellərdən biri ilə yazılmasının mümkünlüyünü yoxlamaq, alınan nəticələrin gerçək obyektə tətbiqi olmuşdur. Bu məqsədə çatmaq üçün qarşıya aşağıdakı vəzifələr qoyulmuşdur:

- ✓ Araşdırılan sorbentlərin identifikasiyanın gerçəkləşdirilməsi və onların struktur-sorbsiya göstəricilərinin öyrənilməsi;
- ✓ İonitlərin turşu-əsas xassələrinin öyrənilməsi və onların funksional qruplarının şərti ionlaşma sabitlərinin hesablanması;
- ✓ Zn^{2+} və Pb^{2+} - ionların və onlarla rəqabətdə ola biləcək ionların optimal sorbsiya şəraitinin müəyyənəşdirilməsi;
- ✓ Uyğun sorbsiya izotermələrinin qurulması, zəruri parametrləri hesablamaqla, həmin izotermələrin məlum nəzəri modellərlə tabe olub-olmamlarının yoxlanması;
- ✓ Diffuzion və kimyəvi amilin sorbat-sorbent qarşılıqlı təsiri zamanı proseslərin mexanizminə təsirini aydınlaşdırmaq məqsədilə kinetik mexanizmin müəyyənəşdirilməsi və uyğun kinetik və termodinamik parametrlərin hesablanması;
- ✓ Tərkibcə mürəkkəb məhlullardan Cu^{2+} və Cd^{2+} (Co^{2+} və Ni^{2+}) ionlarının öyrənilən ionların sorbsiyasına rəqabətli təsirinin aydınlaşdırılması;
- ✓ Sorbsiya prosesində ionitlərin funksional qrupları ilə metal ionları arasında yaranan komplekslərin davamlılıq sabitlərinin hesablanması;
- ✓ Durulaşdırılmış məhlullardan öyrənilən ionların seçici ayrılması imkanlarının araşdırılması və prinsipcə mümkünlüyünün müəyyənəşdirilməsi;
- ✓ KU-2x8 – Zn^{2+} -sisteminin dinamik parametrlərinin müəyyənəşdirilməsi, Q.Yelkin modelinin məlum sistemə tətbiqinin mümkünlüyünün yoxlanması.

Elmi yeniliklər. 2012-2016-cı illərdə aparılan elmi-təcrübi araşdırmalar nəticəsində aşağıdakı elmi yeniliklər əldə edilmişdir:

– İlk dəfə öyrənilən ionitlərin turşu-əsas xassələri öyrənilmiş, onların funksional qruplarının dissosiasiya sabitləri hesablanmış, ionitlərin monomer analoqları ilə müqayisədə polimer matrisanın ionitlərin turşu-əsas xassələrinə təsiri aydınlaşdırılmışdır;

– Öyrənilən proseslərin sorbsiya izotermələri çəkilmiş, məlum nəzəri modellər əsasında onların riyazi işlənməsi gerçəkləşdirilmiş, bütün hallarda sorbsiya proseslərinin ionit səthində monomolekulyar təbəqənin yaranması ilə bağlı mühakimə yürüdülmüşdür;

– Kinetik məlumatlar əsasında prosesləri xarakterizə edən kinetik və termodinamik parametrlər hesablanmış, bütün hallarda entalpiya amilinin prosesləri idarə etdiyi göstərilmiş, proseslərin entalpiyası həm nəzəri, həm də mikrokəlimetrik öyrənilmiş, adekvat nəticələr alınmışdır;

– İlk dəfə ionitlərin funksional qrupları ilə metal-ionlarının əmələ gətirdiyi komplekslərin varlığı İQ-spektroskopiya vasitəsilə təsdiqlənmiş və alınan komplekslərin davamlılıq sabitləri hesablanmışdır;

– Qüvvətli turşu xassəli KU-2x8 kationiti ilə Zn^{2+} -ionlarının dinamik çıxış əyrilərinin Q.Yelkinin təklif etdiyi nəzəri modelə uyğunluğu yoxlanılmış, orta doyma səviyyəsinə qədər nəticələrin adekvat ödənilməsi müəyyən edilmişdir.

İşin praktik əhəmiyyəti. Öyrənilən sorbent-sorbət sistemləri üçün bu sistemləri xarakterizə edən real sistemlərə tətbiq ediləcək zəruri parametrlər hesablanmış, ayrılma əmsallarının qiymətlərinə əsasən müxtəlif sistemlərdən bu elementlərin ayrılmasında istifadənin mümkünlüyü əsaslandırılmışdır. Alınan kəmiyyətlər – komplekslərin şərti davamlılıq sabitləri, seçilən qatılıq intervalında hesablanan kinetik və termodinamik kəmiyyətlər, izotermi xarakterizə edən uyğun tənliklər və sabitlər sorğu-məlumat materialı kimi uyğun hesablamalarda istifadə oluna bilər. Bundan başqa, 1q/l ilkin qatılığa qədər texnoloji məhlullardan və axıntı sularından Pb^{2+} ionunun təmizlənməsində hər iki sorbent uğurla istifadə oluna bilər.

İşin aprobeiasyası. Dissertasiyanın mövzusu AMEA Naxçıvan Bölməsi Rəyasət Heyətinin 15 noyabr 2011-ci il tarixli iclasının qərarı (protokol № 9) ilə təsdiq edilmiş, AMEA-nın qeyri-üzvi, fiziki və analitik kimya üzrə fəaliyyət göstərən Əlaqələndirmə Şurasının 14 mart 2012-ci il tarixli iclasında (protokol № 1) mövzu üzrə işin davam etdirilməsi məqsədə uyğun sayılmışdır. İş 2012-2016-cı illərdə AMEA Naxçıvan Bölməsi Təbii Ehtiyatlar İnstitutunun “Sorbisiya prosesləri” laboratoriyasında yerinə yetirilmiş, İnstitutun 24 iyun 2016-cı il tarixdə keçirilən genişləndirilmiş iclasında müzakirə olunmuş və müdafiə üçün tövsiyə edilmişdir.

İşin başlıca müddəaları haqqında beynəlxalq və respublika səviyyəli konfranslarda, həmçinin AMEA Naxçıvan Bölməsi Təbii Ehtiyatlar İnstitutunun elmi-nəzəri seminarında məruzələr edilmişdir. Tədqiqatın əsas məzmunu müxtəlif xarici və yerli elmi jurnallarda dərc edilən 17 məqalə və tezisdə öz əksini tapmışdır ki, bunlardan 4-i konfrans materialıdır.

İşin quruluşu və həcmi. Dissertasiya giriş, 3 fəsil, nəticə və ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İş 151 səhifədən ibarətdir. İşin ümumi həcminə 18 cədvəl, 26 şəkil və 207 adda ədəbiyyat siyahısı da daxildir.

Müdafiyyə çıxarılan əsas məqamlar:

1. İQ-spektroskopiya məlumatları əsasında ionitlərin strukturu, funksional qruplar-metal rəbətəsi əsasında komplekslərin yaranması, alınan komplekslərin davamlılıq sabitlərinin hesablanması;

2. Prosesləri xarakterizə edən tarazlıq kəmiyyətlərinin hesablanması, alınan izotermələrin Lenqmyür və Freyndlix tənliklərinə tabe olan hesablama formalarının təklif edilməsi, kinetik mexanizmlərin müəyyənləşdirilməsi, kinetik parametrlərin və ionit fəzasının ideallığı şərti qəbul edilməklə termodinamik kəmiyyətlərin hesablanması;

3. İonitlərin funksional qruplarının şərti dissosiasiya sabitlərini hesablamaqla polimer matrisalarının onların turşu-əsas xassələrinə təsirinin aydınlaşdırılması;

4. Öyrənilən ionit və ionlarla yanaşı Amberlite İRC-748, Duolite C-467-nin də sorbsiya xüsusiyyətlərini araşdırmaqla Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} və Pb^{2+} ionları üçün öyrənilən ionitlərin bu ionlara görə seçicilik sırasının müəyyənləşdirilməsi;

5. Sorbsiya prosesləri komplekslərin yaranması ilə də müşayiət olunduğundan xemosorbsiyanın (kimyəvi sorbsiyanın) rolu psevdobirinci, psevdoikinci tərtib modellərin, modifikasiya olunmuş ikinci tərtib tənliyin və S.Y.Yeloviçin tənliyi ilə yoxlanmsı, tənliklərin həlli üçün minimallaşdırma proqramından (Origin Pro 8.5) istifadə olunması.

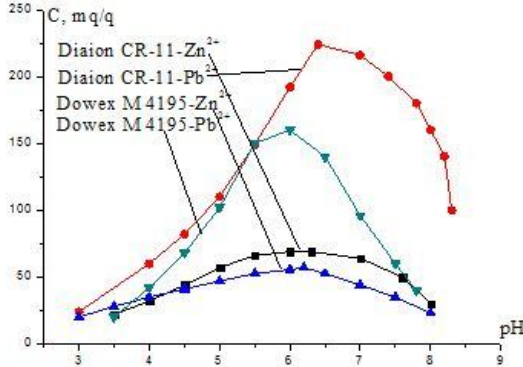
İŞİN QISA MƏZMUNU

Girişdə dissertasiya işinin aktuallığı əsaslandırılmış, elmi yeniliyi və praktik əhəmiyyəti göstərilmiş, işin məqsədi və qarşıya qoyulan vəzifələr, müdafiyyə çıxarılan əsas məqamlar ümumiləşdirilmişdir.

Birinci fəsilə iminodisirkə və piridin törəməli funksional qruplu sintetik polimer matrisalı xelatəmələgətirici sorbentlərin əsas fiziki-kimyəvi və sorbsiya qabiliyyətlərinə aid ədəbiyyat məlumatları sistemləşdirilmiş, onların kompleksəmələgətirmə xassələri, bu sinif iondəyişdiricilərin izotermələrinin ifadə edilməsi ilə bağlı məlumatlar yerləşdirilmişdir. İon-dəyişmə proseslərinin kinetikasi və dinamikası haqda qısa məlumat verilmiş, öyrənilən ionların məhlullardan sorbsiya vasitəsilə çıxarılmasına aid son illərin materiallarına münasibət bildirilmişdir.

İkinci fəsilə Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitləri ilə Zn^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının mühitin turşuluğundan və məhlulun tərkibindən asılı sorbsiyası, ionitlərin turşu-əsas və kompleksəmələgətirmə xassələri, öyrənilən proseslərin mexanizminin İQS metodu ilə araşdırılmasının nəticələri verilmişdir.

Hər iki ionun öyrənilən ionitlərlə maksimal udulmaları pH-ın 5,5-6,5 intervalında müşahidə olunur. Udulmanın turşuluqdan asılılığı adətən parabolik əyrilərlə xarakterizə olunsada, göstərilən intervalda qeyd etdiyimiz asılılıq müşahidə olunmamışdır. Zn(OH)₂ və Pb(OH)₂ çöküntülərinin qarşısını almaq üçün asetat-ammonyak (pH 3,5-8,0) və ya ammonyak-xlorid (pH 8,0-10,0) bufer məhlullarından istifadə olunmuşdur.



Şəkil 2.1. Zn²⁺ və Pb²⁺-ionlarının araşdırılan ionitlərlə mühitin turşuluğundan asılı sorbsiya əyriləri

Bufer məhlulların istifadəsindən sonra hər iki ionitlə maksimal sorbsiya oblastı bir qədər sağa sürüşməklə pH=7,5-də ən optimal nəticələrini göstərir. Maksimal sorbsiya Dowex M-4195-lə Pb²⁺ ionlarının udulmasında müşahidə olunur: 90-92%. Diaion CR-11-lə hər iki kationun sorbsiyasında sistemə daxil edilən Zn²⁺ və Pb²⁺-ionlarının 75-80%-dən çoxu udulmur. Bunu paylanma əmsallarının qiymətləri də təsdiq edir.

Cədvəl 2.1. Zn²⁺ və Pb²⁺ - ionlarının Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitləri ilə paylanma əmsallarının pH-dan asılılıqları

pH	Diaion CR-11		Dowex M-4195	
	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
1	2	3	4	5
4,0	5,8·10 ²	3,0·10 ²	3,0·10 ²	1,5·10 ³
5,0	6,1·10 ²	4,8·10 ²	5,9·10 ²	2,6·10 ²
5,5	9,4·10 ²	1,9·10 ²	1,3·10 ²	5,3·10 ³
6,0	2,6·10 ³	3,1·10 ²	1,9·10 ³	6,3·10 ³
6,5	1,9·10 ³	3,9·10 ²	3,0·10 ³	8,1·10 ³
7,0	1,7·10 ³	5,4·10 ³	3,1·10 ³	1,4·10 ⁴
7,5	1,5·10 ³	6,3·10 ³	2,6·10 ³	9,3·10 ³

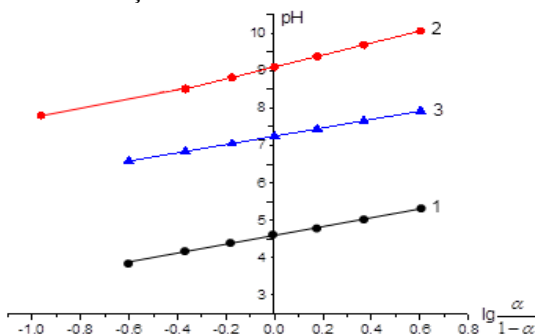
1	2	3	4	5
8,0	$1,2 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$	$7,6 \cdot 10^3$
8,5	$3,1 \cdot 10^2$	-	$2,0 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^3$

Diaion CR-11 ioniti ilə paylanma əmsallarının maksimal qiymətləri Pb ionu üçün pH-ın 6-8, Zn ionu üçün pH-ın 7-8 intervalında, Dowex M-4195 ioniti üçünə Zn ionu ilə pH-ın 6-8,5, Pb ionu üçünə pH-ın 5,5 -8 aralığında müşahidə olunur. Paylanma əmsallarının maksimal qiymətləri Pb^{2+} -Dowex M-4195 sistemində alınmışdır.

Cədvəl 2.2. Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitlərinin Zn^{2+} və Pb^{2+} ionlarının birgə olduğu məhlullardan seçicilik əmsalları

pH	Diaion CR-11			Dowex M-4195		
	$\beta_{Cu/Zn}$	$\beta_{Pb/Zn}$	$\beta_{Cu/Pb}$	$\beta_{Cu/Zn}$	$\beta_{Cu/Pb}$	$\beta_{Zn/Pb}$
3,5	5,2	2,6	3,1	0,3	2,1	3,6
4,0	12,5	8,4	7,4	2,6	2,6	10,1
5,0	45,6	32,3	36,6	2,9	4,4	32,8
6,0	18,4	14,6	28,4	26,6	33,5	46,6
7,0	3,2	2,5	3,3	8,1	7,6	7,6
7,5	1,2	1,1	1,4	2,3	3,4	3,1
8,0	0,8	0,9	1,1	1,6	0,8	0,9

Təcrübədən alınan qiymətlər əsasında məhlulların tarazlıq pH-larına uyğun α -nın uyğun qiymətləri hesablanmış və pH-Ig ($\alpha/1-\alpha$) koordinatlarında qrafk qurulmuşdur. Təcrübə məlumatlarına əsasən α -nın 0,5 qiymətinə əsasən Henderson-Hasselbax tənliyindən hər iki ionitin pK_a kəmiyyətləri və n-in qiymətləri hesablanmışdır.



Şəkil 2.2. Diaion CR-11 (1,2) və Dowex M-4195 (3) ionitlərinin potensiomtrik titrləmə nəticələri

Dowex M-4195 və Diaion CR-11 ionitləri üçün potensiomtrik

titrləmənin nəticələrinə görə $\alpha=0,5$ olduqda uyğun olaraq $pK_a=7,55\pm 0,30$, $n=0,90$ və $pK_{a1}=4,7\pm 0,10$, $pK_{a2}=8,8\pm 0,2$, $n=1,15$ qiymətləri alınmışdır. İonitlərin funksional qruplarının ionlaşma sabitləri ilə onların analoqlarının ionlaşma sabitləri arasında yaranan fərq təbii ki, polimer matrisanın mövcudluğu ilə izah edilməlidir.

İonitlərlə komplekslərin əmələ gəlməsi funksional qruplara birləşmiş qeyri metal atomlarının bölünməmiş elektron cütləri hesabına yaranır. İonit nümunələri potensiometrlik titrləmə metodu ilə Zn^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının iştirakı ilə işlənmiş, əmələ gələn komplekslərin davamlılıq sabitləri təyin edilmişdir.

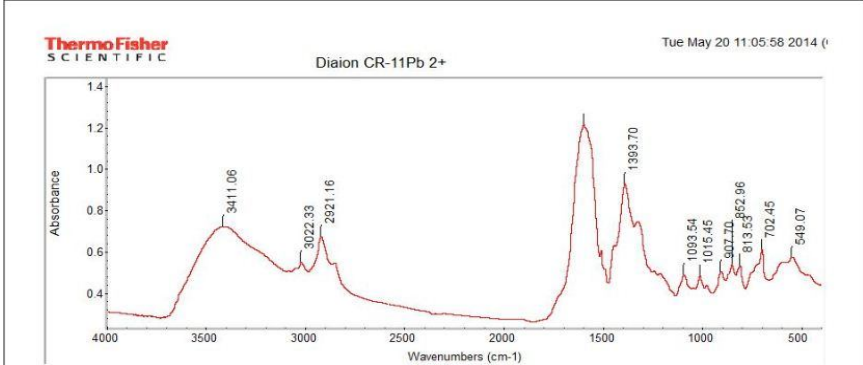
Cədvəl 2.3. Zn^{2+} və Pb^{2+} ionlarının Diaion CR-11 ioniti ilə əmələ gətirdikləri komplekslərin mühitin turşuluğundan asılı davamlılıq sabitinin qiymətləri ($\mu=0,8$)

Zn(II)		Pb(II)	
pH	lgK _{dav}	pH	lgK _{dav}
4,55	6,05	4,10	6,60
5,15	6,45	4,50	6,79
5,70	6,70	5,00	6,55
6,35	6,75	5,40	6,45
6,50	6,70	6,10	6,25
6,80	6,85	6,40	6,10
6,90	7,15	7,10	5,80
7,20	7,25	8,85	4,25
7,65	7,10	9,10	4,70
7,80	7,30	9,20	5,45

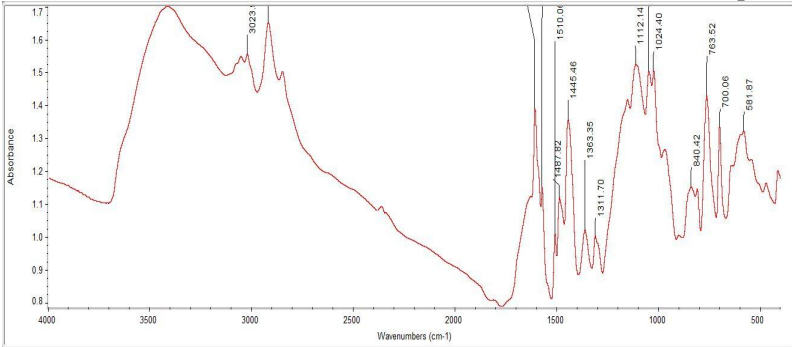
Diaion CR-11 ilə davamlılıq sabitlərinin maksimal qiymətləri Zn^{2+} ionu üçün pH-ın 6,5-7,8, Pb^{2+} ionları üçün isə 4,1-6,1 qiymətlərində, Dowex M-4195 ioniti üçün isə Zn^{2+} -lə sorbsiya zamanı pH=5,15-7,1, Pb^{2+} -la isə pH=3,85-6,4 aralığında müşahidə olunur. Bu kəmiyyətlər isə məhz həmin turşuluq oblastlarında göstərilən ionların daha üstün sorbsiya olunduqlarını göstərir. Göstərilən oblastlarda daha davamlı komplekslərin yaranması və həmin turşuluq həddində öyrənilən ionlara qarşı ionitlərin seçiciliyi bu amildən qaynaqlanır.

İonitlərin təmiz halda və metal ionları ilə işlənmiş nümunələrinin İQ-spektrləri çəkilmiş, spektrlərin müqayisəsinə və 400-600 sm^{-1} intervalında N-Me rabitələrini xarakterizə edən udulma rəqslərinə əsasən koordinasiya rabitənin varlığı, karboksil qruplarının yerinə deprotonlaşmış COO^- qruplarının əmələ gəlməsi ilə COO^- -metal rabitəsinin yaranması təsdiq edilir. İQ-

oblastda metal ionlarının udulma spektrləri əsasən 200-400 sm^{-1} -də müşahidə olunduğundan, aşağı oblastı qeyd etmək mümkün olmur. Öyrənilən ionlardan Zn^{2+} nisbətən ağır, Pb^{2+} isə ağır ion, yaranan Me-N koordinasiya rabitəsi isə az davamlı olduğundan Me-N valent rəqsləri aşağı tezlikli 400-575 sm^{-1} oblastda müşahidə olunur. K.Nakomotoya görə Me-N rabitəsinin (Zn-N və Pb-N) valent rəqsləri təxminən 400-420 sm^{-1} -də müşahidə olunmalıdır.



Şəkil 2.3. Pb^{2+} -ionu ilə işlənmiş Diaion CR-11 ionitinin İQ-spektri



Şəkil 2.4. Zn^{2+} -ionu ilə işlənmiş Dowex M-4195 ionitinin İQ-spektri

Üçüncü fəsildə Zn^{2+} və Pb^{2+} ionlarının müxtəlif funksional qruplu ionitlərlə sorbsiyası, həmin ionitlərlə bir sıra ikivalentli əlvan metal ionlarının müqayisəli sorbsiyası, Zn^{2+} və Pb^{2+} ionlarının Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitləri ilə sorbsiyasının mikrokəlimetrik öyrənilməsi, KU-2x8 kationiti ilə Zn^{2+} ionlarının sorbsiyasının dinamikası, öyrənilən proseslərin sorbsiya izotermələri, metal ionları ilə işlənmiş ionitlərin desorbsiya rejimi və onların regenerasiyası, sink və qurğuşun (II) ionlarını Gümüşlü polimetal filizi yatağı konsentratından öyrənilən ionitlər vasitəsilə

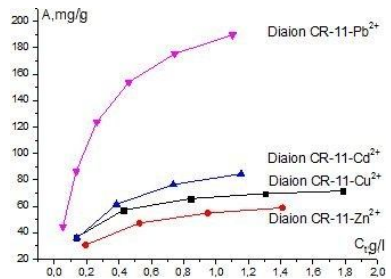
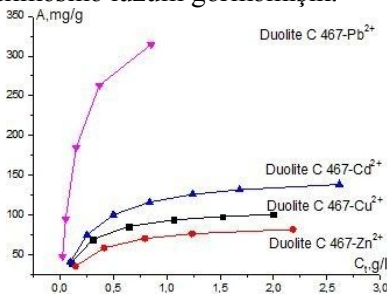
ayırmağın nəzəri və praktik əsaslarının nəticələri verilmişdir.

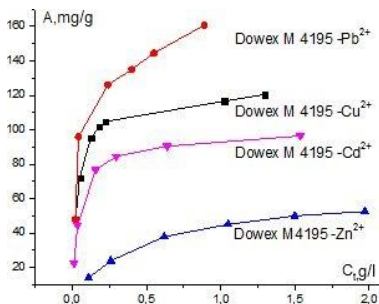
Effektiv diffuziya əmsallarının qiymətləri Q.Boyd və həmkarlarının təklif etdiyi tənlikdən $D=Bt.r_0^2/t.\pi^2$, effektiv aktivləşmə enerjisinin qiymətləri – E_{akt} isə Arrenius tənliyindən effektiv diffuziya əmsallarının qiymətlərinin temperaturdan asılılığına əsasən $\ln D-(1/T).10^3$ qrafikindən hesablanmışdır: $D=D_0 \exp(-E_{akt}/RT)$. Aktivləşmə entropiyasının qiymətləri R.M.Barrer və həmkarlarının təklif etdikləri tənlikdən: $D_0=d^2(ekT/h)\exp(\Delta S^0/R)$, sorbsiya proseslərinin sürətini müəyyən mənada xarakterizə edən entropiya vuruğu – $\lambda^2.\exp(\Delta S/R)$ S.Qleston və həmkarlarının təklif etdiyi metodla $D=e \lambda^2 kT/h.\exp(\Delta S/R).\exp(-E_{akt}/RT)$ formulu ilə hesablanmışdır.

Temperaturun yüksəlməsilə ionların sorbsiya sürətləri fərqli şəkildə artır: aktivləşmə enerjisi üçün hesablanan qiymətlər nə qədər böyük olursa, sorbsiya sürəti buna paralel olaraq daha intensiv dəyişir. Temperaturun 25⁰C-dən 55⁰C-yə yüksəlməsilə proseslərin sürəti təxminən 1,5-2,5 dəfə artır. Aktivləşmə enerjiləri üçün hesabladığımız qiymətlər daxili diffuziya oblastında gerçəkləşən sorbsiya prosesləri üçün xarakterikdir.

Doyma dərəcəsi F-in t^{1/2}-dən asılılığının 0,4-0,5 qiymətlərinə qədər koordinat başlanğıcından çıxan düz xətlə ifadə olunması və Bio kriteriyasının mütləq qiymətləri üçün hesablanan kəmiyyətlər (Bi>50) öyrənilən proseslərin daxili diffuziyanın nəzarətində olduğunu təsdiq edir.

Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ilə öyrənilən ionlarla alınan nəticələri digər ionitlərlə alınan məlumatlarla müqayisə etmək üçün tərkibində fosfor saxlayan Duolite C-467 və iminodisirkə funksional qruplu Amberlite IRC-748 poliamfolitləri də araşdırmaya cəlb edilmiş, bu ionitlərlə Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ və Pb²⁺ ionlarının sorbsiyasını geniş spektrdə öyrənməklə, onların seçicilik sıraları müəyyənəndirilmişdir. Bu araşdırmalar qüvvətli və zəif turşu xassəli KU-2x8 və KB-4P-2 ionitləri ilə də aparılmış, alınan nəticələr ədəbiyyat məlumatlarını təkrarladığından, bu məlumatların dissertasiyaya daxil edilməsinə lüzum görməmişik.





Şəkil 3.1. Duolite C-467, Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitləri ilə Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ və Pb²⁺-ionlarının sorbsiya izotermələri

Freyndlix tənliyinə – $x/m = a \cdot C_t^n$ daxil olan a və n lg x/m -lg C_t qrafik asılılığından tapılmışdır.

DuoliteC-467-Pb²⁺: $A = 370,6(6,65 \pm 0,06)C_t/1 + (6,65 \pm 0,06)C_t$; $A = 660,7 \cdot C_t^{0,7}$

Cu²⁺: $A = 109,6(5,60 \pm 0,05)C_t/1 + (5,60 \pm 0,05)C_t$; $A = 95,5 \cdot C_t^{0,27}$

Zn²⁺: $A = 90,2(4,51 \pm 0,04)C_t/1 + (4,51 \pm 0,04)C_t$; $A = 81,3 \cdot C_t^{0,62}$

Cd²⁺: $A = 152(3,87 \pm 0,04)C_t/1 + (3,87 \pm 0,04)C_t$; $A = 125,9 \cdot C_t^{0,37}$

Diaion CR-1 -Cu²⁺: $A = 77,8(6,46 \pm 0,03)C_t/1 + (6,46 \pm 0,03)C_t$; $A = 74,13 \cdot C_t^{0,38}$

Pb²⁺: $A = 227,9(4,50 \pm 0,04)C_t/1 + (4,50 \pm 0,04)C_t$; $A = 234,4 \cdot C_t^{0,55}$

Zn²⁺: $A = 68,7(4,19 \pm 0,04)C_t/1 + (4,19 \pm 0,04)C_t$; $A = 57,74 \cdot C_t^{0,36}$

Cd²⁺: $A = 104(3,75 \pm 0,06)C_t/1 + (3,75 \pm 0,06)C_t$; $A = 93,3 \cdot C_t^{0,44}$

DowexM-4195 Cu²⁺: $A = 120,4(29,5 \pm 0,05)C_t/1 + (29,5 \pm 0,05)C_t$; $A = 325,6 \cdot C_t^{0,75}$

Zn²⁺: $A = 52,55(3,95 \pm 0,06)C_t/1 + (3,95 \pm 0,06)C_t$; $A = 50,12 \cdot C_t^{0,59}$

Pb²⁺: $A = 160,65(21,1 \pm 0,5)C_t/1 + (21,1 \pm 0,5)C_t$; $A = 245,5 \cdot C_t^{0,70}$

Cd²⁺: $A = 96,40(24,4 \pm 0,4)C_t/1 + (24,4 \pm 0,4)C_t$; $A = 83,2 \cdot C_t^{0,34}$

AmberliteİRC748-Zn²⁺: $A = 99,70(10,56 \pm 0,06)C_t/1 + (10,56 \pm 0,06)C_t$; $A = 56,25 \cdot C_t^{0,19}$

AmberliteİRC-748-Pb²⁺: -- -- -- $A = 276,80 \cdot C_t^{0,81}$

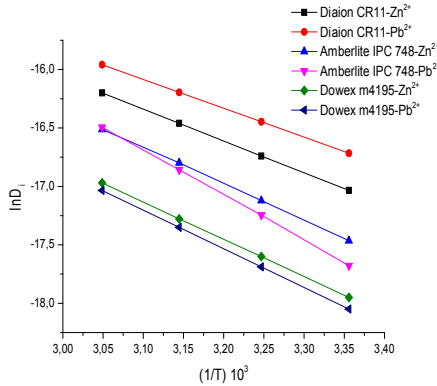
İonitlərin ionlarla dolmasına paralel istilik axını intensivliyinin azalması sorbsiya olunan ionların ionit dənələrinin daxilinə diffuziyaları zamanı əlavə enerji sərfi ilə bağlıdır. Bütün hallarda sərbəst enerjinin mənfi qiymətləri – $\Delta G < 0$ proseslərin otaq temperaturunda özbaşına gətməsini şərtləndirir. Hesablamalardan alınan ən mühüm nəticə seçiciliyin yüksəlməsi ilə entropiyanın ədədi qiymətlərinin azalması və sistemin daha nizamlı vəziyyətə can atması faktıdır. Bütün hallarda istiliyin ayrılması və entropiyanın azalması ilə seçicilik entalpiya amili ilə idarə olunur.

Entalpiyanın mikrokəlimetrik təyini göstərmişdir ki, polimer zəncirin strukturu proseslərin sürətini, eyni zamanda sorbsiyanın termokinetikasını da müəyyənləşdirir. Diaion CR-11 ilə öyrənilən ionların sorbsiyası

Cədvəl 3.1. Öyrənilən ionitlərlə Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının sorbsiyasının kinetik və termodinamik parametrləri

$D_i \cdot 10^{-7}$ sm^2/sa n	$D_0 \cdot 10^{-3}$ sm^2/sa n	$E_{\text{akt.}}$ kC/mo l	$-\Delta S^*$ C/mol. K	$-\Delta H^0$ kC/mo l	$-\Delta G^0$ kC/mo l	K	$\lambda^{2e(\Delta S/R)} \cdot 10^{-17}$ sm^2
Duolite C-467-Pb ²⁺							
0,85	0,197	13,50	44,64	17,86	4,55	6,29	1,169
Duolite C-467-Cu ²⁺							
0,70	0,616	16,80	73,44	25,24	3,36	3,88	0,365
Duolite C-467-Zn ²⁺							
0,64	0,012	18,50	68,48	22,82	2,41	2,65	0,006
Duolite C-467-Cd ²⁺							
0,45	0,0275	21,60	61,00	20,81	2,64	2,90	0,0246
Dowex M-4195-Cu ²⁺							
0,28	0,049	18,50	56,21	27,48	10,73	$\frac{75,9}{4}$	0,29
Dowex M-4195-Zn ²⁺							
0,16	0,7068	26,50	34,00	11,25	1,12	1,57	4,18
Dowex M-4195-Pb ²⁺							
0,145	0,959	27,50	31,47	18,13	8,75	34,26	5,68
Dowex M-4195-Cd ²⁺							
0,12	4,88	32,00	17,95	7,07	1,72	2,0	28,88
Diaion CR-11-Cu ²⁺							
0,75	0,087	17,50	51,375	18,55	3,24	3,70	0,518
Diaion CR-11-Pb ²⁺							
0,55	0,2156	20,50	43,88	16,43	3,36	3,88	1,276
Diaion CR-11-Zn ²⁺							
0,40	0,35	22,5	39,86	13,57	1,69	1,98	0,078
Diaion CR-11-Cd ²⁺							
0,35	0,844	25,0	32,54	11,77	2,074	2,31	0,005
Amberlite İRC-748-Zn ²⁺							
0,26	0,578	24,8	35,69	15,76	5,12	7,91	3,42
Amberlite İRC-748-Pb ²⁺							
0,21	0,727	31,6	14,64	9,84	5,47	9,12	0,43

təqribən 200-240 dəqiqədə başa çatdığı halda, Dowex M-4195 ilə bu proses 260-300 dəqiqədə yekunlaşır Proseslərin kinetikasında əsaslı fərq başlanğıc mərhələdə özünü daha aydın büruzə verir. Belə ki, 25-50 dəqiqə ərzində



Şəkil 3.2. Öyrənilən ionların Diaion CR-11, Amberlite IRC-748 və Dowex M-4195 ionitləri ilə udulmalarının temperaturdan asılılıq qrafikləri

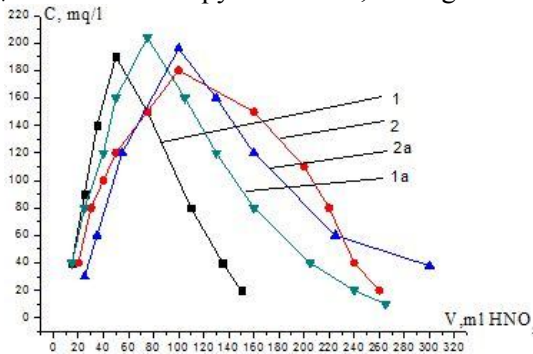
Diaion CR-11 ilə ionların təxminən 50%-ə yaxını sorbsiya olunduğu halda, həmin müddət ərzində Dowex M-4195 ilə maksimum 22-25%-i sorbsiya olunur. Araşdırdığımız ionitlər üçün maksimal termoeffekt prosesin başlanğıcında, sorbsiya proseslərinin ionit dənələrinin səthində getdiyi zaman 2-3 dəqiqə ərzində müşahidə olunur. Sonra həm sorbsiyanın sürəti, həm də termoeffektin intensivliyi azalır, sorbsiya olunan ionların ionit dənələrinin daxilinə diffuziyası gerçəkləşməyə başlayır, müşahidə olunan mənzərə isə belə olur: polimer zəncirin sıxlığı nə qədər az olursa, metal ionlarının ionit dənələrinin daxilinə diffuziyası daha sürətlə gerçəkləşir. Mikrokəlimetrik ölçmələrdən alınan nəticələrlə entalpiyanın nəzəri qiymətlərinin uyğunluğu, ikincilərin doğru hesablandığını təsdiq edir.

Kolonkadan buraxılan məhlulun axın sürətini dəyişdirməklə (1; 2,0; 2,5; 5,0 ml/dəq) dinamik şəraitdə H⁺-formalı KU-2x8 kationiti ilə Zn²⁺ ionlarının sorbsiyası öyrənilmişdir. Həm statik təcrübələrdən alınan nəticələr, həm də dinamik əyrilərin forması Zn²⁺ ionlarının KU-2x8 kationiti ilə sorbsiyasının kinetikasının daxili diffuziyanın nəzarətində olduğunu göstərir. Eksperimental məlumatlar Q.Yelkin və həmkarlarının təklif etdikləri tənliklə yoxlanmışdır. Eksperimental əyrilərlə nəzəri hesablanmış əyrilərin tutuşdurulması göstərir ki, nəzəri hesablamaların eksperiment məlumatlarına uyğunluğu doyma dərəcəsinin maksimum 0,50-0,55 qiymətlərinə qədər özünü doğruldur. F-in 0,55-dən yüksək qiymətlərində nəzəri hesablamaların nəticələri ilə eksperiment məlumatları, fikrimizcə, β_{in}-in dəyişməsi üzündən bir-birlərindən xeyli uzaqlaşır.

C.A.Giles və həmkarlarının sorbsiya izotermi ilə bağlı təsnifatına

əsaslanaraq aldığımız bütün izotermaların L sinfinə-Lengmyür tipinə aid olduğunu iddia edə bilərik. Sips, Redlix-Peterson və Tot tənliklərinə üç naməlum parametr daxil olduğundan, bu tənliklərin həlli üçün minimallaşdırma prosedurundan (pro.orign.8.5) istifadə olunmuşdur. Modellərin müqayisəsi göstərir ki, Freyndlix modeli istisna olmaqla, qalan modellərin korrelyasiya əmsalları bir-birləri ilə müqayisə olunan səviyyədədir. Öyrəndiyimiz ionların hər iki ionla seçilən qatılıq intervalında udulma prosesləri üstün formada Lenqmyür mexanizminə tabe olur. Hər iki ionitin səthində monomolekulyar sorbsiya təbəqəsi yaranır və bütün fəal mərkəzlər əsasən bərabər enerji və sorbsiya entalpiyası ilə xarakterizə olunur. Lakin Tot, Sips (Lenqmyür-Freyndlix) və Redlix-Peterson empirik modelləri üçün hesablanmış korrelyasiya əmsallarının yüksək qiymətləri araşdırdığımız ionitlərin səthinin hər halda kimyəvi baxımdan bircinsli olmadığını göstərir. Bu modellərə görə mühakimə yürütdükdə ionitlərin səthində müxtəlif enerjili sorbsiya mərkəzlərinin mövcud olduğu, sorbsiya mexanizminin isə hibrid xarakterli olduğu anlaşılır. Hər iki ionitin Zn^{2+} ionu ilə müqayisədə Pb^{2+} ionuna qarşı daha çox hərisliyini Freyndlix tənliyindən alınan nəticələr də təsdiq edir.

Desorbentın ilk porsiyalarından etibarən kəskin və çox nazik piklə xarakterizə olunan əyrilərdə prosesin çox effektiv, əksinə yaygın parabolik əyri ilə xarakterizə olunan asılılıqlarda isə heç də arzuolunan prosesin getmədiyini anlaşılır. Optimal desorbisiya şəraiti kimi – ionitlərin tam regenerasiyası və yuyulmaların sayı seçilmişdir. Ölçüsüz təyinedici parametr qismində $V_{təy.} = t \cdot W / V_{ionit}$ formulundan istifadə olunmuşdur. $V_{təy.} > 4-5$ olduqda, desorbisiya prosesinin effektiv olmadığı hesab olunur. Öyrəndiyimiz sistemlər üçün $V_{təy.}$ -in hesablanan qiymətləri 2-2,5 aralığında dəyişir.



Şəkil 3.3. Zn^{2+} -ionları ilə işlənmiş 1 (Diaion CR-11), 1a (Dowex M-4195) və Pb^{2+} ionları ilə işlənmiş 2 (Diaion CR-11), 2a (Dowex M-4195) ionitlərin regenerasiya əyriləri

İonitlərdən sink və qurğuşun (II) ionlarının elyuentin həcmindən asılı elyuatda toplanması və 2,5 mol/l qatılıqlı turşularla desorbsiyası aparılmış, 90-95%-lik desorbsiya müşahidə olunmuşdur. Desorbsiya ayrılərilərindən aydın görünür ki, hər iki ionitdən Zn^{2+} -ionunun desorbsiyası Pb^{2+} ionu ilə müqayisədə bütün parametrlərinə görə daha əlverişlidir.

Alınan nəticələrin konkret obyektə yoxlanılması üçün Gümüşlü polimetal filizi yatağı mineralından və onun konsentratından qurğuşun (II) və zink ionlarının sorbsiya vasitəsilə çıxarılması prosesi nəzərdən keçirilmişdir. Filiz nümunəsində qurğuşunun və sinkin miqdarlarının uyğun olaraq 1,0-1,20 və 0,35% olduğu həm kompleksometrik, həm də atom-absorbsion spektroskopiyaya metodu vasitəsilə aparılan təcrübələrlə təsdiq edilmişdir. Həm məhlulda qalan Ca^{2+} və Mg^{2+} ionlarının, həm də onlarsız qurğuşun (II) və sink ionlarının hər iki ionitlə sorbsiyası öyrənilmiş, ionitlərin udduğu və məhlulda qalan miqdarına əsasən hər iki ionun paylanma əmsallarının qiymətləri hesablanmışdır. Hər iki ionun birgə olduğu mürəkkəb məhlullardan sorbsiya zamanı maraqlı mənzərə müşahidə olunur. Belə ki, sanki Zn^{2+} -ionları sorbsiya olunmayıb, tamamilə məhlul fazasında qalırlar. Dowex M-4195 ilə qurğuşun (II) ionlarının təxminən 72-75%-i, Diaion CR-11 ilə isə 66-68%-i ionit fazasına keçirlər. Bu baxımdan öyrəndiyimiz obyektədən alınan məhluldan sink və qurğuşun (II) ionlarını ayırmaq lazım gələrsə, hər iki ionitdən uğurla istifadə etmək mümkündür.

NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitlərinin turşu-əsas dissosiasiya sabitləri hesablanmış və göstərilmişdir ki, bu ionitlərin monomer analoqları ilə müqayisədə ionitlərin turşu-əsas xassələrinə polimer matrisanın mövcudluğu onların turşu xassələrinin yüksəlməsinə səbəb olur.

2. İonitlərlə öyrənilən ionların maksimal sorbsiyasına cavabdeh olan ammoniyak-asetat bufer məhlullarının optimal pH intervalları təyin edilmiş, paylanma və seçicilik əmsallarının qiymətləri hesablanmışdır. Öyrəndiyimiz ionlarla yanaşı, sorbsiyası öyrənilən digər ionlardan mis (II) ionlarının bu ionitlərə qarşı daha həris olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

3. Öyrəndiyimiz sorbent-sorbat sistemləri üçün ilk dəfə məlum nəzəri modellərə uyğun sorbsiya izotermələrinin analizi aparılmış, alınan izotermələrin tam həcmdə Lenqmyür, başlangıç hissələrinin isə Freyndlix tənliyinə tabe olduğu müəyyən edilmişdir. Bu isə ionitlərin səthinin müəyyən mənada kimyəvi bircinsli olduğunu, fəal sorbsiya mərkəzlərinin isə eyni enerji ilə xarakterizə olunduğunun göstəricisidir.

4. Səth komplekslərinin şərti davamlılıq sabitlərinin qiymətləndirilməsi nəticəsində göstərilmişdir ki, qurğuşun (II) ionları sink ionları ilə müqayisədə hər iki ionitin funksional qrupları ilə daha davamlı komplekslər əmələ gətirir.

5. Proseslərin kinetikasi öyrənilmiş, uyğun kinetik parametrlər hesablanmış, kinetik mexanizm müəyyənləşdirilmiş, 1,00 qMe/l-dən az olmayan ilkin qatılıqlı məhlullardan sorbsiyanın daxili diffuziyanın nəzarətində olduğu müəyyənləşdirilmiş, kinetik məlumatlar əsasında prosesləri xarakterizə edən termodinamik parametrlər hesablanmışdır. Öyrəndiyimiz proseslərdə az seçici ionun (sorbentin əks ionu) daha seçici iona (məhluldan sorbsiya olunan ion) dəyişməsi zamanı istiliyin ayrılması və entropiyanın azalması ilə seçiciliyin entalpiya amilindən asılılığı hesablamalarla təsdiq edilmişdir. Məlum nəzəri modellərə əsaslanmaqla sorbsiya proseslərinə kimyəvi reaksiyanın təsiri qiymətləndirilmişdir.

6. Alınan nəticələri müqayisə etmək məqsədilə amino-fosfon və iminodisirkə funksional qruplu Duolite C-467, Amberlite IRC-748 poliamfolitləri və Cu^{2+} , Cd^{2+} ionları da araşdırmaya cəlb olunmuş, proseslərin tarazlıq şəraiti öyrənilmiş, bütün hallar üzrə sorbsiya izotermi qurulmuş, onları xarakterizə edən hesablama formulaları təklif edilmiş, proseslərin kinetik mexanizmləri müəyyənləşdirilməklə kinetik və termodinamik parametrlər (daxili diffuziya əmsallarının qiymətlərinin $n \cdot 10^{-8} \text{ sm}^2/\text{san}$ tərtibində, aktivləşmə entropiyasının isə mənfi qiymətləri), yarımdeyişmə müddətlərinin qiymətləri hesablanmış, nəzərdən keçirilən ionitlərlə ionların seçicilik sıraları müəyyənləşdirilmiş, ionitlərin kinetik qabiliyyətlərinin matrisalarından asılılıqları ilə bağlı mühakimə yürüdülmüş, kinetik baxımdan Duolite C-467 və Diaion CR-11 poliamfolitlərinin daha səmərəli olduğu əsaslandırılmışdır.

7. Mikrokalorimetrik metodla termokinetik məlumatlar əsasında ionit-sink və qurğuşun (II) ionları sistemlərini xarakterizə edən bütün kinetik parametrləri hesablamağın mümkünlüyü göstərilmiş, entalpiya üçün nəzəri və təcrübələrdən alınan qiymətlərin yaxşı korrelyasiyası müəyyən edilmişdir. Proseslərin entalpiyasının temperaturdan ciddi asılılığı müəyyən olunmuş, bunun dəyişmə sabitinin temperaturdan asılılığına əsasən entalpiyanın Vant-Hoff tənliyindən hesablanmasını əngəllədiyi müəyyən edilmişdir.

8. Hər iki ionun və mis (II), sink, kadmium və qurğuşun (II) ionlarının birgə olduğu məhlullardan onların rəqabətli sorbsiyası öyrənilmiş, hər iki ionitlə mis (II) ionlarının üstün sorbsiyası, Diaion CR-11 poliamfoliti ilə mis (II)>qurğuşun (II)> sink>kadmium, Dowex M-4195 ioniti üçün isə mis (II)>sink>qurğuşun (II)>kadmium seçicilik sıraları müəyyən edilmişdir.

9. H^+ -formalı qüvvətli turşu xassəli KU-2-8 kationiti ilə Zn^{2+} -

ionlarının dinamik çıxış əyrilərinin Q.Yelkin tənliyi ilə yazıla bilməsinin mümkünlüyü yoxlanılmış, təcrübədən alınan əyrilərlə nəzəri hesablanmış əyrilərin müəyyən xəta çərçivəsində doymanın 0,50-0,55 qiymətlərinə qədər özünü doğrultduğu müəyyən edilmişdir.

10. Qurğuşun (II) ionları ilə əlavə problem yaranmaması məqsədi ilə bu ionlarla işlənmiş ionitlərin desorbsiyası (regenerasiyası) 1-3 mol/l nitrat turşusu məhlulları ilə öyrənilmiş, udulan ionların 95%-ə qədərini elyuaata keçdiyi müəyyənləşdirilmişdir.

11. Gümüşlü filizi yatağı konsentratı məhlulundan Zn^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının birgə olduğu sistemlərdən hər iki ionitlə ionların sorbsiyası, onları bir-birindən ayırma imkanları öyrənilmiş, Dowex M-4195 ilə sorbsiya zamanı ionitin qurğuşuna yüksək hərisliyi hesabına ayırmanın mümkünlüyü qeyd edilmiş, Diaion CR-11 ilə isə poliamfolitin hər iki iona görə paylanma əmsallarının yaxınlığından bunun mümkün olmadığı göstərilmişdir.

Dissertasiya mövzusu üzrə çap olunmuş elmi əsərlərin siyahısı:

1. Məmmədova F.S., Abbasov A.D., Cəfərli M.M. Daueks M-4195 ioniti ilə əlvan metal ionlarının sorbsiyası // AMEA Naxçıvan Bölməsinin “Xəbərlər”i. Təbiət və texniki elmlər seriyası. Naxçıvan: 2011, cild 7, № 2, s. 9-20
2. Məmmədova M.T., Cəfərli M.M. “ Pb^{2+} ionlarının Duolite C-467 ioniti ilə sorbsiyasının tədqiqi” // AMEA Naxçıvan Bölməsinin “Xəbərlər”i. Təbiət və texniki elmlər seriyası. Naxçıvan: 2012, cild 8, № 2, s. 43-48
3. Məmmədova F.S., Cəfərli M.M. Gümüşlü yatağında qurğuşun-sink konsentratlarının alınması // AMEA Naxçıvan Bölməsinin “Xəbərlər”i. Təbiət və texniki elmlər seriyası. Naxçıvan: 2012, cild 8, № 4, s. 30-35
4. Məmmədova M.T., M.M.Jafərli. Sorption of Zn^{2+} ions on Na-form cation exchanger KB-4P-2 // Gənc alimlərin II Respublika İnnovativ İdeya Yarmarkası çərçivəsində Gənc alimlərin elmi konfransı. 25-27 iyul 2012. Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Elmin İnkişafı Fondu. Bakı: 2012, s. 25-30
5. Məmmədova F.S., Cəfərli M.M. Daueks M-4195 ioniti ilə Zn^{2+} və Pb^{2+} ionlarının sorbsiyası // AMEA Naxçıvan Bölməsinin “Xəbərlər”i. Təbiət və texniki elmlər seriyası. Naxçıvan: 2013, cild 9, № 2, s. 29-33
6. Heydərova F.F., Cəfərli M.M. Amberlite və Daueks tipli kationitlərin İQ-spektrləri // AMEA Naxçıvan Bölməsinin “Xəbərlər”i. Təbiət və texniki elmlər seriyası. Naxçıvan: 2013, cild 9, № 4, s. 54-59
7. Heydərova F.F., Cəfərli M.M. Qüvvətli və zəif turşu xassəli kationitlərlə əlvan metal ionlarının sorbsiyası // AMEA Naxçıvan Bölməsinin “Xəbərlər”i. Təbiət və texniki elmlər seriyası. Naxçıvan: 2014, cild 10, № 2, s. 39-43
8. Cəfərli M.M. Diaion CR-11 ioniti ilə Zn^{2+} -ionlarının sorbsiyası // AMEA

- Naxçıvan Bölməsinin “Xəbərlər”i. Təbiət və texniki elmlər seriyası. Naxçıvan: 2014, cild 10, № 4, s. 46-51
9. Abbasov Ə. D., Cəfərli M.M., Heydərova F.F. Sorbsiya izotermələrinin analizi // AMEA Naxçıvan Bölməsinin “Xəbərlər”i. Təbiət və texniki elmlər seriyası. Naxçıvan: 2015, cild 11, № 2, s. 5-12
10. Məmmədova F.S., Cəfərli M.M., Abbasov Ə.D. Poliamfolitlərlə metal ionlarının sorbsiya rejimi // AMEA Naxçıvan Bölməsinin “Xəbərlər”i, Təbiət və texniki elmlər seriyası Naxçıvan: 2015, cild 11, № 4, s. 5-12
11. Caferli M.M., Abbasov A.D. Çeşitli funksiyonel qruplu reçinələrle Zn^{2+} və Pb^{2+} ionlarının sorbsiyası // 27. Ulusal Kimya Kongresi, 23-28 Ağustos 2015, (A-ÇE001). Çanakkale: 2015, s.789
12. Jafarli M.M., Abbasov A.D. Sorption of Zn^{2+} and Pb^{2+} -ions by resins with different functional groups // J.Chem.Problems, ISSN 2221-8688, Baku: 2015 (13), № 4, p. 360-366
13. Məmmədova F.S., Cəfərli M.M., Abbasov Ə.D. İminodisirkə funksional qruplu amfoter ionitlərin turşu-əsas xassələri // AMEA Naxçıvan Bölməsinin “Xəbərlər”i. Təbiət və texniki elmlər seriyası. Naxçıvan: 2016, cild 12, № 2, s. 3-7
14. Cəfərli M.M. Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitlərinin xelatəmələgətirmə xassələri // AMEA Naxçıvan Bölməsinin “Xəbərlər”i. Təbiət və texniki elmlər seriyası. Naxçıvan: 2016, cild 12, № 4 s.
15. Abbasov A.D., Jafarli M.M., Mamedova F.S., Heyderova F.F. Thermodynamic characteristics of sorption of metal-ions by ion exchangers // Научный журнал «Вестник Томского государственного университета. Химия». ISSN 2413-5542. Томск: 2016, № 1, с. 71-78
16. Аббасов А.Д., Мамедова Ф.С., Гейдарова Ф.Ф., Джафарли М.М. Равновесные и кинетико-термодинамические особенности сорбции ионов цветных металлов иминодиуксусными полиамфолитами // Сборник трудов. Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». Иваново: 2016, с. 190-194
17. Abbasov A.D., Mamedova F.S., Heydarova F.F., Jafarli M.M. The microcalorimetric study of the sorption of copper (II), zinc, cadmium and lead (II) ions by iminodiacetic polyampholytes Amberlite IRC 748 and Diaion CR11 // International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia, (RTAC-2016), 16-23 September, 2016. Saint-Petersburg: Russia Proceeding, Vol 2, p. 51-54

**Sorption of Zn^{2+} and Pb^{2+} ions out of solutions by Diaion CR-11,
Dowex M - 4195, KU-2x8 and KB-4P-2 ionites**

SUMMARY

Acid-base dissociation constants of Diaion CR-11 and Dowex M-4195 ionites that we have studied for the first time, have been calculated and shown that the existence of polymer matrix to the acid-base properties of ionites in comparison with monomer analogues of these ionites cause the increase of their acid properties. For studied sorbent-sorbate systems according to the known theoretical models sorption isotherms have been analyzed for the first time and it has been established that the obtained isotherms include to Langmuir, and their beginning parts to Freundlich equations.

The kinetics of the processes has been studied, it has been determined that sorption out of solutions with initial density of no less than 1,00 gMe/l are under control of internal diffusion, kinetic and thermodynamic parameters that characterize the processes under kinetic information have been calculated. In the studied processes dependence of separation of heat and decrease of entropy during the change of the less selective ion into the more selective ion on the enthalpy factor of selectivity has been confirmed with calculations.

In order to compare the obtained results amino-phosphon and imino-diacetic functional groups of Duolite C-467, Amberlite IRC-748 poly-ampholytes and Cu^{2+} , Cd^{2+} ions have also been involved in investigation, the equilibrium condition of processes has been studied, sorption systems for all cases have been established, selectivity order of ions with the studied ionites has been defined. By the microcalorimetric method the possibility of calculating all kinetic parameters that characterise the ionite-zinc and lead (II) ions systems on the basis of thermo kinetic information has been shown, the good correlation of theoretically and practically gained grades for enthalpy has been identified.

The possibility of calculating of dynamic output curves of KU-2x8 cationit with strong acid property and Zn^{2+} ions with the G.Yelkin equation has been examined, justification of theoretically calculated curves and the curves gained from the experiments within a certain error to 0,50-0,55 values of saturation has been established.

During sorption with both ionites the possibilities of separation of Zn^{2+} and Pb^{2+} ions from silver concentrate ore deposit solution have been studied and possibility of the process through Dowex M-4195 has been established.

**Сорбция ионов Zn^{2+} и Pb^{2+} в растворе с ионами Diaion CR-11
Dowex M-4195 КУ-2x8 и KB-4P-2**

Впервые вычислены константы кислотно-щелочной диссоциации ионитов Diaion CR-11 и Dowex M-4195, и показано, что по сравнению с мономерными аналогами этих ионитов, существование полимерной матрицы приводит к увеличению их кислотных свойств. Впервые анализированы изотермы сорбции в изученных сорбент-сорбат системах, соответствующие теоретической модели и установлено, что полученные изотермы подчиняются уравнению Ленгмюра, а их начальные области – уравнению Фрейндлиха.

Изучена кинетика процесса, установлено, что из растворов с начальной концентрацией не меньше 1 г/мл сорбция находится под контролем внутренней диффузии, на основе кинетических данных вычислены кинетические и термодинамические параметры, характеризующие процесс. Вычислениями установлено, что в изученных процессах в результате замены менее селективного иона более селективным, выделения теплоты и уменьшение энтропии зависит от энтальпии селективности.

Для сравнения полученных результатов, к исследованию были привлечены полиамфолиты Amberlite IRC-748, Duolite C-467 с функциональными группами иминодиуксуса и амино-фосфона, изучены условия равновесия процесса во всех случаях, построены изотермы сорбции, установлен селективный ряд ионов с рассматриваемыми ионитами.

На основе термокинетических данных микрокалориметрическим методом показана возможность вычисления всех кинетических параметров характеризующих системы ионит-цинк и свинец(II) ионы, установлена хорошая корреляция полученных опытных данных с теоретическими.

Проверена возможность описания кривых динамического выхода сильно кислотного катионита КУ-2x8 ионами Zn^{2+} уравнением Г.Елькина, установлено, что кривые, полученные опытным путем по сравнению с теоретическими при определенных ошибках соответствуют значениям насыщенности 0,50-0,55.

Во время сорбции изучена возможность выделения ионов Zn^{2+} и Pb^{2+} из концентрата Гюмошшинского рудного месторождения двумя ионитами и установлена возможность процесса с Dowex M-4195.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
НАХЧЫВАНСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ**

В правах рукописи

МАХНУР МОЙСУН КЫЗЫ ДЖАФАРЛИ

**СОРБЦИЯ ИОНОВ Zn^{2+} И Pb^{2+} В РАСТВОРЕ С ИОНИТАМИ
DIAION CR-11, DOWEX M-4195, КУ-2x8 И KB-4P-2**

2307.01 – Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени доктора философии
по химии

Нахчыван - 2016