

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**ПОЛУЧЕНИЯ НАТРИЕВЫХ И АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ
СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И
ИЗУЧЕНИЯ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПО
ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Cu^{2+}**

Специальность: 2304.01-Макромолекулярная химия

Отрасль науки: Химия

Соискатель: Эльнара Аладдин кызы Широнова

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора философии по химии

Сумгаит - 2022

Диссертационная работа выполнена на кафедре химии высокомолекулярных соединений Бакинского Государственного Университета.

Научный руководитель: доктор наук по химии, профессор
Эльчин Октай оглы Акперов

Официальные оппоненты: доктор наук по химии, доцент
Нушаба Исмаил кызы Курбанова
доктор наук по химии, доцент
Низами Аллахверди оглы Зейналов
доктор философии по химии, доцент
Рейхан Шахмардан кызы Гаджиева

Высшая аттестационная комиссия при Президенте Азербайджанской Республики действующая при Институте Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана Диссертационного Совета ED 1.28

Председатель диссертационного совета:

член корреспондент НАНА,
доктор наук по химии, профессор
Бахтияр Аждар оглы Мамедов

Ученый секретарь диссертационного совета:

доктор философии по химии, доцент
Хаяла Вагиф кызы Аллахвердиева

Научный руководитель совета:

доктор наук по химии, профессор
Наджаф Тофик оглы Кахраманов



Общая характеристика работы

Актуальность работы и степень разработанности темы исследования. Быстрые темпы роста и развития современной промышленной деятельности обеспечивают пропорциональный рост антропогенной и техногенной нагрузки на гидросферу. Основными источниками загрязнения гидросферы являются предприятия промышленных производств. Выбросы в атмосферу, а также сточные воды служат проводником поступления токсикантов в подземные, грунтовые воды и в открытые водные бассейны, а также в растения, тела животных и, следовательно, в человеческий организм. Такие токсиканты являются стойкими загрязнителями окружающей среды. Ионы тяжелых металлов попадают в водные бассейны из естественных источников (горных пород, поверхностных слоев почвы и подземных вод), со сточными водами многих промышленных предприятий и атмосферными осадками. Одним из наиболее распространенных загрязнителей природных вод являются соединения меди. Основными источниками поступления меди в окружающую среду являются предприятия горнорудной, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной, деревообрабатывающей промышленности.

Проблема очистки воды от ионов тяжелых металлов довольно актуальна на сегодняшний день и исследования, направленные на разработку современных технологий очистки воды от соединений металлов, являются глобальными и широкомасштабными. Исходя из этого, необходимо разработать эффективные, мало затратные и экологически безопасные методы очистки воды. Разработанный сорбционный метод, основан на контактной сорбции загрязнителей на поверхности адсорбентов и фактически часто используется для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов, обеспечивая более высокую степень очистки. Применения синтетических сорбентов на основе полимерных материалов достигают наилучших результатов. Достоинствами этого метода являются высокая производительность результатов, простота аппаратного оформления.

Учитывая вышеизложенное, тема представленной работы, посвященная исследованию извлечения ионов меди из водных растворов натриевой и аммониевой солями тройных сополимеров малеиновой кислоты со стиролом и мономерами с аллильной группой является весьма актуальной.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является полимер-сорбенты натриевых и аммониевых солей, а предметом исследования основывается на изучении сорбционных свойств полимерных солей, извлечения ионов меди (II) полученными сорбентами из водной среды.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы является разработка получения натриевых и аммониевых солей тройных сополимеров малеиновой кислоты со стиролом и мономерами с аллильной группой и исследование процесса извлечения ионов меди (II) из водных растворов полученными полимер-солями. Для достижения поставленной цели были выполнены следующие работы:

- разработка условий получения натриевых и аммониевых солей тройных сополимеров малеиновая кислота-стирол-аллилпропионат, малеиновая кислота-стирол-гептен-1, малеиновая кислота-стирол-нонен-1, малеиновая кислота-стирол-децен-1, а также аммониевых солей сшитых триэтаноламином и глицерином тройного сополимера малеиновая кислота-стирол-аллилпропионат, изучение состава и структуры полученных солей;
- выявление возможности использования полученных полимерных солей в качестве сорбента для извлечения ионов меди (II) из водных растворов;
- изучение влияния массового количества полимерных солей, контактного времени, pH раствора, исходной концентрации ионов меди (II) и температуры на степень извлечения ионов металла и равновесную сорбционную емкость полимер-сорбентов;
- обработка полученных экспериментальных данных в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, Темкина и определение параметров уравнений этих моделей;

- определение кинетических и термодинамических параметров извлечения ионов меди (II) синтезированными полимер-солями из водных растворов;
- исследование полимер-сорбентов до и после сорбции методами ИК-Фурье и УФ-спектроскопии, ТГ-ДТА-анализ и пользуясь полученными данными выявление возможного механизма процесса извлечения ионов меди (II) из водных растворов синтезированными полимер-сорбентами.

Методы исследования. Все синтезы были выполнены на кафедре лаборатории Химии высокомолекулярных соединений Бакинского Государственного Университета в соответствии известной методике. Остаточная концентрация была определена фотометрическим методом на фотоэлектроколориметре КФК-2. Наличие звеньев сомономеров в макромолекулах были идентифицированы ^1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР спектрам. На спектрофотометре марки UV-visible SPECORD 210 PLUS (Германия) были сняты спектры для аммониевых солей. ИК-Фурье спектры были сняты в лаборатории кафедры Химической физики наноматериалов Бакинского Государственного Университета Центра Наноисследований на спектрофотометрах марки Varian 3600 FTIR и Nicolet IS 10 FTIR (США).

Основные положения, выносимые на защиту.

- синтез натриевых и аммониевых солей тройных сополимеров малеиновой кислоты со стиролом и мономерами с аллильной группой, а также аммониевых солей шитых триэтаноламином и глицерином тройного сополимера малеиновая кислота-стирол-аллилпропионат;
- выявление возможности использования синтезированных солей в качестве сорбентов для извлечения ионов меди из водных растворов и изучение влияние различных факторов на процесс сорбции;
- обработка полученных экспериментальных сорбционных данных в координатах уравнений моделей изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина - Радушкевича, Темкина и определения величин характерных параметров этих изотерм;

- определения основных кинетических параметров сорбции ионов меди (II) синтезированными сорбентами;
- определения значений термодинамических параметров сорбции ионов меди синтезированными сорбентами;
- исследования сорбентов после сорбции с использованием методов ИК-Фурье, УФ-спектроскопии и ТГ-ДТА-анализа .
- выявление возможного механизма процесса сорбции.

Научная новизна работы. Впервые в работе:

- получены и охарактеризованы натриевые и аммониевые соли тройных сополимеров малеиновая кислота-стирол-аллилпропионат, малеиновая кислота-стирол-гептен-1, малеиновая кислота-стирол-нонен-1 и малеиновая кислота-стирол-децен-1, а также аммониевые соли сшитых триэтаноламином и глицерином тройного сополимера малеиновая кислота-стирол-аллилпропионат;
- выявлены условия, обеспечивающие эффективное извлечение ионов меди (II) из водных растворов синтезированными полимер-сорбентами;
- построены изотермы сорбции и определены равновесные экспериментальные сорбционные емкости полимерных солей;
- экспериментальные данные были обработаны в координатах уравнений моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, Темкина и определены параметры уравнений этих моделей;
- определены величины основных кинетических и термодинамических параметров извлечения ионов меди (II) из водных растворов синтезированными полимер-сорбентами;
- высказаны предположения о характере и возможном механизме сорбционного процесса ионов меди (II) полученными полимер-сорбентами.

Практическое и теоретическое значение работы. Впервые были синтезированы натриевые и аммониевые соли тройных сополимеров малеиновой кислоты, эффективно извлекающие ионы меди (II) из водных растворов. Выявлены условия, обеспечивающие достаточную высокую степень извлечения

ионов меди из водной среды. Высказаны предположения о вероятном механизме сорбции.

Личный вклад автора в проведенные исследования. В диссертации представлены результаты исследований, выполненных самим автором. Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, получения новых полимер-сорбентов путем синтеза, осуществлении экспериментальной части исследования, обработке, анализе, обобщении полученных результатов и формулировке выводов.

Апробация и внедрение результатов исследования. По материалам диссертации опубликованы 10 научных статей (2 статьи в моноавторстве) в республиканских и международных журналах, входящих в список журналов, рекомендованных ВАКОМ и 14 тезисов докладов. 6 статьи были опубликованы в журналах с импакт-фактором. Основное содержание работы доложено и обсуждено в следующих научных конференциях:

-III республиканская конференция «Современные проблемы химии мономеров и полимеров» (Сумгаит, 2015);

-IX республиканская научная конференция «Актуальные проблемы химии», посвященная 92-ой годовщине общенационального лидера Гейдара Алиева (2015, Баку);

-VI республиканская конференция, посвященная 80-летию кафедры «Аналитическая химия» (2015, Баку),

-X республиканская научная конференция «Актуальные проблемы химии», посвященная 93-ой годовщине общенационального лидера Гейдара Алиева (2016, Баку),

-XI республиканская научная конференция «Актуальные проблемы химии», посвященная 94-ой годовщине общенационального лидера Гейдара Алиева (2017, Баку),

-XXXIII Международной заочной научно-практической конференции «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования» (Москва, 2020),

-Международная научно-практическая конференция (Варшава, 2020).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической и

экспериментальной частей и обсуждения результатов, основных выводов и списка использованной литературы. Диссертация изложена на 159 страниц компьютерного набора в формате А4. Основная часть работы (исключая рисунки, таблицы и списка использованной литературы) состоит из 168603 знаков (в том числе, Введение-9457, Глава I-48286, Глава II -24880, Глава III – 33632, Глава IV-43478, Выводы-2862), Диссертация содержит 52 рисунков и 19 таблиц.

Во **Введении** обсуждается актуальность работы, цели и задачи исследования, научная новизна, научная и практическая значимость диссертации, формулируются положения, выносимые на защиту, а также приводится список работ, в которых опубликованы результаты данного исследования.

В **главе I** описываются опубликованные за последние 10-15 лет в периодической литературе работы, посвященные извлечению ионов тяжелых металлов из водных сред различными синтетическими и природными полимер-сорбентами.

В **главе II** синтезированы и охарактеризованы натриевые и аммониевые соли тройных сополимеров малеиновой кислоты-стирол-аллилпропионат, малеиновая кислота-стирол-гептен-1, малеиновая кислота-стирол-нонен-1, малеиновая кислота-стирол-децен-1, а также аммониевые соли сшитых триэтаноламином и глицерином малеиновой кислоты-стирол-аллилпропионат.

В **главе III** исследованы условия сорбции, влияющих на степень извлечения ионов меди из водного раствора.

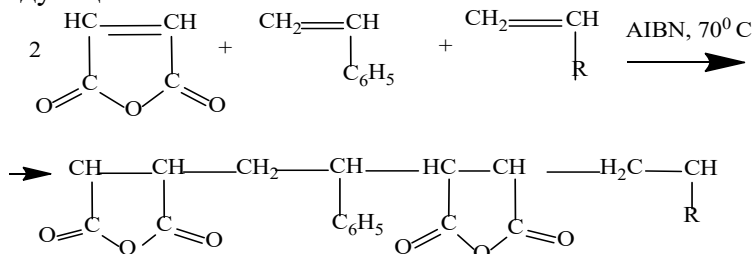
Глава IV посвящена изучению аналитических, кинетических и термодинамических параметров полученных полимер-сорбентов.

Основное содержание работы

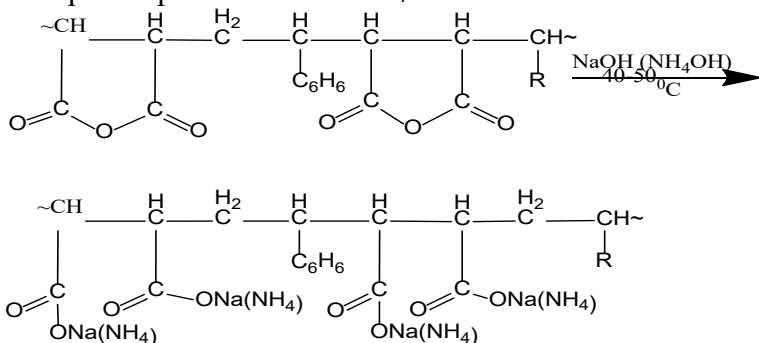
1. Синтез натриевых и аммониевых солей тройных сополимеров малеиновой кислоты

Синтез натриевых и аммониевых солей тройных сополимеров малеиновой кислоты (МК) и стирола (Ст) с аллилпропионатом (АП), гептен-1(ГП), нонен-1(Но) и децен-1(Дц) был

осуществлен в две стадии. Сначала были получены тройные сополимеры малеинового ангидрида и стирола с аллилпропионатом и олефинами C₇, C₉ и C₁₀ радикальной сополимеризацией сомономеров при 70⁰C в присутствии АИБН по следующей схеме

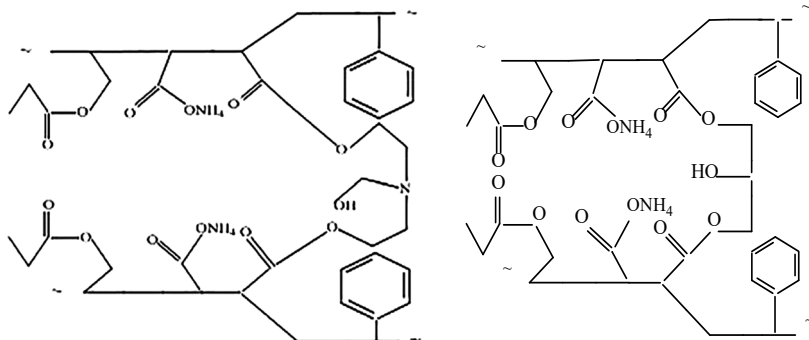


с последующей обработкой полученных тройных сополимеров водными растворами NaOH и NH₄OH:



где: R = -CH₂OCOCH₂CH₃, - (CH₂)₄CH₃, - (CH₂)₆CH₃, - (CH₂)₇CH₃.

Аммониевые соли шитых триэтаноламином (ТЭА) и глицерином (Гл) тройного сополимера малеиновой кислоты и стирола с аллилпропионатом также были получены в две стадии: шивка тройного сополимера малеиновый ангидрид-стирол-аллилпропионат, с последующей обработкой шитого сополимера водным раствором NH₄OH. Фрагменты полученных солей приводятся ниже:



Выход полимерных солей составлял 69-78%. Синтезированные натриевые и аммониевые соли были использованы в качестве сорбентов для извлечения ионов меди (II) из водных растворов.

2. Изучения условий сорбции ионов меди (II) из водного раствора натриевыми и аммониевыми солями малеиновой кислоты.

На процесс сорбции (адсорбции) ионов тяжелых металлов из водных растворов, являющийся физико-химическим взаимодействием ионов металла и сорбента, влияют различные факторы. Среди ряда других факторов наиболее характерными и важными являются рН среды, время контакта сорбента с раствором ионов металла, масса сорбента, исходная концентрация ионов металла в растворе, температура и др. Экспериментальные результаты изучения влияния этих факторов на сорбционный процесс используются в дальнейшем рамках различных моделей сорбционных изотерм, для кинетического и термодинамического анализа процесса, по результатам которых можно судить о вероятном механизме сорбции. При изучении влияния названных факторов на сорбционный процесс были использованы водный раствор CuSO_4 различной концентрации, 0.001M раствор ксиленол-оранжевого в качестве реагента-комплексообразователя и буферный раствор $\text{NH}_4\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOH}$. Остаточная концентрация ионов меди после сорбции была определена путем измерения оптической плотности на фотоэлектроколориметре КФК-2 и спектрометре SPECORD 210 PLUS с использованием калибровочной кривой. Степень сорбции

R (%) и равновесная сорбционная емкость q_e ($гг^{-1}$ или *моль $г^{-1}$*) рассчитывались по формулам:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\%$$
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V_{sol}}{m_{sorb}}$$

где: C_0 — исходная концентрация ионов меди (II), $г л^{-1}$ или *моль $л^{-1}$* ; V —объём раствора $CuSO_4$, взятого для сорбции, $л$, m —масса сорбента, $г$.

2.1. Влияние pH раствора на сорбционной способности сорбентов. Влияние pH раствора на сорбционную способность сорбентов по отношению к ионам Cu^{2+} было исследовано в диапазоне значений pH=3.0-9.0. Выявлено что, при сильно кислотной среде (pH3) сорбция ионов меди протекает очень медленно. Степень сорбции значительно увеличивается в диапазоне pH от 4 до 6, а максимальная степень сорбции была достигнута при pH 6. Дальнейшее увеличение pH раствора (7,0-9,0) приводит к связыванию ионов меди гидроксильными группами, в результате чего уменьшается степень сорбции.

2.2. Влияние массы сорбента на степень сорбции. Масса сорбента, варьировалась в интервале 0,375-3,75 $г л^{-1}$ в зависимости от используемого сорбента. При выбранных условиях сорбции увеличение массы сорбента приводит к увеличению степени сорбции. Это продолжается до определенной массы сорбента и дальнейшее увеличение массы сорбента практически не сказывается на степени извлечения ионов меди. Для сорбентов МК-АП-Ст-Na и МК-АП-Ст-NH₄ эти значения массы составляют 2,0, 2,5 $г л^{-1}$, соответственно, для сорбентов МК-ГП-Ст-Na и МК-ГП-Ст-NH₄, МК-НО-Ст-Na и МК-НО-Ст-NH₄, МК-Дц-Ст-Na и МК-Дц-Ст-NH₄: 1,25 $г л^{-1}$, для сорбентов МК-АП-Ст-ТЭА-NH₄ и МК-АП-Ст-Гл-NH₄: 2,5 $г л^{-1}$. Постоянство степени сорбции после определенной массы сорбента видимо, связано с насыщением активных реакционных центров сорбента при выбранной исходной концентрации ионов меди.

2.3. Зависимость степени сорбции от времени контакта. Влияние времени контакта на степень извлечения меди (II) изучалось в статическом режиме при определенных значениях

исходной концентрации ионов меди, массы сорбента, объема раствора, взятого для сорбции и температуры. Установлено, что степень извлечения ионов меди увеличивается с увеличением времени контакта достигая 70-80%. Однако, время, при котором наблюдается практически постоянная степень сорбции отличается для отдельных сорбентов. Так, если для установления равновесие на сорбентах МК-АП-Ст-Na и МК-АП-Ст-NH₄ требуется 180 мин (степень сорбции 69.7-72.8%), то на сорбентах МК-ГП-Ст-Na и МК-ГП-Ст-NH₄ это время составляет 90 мин (степень сорбции 76.0-76.9%). Для сорбентов МК-НО-Ст-Na и МК-НО-Ст-NH₄, равновесие устанавливается за 110 мин со степенью сорбции, 75.0-76.3%. Для сорбентов МК-Дц-Ст-Na и МК-Дц-Ст-NH₄ и для сорбентов МК-АП-Ст-ТЭА-NH₄ и МК-АП-Ст-Гл-NH₄ равновесие устанавливается за 120 мин со степенью сорбции, 71.0-74.3 и 70.1-72.1%, соответственно.

2.4. Зависимость степени сорбции от температуры. Одним из важнейших параметров, влияющих на степень сорбции ионов металлов является температура, при которой проводится процесс сорбции. Результаты сорбции ионов меди (II) из водных растворов синтезированных полимер-сорбентами при температурах 20, 30 и 40⁰С показывают, что увеличение температуры приводит к увеличению и степени сорбции и сорбционной емкости для натриевых солей полимерных кислот, а для аммониевых солей наблюдается обратная картина.

Таблица 1. Зависимость степени сорбции (*R*) ионов меди (II) и сорбционной емкости сорбентов (*q_e*) от температуры

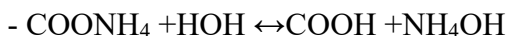
Сорбент	20 ⁰ С		30 ⁰ С		40 ⁰ С	
	<i>R</i> , %	<i>q_e</i> , г·г ⁻¹	<i>R</i> , %	<i>q_e</i> , г·г ⁻¹	<i>R</i> , %	<i>q_e</i> , г·г ⁻¹
МК- АП-Ст- Na	69.7	0.557	74.6	0.597	78.5	0.627
МК -АП-Ст-NH ₄	72.8	0.582	69.1	0.553	66.9	0.535
МК- ГП-Ст- Na	72.2	0.186	81.3	0.208	87.6	0.224
МК- ГП-Ст-NH ₄	74.3	0.191	66.2	0.17	58.8	0.15
МК-НО-Ст-Na	70.4	0.181	75.8	0.194	80.1	0.215

МК-НО-Ст-NH ₄	72.3	0.188	68.2	0.183	64.5	0.178
МК-Дц-Ст- Na	68.8	0.176	79.3	0.2	90.6	0.23
МК-Дц-Ст-NH ₄	72.3	0.185	66.7	0.171	62.2	0.159
МК-АП-Ст-ТЭА NH ₄	77.7	0.1	79.6	0.102	81.5	0.104
МК-АП-Ст-Гл-NH ₄	78.3	0.1	81.3	0.104	83.5	0.107

Это связано, видимо, с различием в прочностях связей O-Na (NH₄) натриевых и аммониевых солей. Так, химическая связь O-Na в карбоксилатной группе -COONa прочнее, чем O-NH₄ и поэтому для разрыва связи O-Na требуется больше энергии.

2.5. Зависимость степени сорбции, и равновесной сорбционной емкости сорбентов от исходной концентрации ионов меди (II) в водном растворе. Для установления влияния исходной концентрации ионов меди (II) на результаты сорбции нами определены равновесная концентрация и равновесные емкости сорбентов при различных исходных концентрациях ионов меди (II), при одинаковых параметрах условий сорбции. С увеличением исходной концентрации ионов металла наблюдается уменьшение степени сорбции и увеличении сорбционной емкости для всех изученных сорбентов. Уменьшение степени сорбции с увеличением исходной концентрации ионов меди (II) может быть связана с двумя причинами: во-первых, по мере заполнения сорбционных центров сорбента уменьшается количество незаполненных сорбционных позиций и снижается число сорбционных ионов, во-вторых, с увеличением концентрации исходного раствора ионная сила раствора увеличивается и активность ионов меди (II) уменьшается; что приводит к уменьшению степени сорбции. При сравнении значений степени сорбции и сорбционной емкости, полученных для натриевых и аммониевых солей можно наблюдать относительно высокие значения для аммониевых солей. Этот эффект, видимо, связан с неодинаковой степенью гидролиза натриевых и аммониевых солей. Обменная реакция и комплексообразование между ионами меди (II) и группами -

COONa и -COONH₄ сорбентов зависят наряду с другими факторами и от степени гидролиза этих групп в водной среде. Известно, что степень гидролиза натриевых солей карбоновых солей меньше, чем аммониевых солей (например, константы гидролиза ацетатов натрия и аммония имеют значения $5,7 \times 10^{-10}$ и $5,55 \times 10^{-3}$, соответственно). При гидролизе аммониевых солей равновесие



сдвинуто вправо, вследствие образования слабых электролитов. А это создает благоприятные условия для взаимодействия ионов меди (II) с карбоксильной группой. Следует отметить, что экспериментальные данные, полученные при различных исходных концентрациях ионов меди (II), были использованы для построения изотерм сорбции с целью определения экспериментальной равновесной сорбционной емкости сорбентов, а также для оценки сорбционных параметров по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича (Д-Р) и Темкина.

3.Определения аналитических, кинетических и термодинамических параметров сорбции ионов меди (II) из водных растворов синтезированными полимер-сорбентами

3.1.Изотермы сорбции. Экспериментальные изотермы сорбции ионов меди (II) из водных растворов синтезированными полимер-сорбентами были построены в виде зависимости равновесной сорбционной емкости (q_e) от равновесной концентрации ионов меди в растворе (C_e) при различных исходных концентрациях ионов меди (II) в растворе (C_0). Значение q_e , соответствующее прямолинейному участку кривой, было принято за экспериментальную сорбционной емкости сорбента (q_{exp}). Определенные таким образом экспериментальные емкости синтезированных натриевых и аммониевых солей тройных сополимеров малеиновой кислоты, стирола и мономерами с аллильной группой приводятся ниже:

МК-АП-Ст- Na	0,71 г г ⁻¹
МК-АП-Ст-NH ₄	1,05 г г ⁻¹

МК-ГП-Ст- Na	0,518 г г ⁻¹
МК-ГП-Ст-NH ₄	0,556 г г ⁻¹
МК-НО-Ст-Na.....	0.45 г г ⁻¹
МК-НО-Ст-NH ₄ ,.....	0.66 г г ⁻¹
МК-Дц-Ст- Na	0,512 г г ⁻¹
МК-Дц-Ст-NH ₄	0,54 г г ⁻¹
МК-АП-Ст-ТЭА- NH ₄	0,322 г г ⁻¹
МК-АП-Ст-Гл-NH ₄	0,336 г г ⁻¹

Как видно из приведенных данных, экспериментальная сорбционная емкость аммониевых солей тройных сополимеров выше по сравнению с натриевыми солями, что связано, видимо, с большей степенью гидролиза аммониевых солей. Кроме того, экспериментальная емкость аммониевых солей полимер-сорбентов с сетчатой структурой меньше, чем соответствующих солей линейной структуры. Это может быть связано, по нашему мнению, с меньшим числом карбоксилатных групп в сорбентах сетчатой структуры (одна карбоксильная группа малеиновой кислоты связана с молекулами сшивающих агентов ТЭА и Гл).

3.2. Обработка экспериментальных данных в координатах уравнений моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радущкевича и Темкина

3.2.1. Модель Ленгмюра. Уравнение модели Ленгмюра используется в виде следующей линейной формы

$$\frac{C_e}{q_c} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e$$

где: C_e -равновесная концентрация сорбата (моль л⁻¹ или г л⁻¹), q_{max} - максимальное количество адсорбированного вещества одним граммом сорбента (мольг⁻¹) K_L - константа, характеризующая сродство между сорбатом и сорбентом (л моль⁻¹). Полученные экспериментальные данные по сорбции ионов меди (II) из водных растворов натриевыми и аммониевыми солями тройных сополимеров малеиновой кислоты со стиролом и мономерами с аллильной группой были обработаны в координатах уравнения Ленгмюра с построением графиков

зависимости $C_e/q_e=f(C_e)$. Вычисленные значения максимальной сорбционной емкости сорбентов q_{max} , а также других параметров уравнения представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры уравнения Ленгмюра для сорбции ионов меди (II) из водных растворов синтезированными сорбентами

Сорбент	q_{max}		K_L		R_L	R^2
	$г\ z^{-1}$	$мольг^{-1}$	$л\ z^{-1}$	$л\ моль^{-1}$		
МК-АП- Ст- Na	0,75	0,0117	2,05	0,032	0,433- 0,07	0,9996
МК-АП- Ст-NH ₄	1,258	0,0197	2,02	0,031 6	0,456- 0,072	0,999
МК-ГП- Ст- Na	0,735	0,0115	3,659	0,057	0,631- 0,176	0,997
МК-ГП- Ст-NH ₄	0,819	0,0128	3,745	0,059	0,625- 0,173	0,9957
МК-НО- Ст-Na	0,545	0,0085	5,0	0,078	0,555- 0,03	0,9917
МК-Дц- Ст- Na	0,722	0,0113	3,175	0,049 6	0,663- 0,177	0,9921
МК-Дц- Ст-NH ₄	0,754	0,0118	4,136	0,064 6	0,602- 0,161	0,9891
МК-АП- Ст-ТЭА-NH ₄	0,433	0,0068	4,545	0,071	0,579- 0,149	0,9956
МК-АП- Ст-Гл-NH ₄	0,462	0,0072	4,255	0,067	0,595- 0,155	0,9942

Как видно из таблицы, экспериментальные данные, полученные по сорбции ионов меди (II) из водных растворов со всеми синтезированными сорбентами хорошо описываются моделью Ленгмюра с высокими корреляционными коэффициентами (0,9891-0,9996).

Данные показывают также, что максимальная сорбционная емкость аммониевых солей выше по сравнению с натриевыми солями.

Сорбционная способность того или иного сорбента по отношению к определенному сорбату характеризуется

безразмерным параметром равновесия R_L , который определяется равенством

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0)$$

где: K_L -константа уравнения Ленгмюра, C_0 - исходная концентрация сорбата в растворе (моль $л^{-1}$, или $г\ л^{-1}$ или $мг\ л^{-1}$). Адсорбционный процесс в зависимости от коэффициента R_L может быть оценен следующим образом: если $0 < R_L < 1$, то условия для сорбции благоприятны, если $R_L > 1$, то условия для сорбции неблагоприятны, если $R_L = 1$, то сорбция имеет линейный характер, если $R_L = 0$, то процесс сорбции необратимый. Из таблицы 1 видно, что для всех сорбентов соблюдается условие $0 < R_L < 1$, что указывает на благоприятность процесса сорбции ионов меди (II) из водных растворов натриевыми и аммониевыми солями тройных сополимеров малеиновой кислоты со стиролом и мономерами с аллильной группой.

3.2.2. Модель Фрейндлиха. Модель Ленгмюра справедлива для мономолекулярной адсорбции, протекающей на адсорбенте с энергетически эквивалентными адсорбционными центрами. В случае сорбентов с неоднородной поверхностью при обработке экспериментальных данных используется эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

где: K_F -константа уравнения Фрейндлиха, показывающая относительную сорбционную способность ($г\ г^{-1}$ или моль $г^{-1}$, n -параметр, соответствующий энергии связи между атомом металла и адсорбента, который показывает интенсивность взаимодействия сорбент-сорбат.

Если $n < 1$, энергия связи возрастает, при $n > 1$ энергия связи сорбент-сорбат уменьшается по мере заполнения поверхности; в случае $n = 1$ все сорбционные центры эквивалентны. Если $0 < (1/n) < 1$, то сорбция представляет собой хемосорбцию.

Были построены графики зависимости $\log q_e = f(\log C_e)$ с использованием полученных экспериментальных данных и вычислены из этих графиков значения K_F , n , и корреляционные коэффициенты, которые приведены в таблице 3. Из таблицы

видно, что экспериментальные данные хорошо коррелируют в координатах уравнения Фрейндлиха. Приведенные в таблице 3 значения K_F , характеризующие относительную сорбционную емкость сорбентов, достаточно высокие и согласуются со значениями сорбционных емкостей сорбентов, полученных при обработке экспериментальных данных в координатах уравнения Ленгмюра (таблица 2).

Таблица 3. Параметры уравнения Фрейндлиха

Сорбент	Параметры				
	K_F		$1/n$	N	R^2
	$z z^{-1}$	моль z^{-1}			
МК-АП-СТ- Na	0,662	0,0103	0,4034	2,48	0.9132
МК-АП-СТ-NH ₄	0,73	0,0114	0,4241	2,353	0.9242
МК-ГП-СТ- Na	0,742	0,0116	0,6018	1,659	0.9827
МК-ГП-СТ-NH ₄	0,878	0,0137	0,6222	1,607	0.9852
МК-НО-СТ-Na	0,603	0,0094	0,4012	2,492	0.9842
МК-Дц-СТ- Na	0,725	0,0113	0,6169	1,62	0.9908
МК-Дц-СТ-NH ₄	0,809	0,0126	0,6148	1,626	0.9867
МК-АП-СТ- ТЭА-NH ₄	0,473 6	0,0074	0,588	1,70	0.9854
МК-АП-СТ-Гл- NH ₄	0,504	0,0079	0,6038	1,656	0.9877

Видно, что для всех сорбентов $n > 1$, что указывает на интенсивное взаимодействие между сорбентами и ионами меди (II).

3.2.3. Модель Д-Р. Несмотря на то, что модели Ленгмюра и Фрейндлиха широко используются при изучении адсорбционных процессов, они не дают никакой информации о механизме адсорбции. Модель изотермы позволяет определить константы уравнения модели, по значениям которых можно судить о физическом или химическом характере сорбции. Уравнение модели Д-Р имеет вид

$$\ln q_e = K_D \varepsilon^2 + \ln B_{DR}$$

где: K_D - константа, связанная с энергией адсорбции (моль² кДж²), q_e - сорбционная емкость сорбента при различных исходных

концентрациях сорбата (моль z^{-1} , ммоль z^{-1} , или z z^{-1} или мг z^{-1}), V_{DR} —максимальная емкость сорбента при полном насыщении активных реакционных центров (моль z^{-1} , ммоль z^{-1}), ε -потенциал Поляни (кДж моль $^{-1}$), отражающий изотермическую работу переноса одного моля ионов металла из объема равновесного раствора к поверхности сорбента и определяемый из выражения

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

где: R -универсальная газовая постоянная (8,314 Джмоль $^{-1}$ К $^{-1}$), C_e -равновесная концентрация сорбата (моль л $^{-1}$ или ммоль л $^{-1}$, или z л $^{-1}$ или мг л $^{-1}$), V в уравнении модели Д-Р константа K_D связана со свободной энергией сорбции (E) следующим образом.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_D}}$$

Считается, что если $8 < E < 16$ кДж моль $^{-1}$, то адсорбция имеет химический характер, а если $E < 8$ кДж моль $^{-1}$, то адсорбция имеет физическую природу.

Пользуясь значениями q_e , C_e и ε , вычисленных из экспериментально полученных данных, были построены графики зависимости $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$ для каждого сорбента и определены значения V_{DR} , K_D и E , которые помещены в таблице 4.

Таблица 4. Параметры уравнения Дубинина-Радушкевича

Сорбент	Параметры				
	K_D	V_{DR}		E , кДж моль $^{-1}$	R^2
		моль z^{-1}	z z^{-1}		
МК-АП-Ст-Na	0,00257	0,257	1,645	7,813	0,9686
МК-АП-Ст-NH $_4$	0,0081	0,0285	1,824	7,874	0,9728
МК-ГП-Ст-Na	0,0086	0,0252	1,613	7,634	0,9958
МК-ГП-Ст-NH $_4$	0,0086	0,0287	1,837	7,634	0,9963
МК-Дц-Ст- Na	0,0088	0,025	1,6	7,838	0,9978
МК-Дц-Ст-NH $_4$	0,0086	0,027	1,728	7,634	0,9975
МК-АП-Ст- ТЭА-NH $_4$	0,0077	0,1393	0,891 5	8,066	0,9962
МК-АП-Ст-Гл- NH $_4$	0,0075	0,0141 3	0,904	8,17	0,9914

3.2.4. Модель Темкина. Уравнение изотермы Темкина определяет, что с увеличением степени насыщения активных сорбционных центров адсорбента линейно уменьшается теплота сорбции. Уравнение изотермы Темкина может быть представлено в следующем виде:

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e$$

$$B = RT/b_T$$

где: B -параметр, определяющий теплоту сорбции, связанная с энергией химической связи (кДж моль^{-1}), A_T -равновесная константа изотермы Темкина (л моль^{-1}), которая учитывает взаимодействие между адсорбционными центрами и ионами металла, R -универсальная газовая постоянная, b_T -константа изотермы, T -температура (K).

Полученные экспериментальные данные по сорбции ионов меди (II) из водных растворов синтезированными полимер-солями были обработаны в координатах уравнения Темкина и результаты помещены в таблице 5.

Таблица 5. Параметры уравнения Темкина

Сорбент	Параметры			
	$A_T, \text{л моль}^{-1}$	$B, \text{кДж моль}^{-1}$	$b_T, \text{кДж моль}^{-1} \times 10^{-6}$	R^2
МК-АП-СТ- Na	1324	0,0037	6,58	0,9792
МК-АП-СТ-NH ₄	1800	0,0041	5,94	0,9804
МК-ГП-СТ- Na	2844	0,0024	1,05	0,9872
МК-ГП-СТ-NH ₄	3090	0,0026	0,937	0,9854
МК-Дц-СТ- Na	2123	0,0024	1,015	0,9783
МК-Дц-СТ-NH ₄	2355	0,0026	0,937	0,9812
МК-АП-СТ-ТЭА-NH ₄	3436	0,0014	1,74	0,9833
МК-АП-СТ-Гл-NH ₄	2979	0,0015	1,62	0,9776

Приведенные данные в таблице 5 свидетельствуют достаточно высокую максимальную энергию связывания ионов меди (II) с сорбционными центрами сорбентов ($A_T=1324-3436, \text{л моль}^{-1}$). Параметр B , характеризующий теплоту сорбции, имеет значения 0,0014-0,0041 кДж моль^{-1} .

3.3. Кинетика сорбции ионов меди (II) из водного раствора синтезированными сорбентами

Исследование кинетических параметров важно в описании адсорбционных процессов, так как, по кинетическим данным можно судить о ходе процесса, а также они предоставляют информацию о факторах, контролирующих скорость адсорбции. Уравнения моделей псевдопервого порядка и псевдвторого порядка Лагергрена, которые наиболее широко используются при изучении кинетики сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов, имеют следующие линейные выражения:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - 0,434k_1 t$$

$$t/q_t = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Параметры k_1 (л мин⁻¹) и k_2 (г з⁻¹ мин⁻¹) являются равновесной константой скорости реакции псевдопервого порядка и псевдвторого порядка, соответственно, q_e (г з⁻¹)-количество адсорбированного металла одним граммом сорбента в равновесном состоянии. Построив графики зависимости $\log(q_e - q_t)$ -t и t/q_t -t, можно определить значения k_1 и k_2 . Для графического определения кинетических параметров сорбции ионов меди (II) были использованы экспериментальные данные, полученные при различных временах сорбции. Полученные кинетические показатели псевдопервого и псевдвторого порядков приведены в таблице 6.

Таблица 6. Кинетические параметры сорбции ионов меди (II) из водных растворов синтезированными сорбентами

Сорбент	Кинетическая модель	Сорбц. емк, q_e , г з ⁻¹	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , лз ⁻¹ мин ⁻¹	R ²
МК-АП-Ст- Na	I порядок	0,682	0,01866	-	0,9597
	II порядок	0,833	-	0,0127	0,9829
МК-АП-Ст-NH ₄	I порядок	0,9786	0,02166	-	0,966
	II порядок	0,807	-	0,0175	0,9953
МК-ГП-Ст- Na	I порядок	0,131	0,0456	-	0,9298
	II порядок	0,224	-	0,342	0,9984

МК-ГП- Ст- NH_4	І порядок	0,171	0,038	-	0,9375
	ІІ порядок	0,261	-	0,435	0,9994
МК -Дц- Ст- Na	І порядок	0,116	0,0652	-	0,9848
	ІІ порядок	0,191	-	0,923	0,9996
МК -Дц- Ст- NH_4	І порядок	0,109	0,0454	-	0,9848
	ІІ порядок	0,202	-	0,769	0,9998
МК-АП- Ст-ТЭА- NH_4	І порядок	0,277	0,047	-	0,9835
	ІІ порядок	0,328	-	0,15	0,9895
МК-АП- Ст-Гл- NH_4	І порядок	0,235	0,038	-	0,9747
	ІІ порядок	0,331	-	0,147	0,9924

По данным таблицы 6 коэффициенты корреляции R^2 для модели псевдвторого порядка выше, чем для модели псевдопервого порядка.

Это показывает, что адсорбция ионов меди (II) на синтезированных сорбентах лучше описывается моделью псевдвторого порядка. Видно, значения сорбционной емкости, вычисленные из графиков уравнения псевдвторого порядка практически совпадают с их экспериментальными значениями. На основании полученных данных можно полагать, что химическое взаимодействие (хемосорбция) является лимитирующей стадией в адсорбционном процессе.

3.4. Термодинамика сорбции ионов меди(II) из водных растворов синтезированными сорбентами

Температура является одним из важнейших параметров процесса сорбции ионов металлов функциональными сорбентами, влияющим на его термодинамику. Экспериментальные данные, отражающие влияние температуры на процесс сорбции ионов тяжелых металлов, используются для определения этих параметров по формулам

$$\Delta G^{\circ} = -2.3 RT \log K_d$$

$$K_d = q_e / C_e$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

где ΔG° – изменение стандартной свободной энергии (кДж моль⁻¹), R – универсальная газовая постоянная (8.314×10^{-3} кДж моль⁻¹), ΔS° – изменение энтропии (кДж моль⁻¹), T – температура в градусах Кельвина, K_d – константа равновесия при температуре T .

Зависимость в координатах $\Delta G^\circ - T$ представляет собой прямую, что позволяет определить значения ΔH° и ΔS° .

Для определения термодинамических параметров сорбции ионов меди (II) из водных растворов синтезированными сорбентами, были определены экспериментальные значения равновесных концентраций (C_e) и сорбционных емкостей (q_e) при различных температурах. По значениям C_e и q_e были вычислены значения K_d и ΔG° и определены ΔH° и ΔS° сорбции из графика зависимости $\Delta G^\circ - T$. В таблице 7 иллюстрированы значения термодинамических параметров сорбции ионов из водных растворов синтезированными сорбентами.

Таблица 7. Термодинамические параметры сорбции ионов меди (II) из водных растворов синтезированными сорбентами

Сорбент	ΔG° кДж моль ⁻¹	ΔH° , кДж моль ⁻¹	ΔS° , кДж моль ⁻¹	R^2
МК-АП-Ст-Na	(-1,55)-(-3,37)	17,46	0,061	0,9994
МК-АП-Ст-NH ₄	(-0,713)-(-0,028)	-10,7	-0,0342	0,9684
МК-ГП-Ст-Na	(-4,505)-(-1,8)	37,8	0,136	0,9999
МК-ГП-Ст-NH ₄	(-2,059)-(-0,341)	-27,2	-0,0859	0,9979
МК-Дц-Ст-Na	(-5,14)-(-1,38)	53,38	0,188	0,9864
МК-Дц-Ст-NH ₄	(-1,8)-(-0,717)	-17,66	-0,054	0,9942
МК-АП-Ст-ТЭА-NH ₄	(-1,423)-(-0,852)	7,517	0,02855	0,9994
МК-АП-Ст-Гл-NH ₄	(-1,830)-(-0,955)	11,86	0,04375	0,9999

Как видно, свободная энергия Гиббса для сорбции ионов меди (II) всеми сорбентами имеет отрицательное значение. Это

говорит о том, что процесс сорбции протекает спонтанно (произвольно). Что касается значений ΔH° и ΔS° , полученных для сорбции ионов меди на различных сорбентах, то здесь можно проследить следующие отличительные особенности. При сорбции на натриевых солях линейных и сетчатых аммониевых солях сшитых сорбентов ΔH° имеет положительный знак, что указывает на эндотермический характер процесса, а при сорбции на аммониевых линейных сорбентов знак ΔH° отрицательный, т.е. сорбционный процесс имеет экзотермическую природу. Из табличных данных также видно, что абсолютные значения ΔH° , значительно отличаются друг от друга.

Сорбция ионов тяжелых металлов представляет собой комплексный процесс, включающий хемосорбцию, комплексообразование, адсорбцию на поверхности, ионный обмен, хелатообразование, адсорбцию за счет физических сил и т.д. Очевидно, что знак и величина результирующего теплового эффекта процесса сорбции будет определяться наложением тепловых эффектов всех протекающих при этом процессов. Поэтому, сорбция ионов меди (II) из водных растворов синтезированных полимер-солями может быть квалифицирована как физико-химический сорбционный процесс, а не чистый физический или химический процесс. При адсорбции на твердых сорбентах изменение энтропии ΔS° имеет отрицательные значения, что связано с упорядочением ионов сорбата на поверхности сорбента. В нашем случае значения ΔS° для аммониевых солей линейных сополимеров имеют отрицательный знак, которые указывают на упорядоченность ионов меди (II) в сорбенте. Положительный знак ΔS° , для сорбции с остальными сорбентами может быть связан с разупорядоченностью диполей воды при взаимодействии ионов меди (II) на поверхности сорбента.

4. Термическое и спектроскопическое исследования сорбентов до и после сорбции

С целью подтверждения наличия ионов меди (II) в сорбентах после сорбции и для установления возможного механизма процесса сорбции ионов меди (II) из водных растворов

натриевыми и аммониевыми солями тройных сополимеров малеиновой кислоты были проведены термогравиметрические и спектроскопические исследования сорбентов до и после сорбции. В качестве примера здесь приводятся результаты исследований, проводимые только с аммониевыми солями тройного сополимера малеиновой кислоты с аллилпропионатом и стиролом линейной и сетчатой структуры. По ТГ- и ДТА-кривым сорбента МК-АП-Ст-NH₄ (рис.1) после сорбции установлено, что при 842⁰С потеря массы навески составляла около 60%, а остаток - 40%, что соответствует адсорбированному сорбентом количеству меди. Это может быть доказательством того, что синтезированный сорбент эффективно адсорбирует ионы меди (II) из водного раствора.

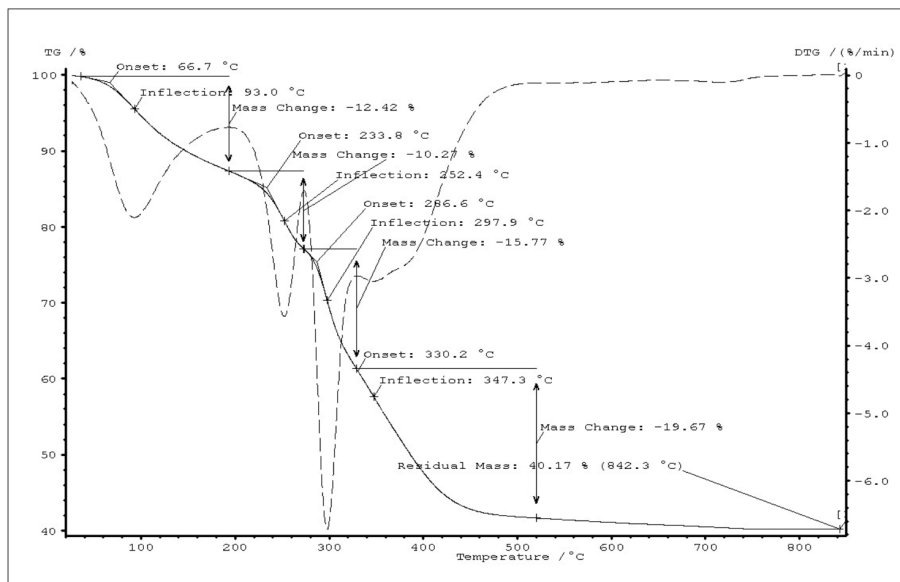


Рис.1. ТГ-ДТА-кривые сорбента МК-АП-Ст-NH₄ после сорбции.

ИК- и УФ-спектроскопические исследования сорбентов до и после сорбционного процесса являются одними из возможностей выявления механизма сорбции ионов металлов из водных растворов. Поэтому нами были сняты Фурье ИК-спектры и УФ-спектры аммониевых солей тройного сополимера малеиновая

кислота – аллилпропионат - стирол линейный и сшитой структурами до и после сорбции ими ионов меди (II) из водных растворов. Фурье-ИК спектры МК-АП-Ст-NH₄ после сорбции были сняты на спектрофотометре марки Varian 3600 FTIR в диапазоне 4000-1000 см⁻¹(рис2), а Фурье ИК-спектры сорбента МК-АП-Ст-Гл-NH₄ до и после сорбции спектрофотометре марки Nicolet IS 10 FTIR в диапазоне 4000-500 (рис.2). Полосы поглощения 1642, 1583, 1566 см⁻¹ и 1409,1307 см⁻¹ в спектрах МК-АП-Ст-NH₄ относятся к ассиметричным и симметричным колебаниям карбоксилат-ионов (COO⁻), соответственно. Полоса поглощения 1642 см⁻¹ характеризует сложноэфирную группу в сорбенте. Полосы поглощения в области 3468 см⁻¹ могут быть отнесены к валентным колебаниям гидроксильных групп связанных молекул воды.

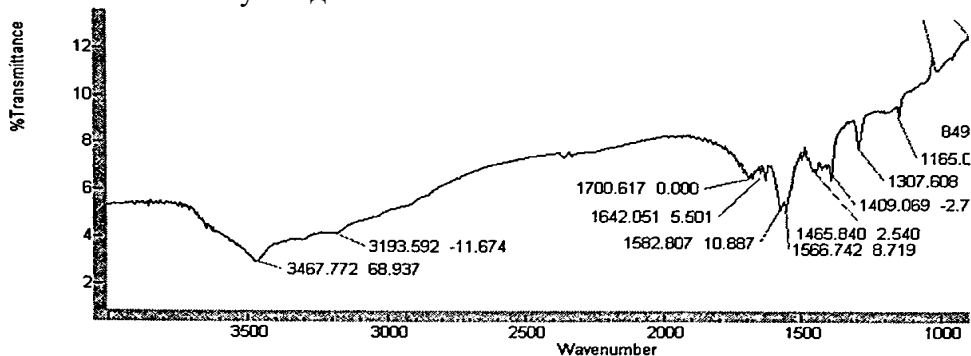


Рис. 2. Фурье-ИК-спектры МК-АП-Ст-NH₄ после сорбции

Если сравнивать Фурье-ИК спектры МК-АП-Ст-Гл-NH₄ до (а) и после(б)сорбции, то будет видно, что полосы поглощения 1542 и 1558 см⁻¹, характерные ассиметричным колебаниям COO⁻ (карбоксилат) групп (рис.3 а) в неиспользованном сорбенте исчезают и появляются новые полосы 1404 и 1576 см⁻¹ на спектре сорбента после сорбции (рис.3 б). Эти полосы характерны ассиметрическим колебаниям карбоксилатных групп в комплексе ионов меди с сорбентом.

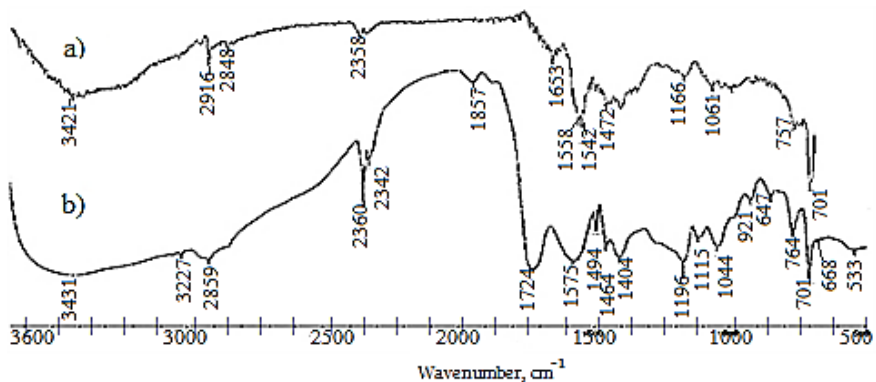
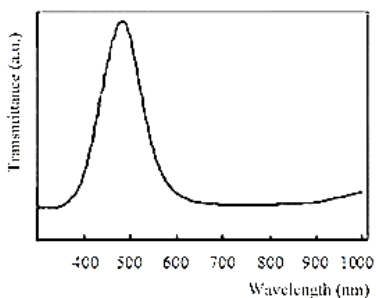


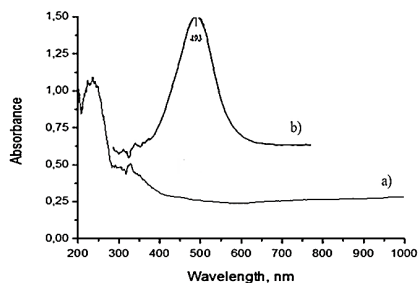
Рис. 3. Фурье-ИК-спектры МК-АП-Ст-Гл- NH_4 до (а) и после (б) сорбции.

Широкую полосу в районе 3431 см^{-1} можно отнести к $-\text{OH}$ группам глицерина и $-\text{OH}$ группам непрореагировавших карбоксильных групп. Что касается полос поглощения 701 и 764 см^{-1} , то их можно отнести к монозамещенным бензольным кольцам стирольных звеньев.

Для выявления возможности образования комплексов ионов меди (II) с изученными сорбентами нами были сняты УФ-спектры МК-АП-Ст-Гл- NH_4 до и после сорбции на спектрофотометре марки UV-visible SPECORD 210 PLUS в диапазоне $190\text{--}1100 \text{ нм}$ (рис.3).



(1)

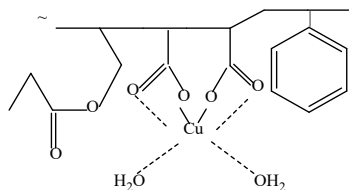


(2)

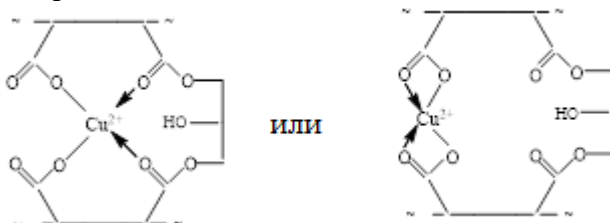
Рис. 4. УФ-спектр сорбента МК-АП-Ст- NH_4 после сорбции и МК-АП-Ст-Гл- NH_4 до (а) и после (б) сорбции.

Наблюдаемые максимумы 490 нм (рис.4) на спектре МК-АП-Ст- NH_4 (1) и 493 нм (рис.4б) на спектре МК-АП-Ст-Гл- NH_4 (2)

доказывают предложение об образовании комплекса МК-АП-Ст-Сu, которому можно приписать следующее строение:



и комплексов МК-АП-Ст-Гл-Сu которым можно приписать следующие строения:



Не исключены также, другие варианты комплексообразования ионов меди (II) с синтезированными полимер-сорбентами.

Выводы

1. Синтезированы и охарактеризованы натриевые и аммониевые соли тройных сополимеров малеиновая кислота-аллилпропионат-стирол, малеиновая кислота-гептен-1-стирол, малеиновая кислота-нонен-1-стирол, малеиновая кислота-децен-1-стирол, а также аммониевые соли сшитого триэтаноламином и глицерином тройного сополимера малеиновая кислота-аллилпропионат-стирол.
2. Синтезированные натриевые и аммониевые соли были использованы в качестве сорбентов для извлечения ионов меди (II) из водных растворов. Были изучены влияния контактного времени, pH растворов, массы сорбента, температура и концентрация ионов меди (II) на равновесную степени сорбции ионов металла и сорбционную емкость сорбентов. Установлено, что при одинаковых условиях аммониевые соли проявляют большую сорбционную способность по сравнению с натриевыми солями

3. Полученные экспериментальные данные были обработаны в координатах уравнений моделей изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинин-Радушкевича и Темкина. Определены величины параметров этих изотерм. Определены максимальные сорбционные емкости из графика уравнения Ленгмюра, сорбционные емкости при насыщении сорбционных центров из графика уравнения Дубинина-Радушкевича. Вычисленная по уравнению изотермы Дубинина-Радушкевича значения энергии сорбции составляет $7,634-8,17\text{кДж моль}^{-1}$, что говорит о химической природе сорбции.

4. Экспериментальные данные, полученные при различных времени сорбции были обработаны в координатах уравнений Лагергрена псевдопервого и псевдвторого порядка. Установлено, что для всех сорбентов данные хорошо описываются уравнением псевдвторого порядка с высоким коэффициентом корреляции (0,9829-0,9998).

5. Были определены значения термодинамических параметров сорбции (ΔG° , ΔH° и ΔS°) и выявлено, что для всех сорбентов значения ΔG° отрицательно, что указывает спонтанность (произвольность) процесса сорбции. Выявлено, также что сорбция с аммониевыми солями имеет экзотермический, а с натриевыми солями эндотермический характер.

6. Для аммониевых солей линейного тройного сополимера малеиновая кислота-аллилпропионат-стирол и сшитого триэтаноламином тройного сополимера малеиновая кислота-аллилпропионат-стирол были сняты ТГ-ДТА-кривые, Фурье ИК- и УФ-спектры после сорбции. ТГ- кривая показывает, что количество меди в сорбенте после сорбции составляет 40,17% при 842°C , а Фурье ИК- и УФ-спектры фиксируют комплексообразование между ионами меди (II) и сорбционными центрами сорбентов.

7. Учитывая результаты обработки экспериментальных данных в моделях изотерм адсорбции, кинетических и термодинамических, а также ИК-Фурье и УФ-спектроскопических исследований можно сделать вывод, о том, что механизм сорбции ионов меди (II) с синтезированными

солями тройных сополимеров малеиновой кислоты связан с химическим взаимодействием, сопровождающим комплексообразованием между сорбционными центрами сорбентов и ионами меди (II).

Опубликованные работы по теме диссертации

1. Cəfərova,E.Ə., Abbaszadə,P.S., Qafarova,S.R. Malein turşusu-desen-1-stirol birgə polimerinin natrium duzunun alınması // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş “Kimyanın aktual problemləri” IX Respublika Elmi Konfransının materialları, -Bakı, -2015, -s.30-31.
2. Cəfərova,E.Ə., Cabbarova,Ş.A., Qafarova,S.R. Malein turşusu-nonen-1-stirol birgə polimerinin natrium duzunun alınması // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş “Kimyanın aktual problemləri” IX Respublika Elmi Konfransının materialları, -Bakı, -2015, -s.63-64.
3. Şirinova,E.Ə.,Əkbərov,O.H.,Qafarova,S.R. Сорбция ионов меди натриевой солью тройного сополимера малеиновая кислота-аллилпропионат-стирол // Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri III Respublika konfransının materialları, -Sumqayıt, -2015, -s.67-68.
4. Şirinova,E.Ə., Əkbərov,O.H.,Cabbarova,Ş.A. Malein turşusu-nonen-1-stirol üçlü birgə birgə polimerin natrium duzu ilə mis (II) ionlarının sulu məhluldan sorbsiyası // Bakı Dövlət Universiteti “Analitik kimya” kafedrasının 80-illik yubileyinə həsr edilmiş “Koordinasion birləşmələr kimyası” VI Respublika elmi konfransının materialları, -2015, -s.115-116.
5. Şirinova,E.Ə., Abbaszadə,P.S., Əkbərov,O.H. Malein turşusu-desen-1-stirol birgə polimerinin natrium duzu ilə mis(II) ionlarının sulu məhluldan sorbsiyası // Analitik kimya kafedrasının 80 illik yubileyinə həsr olunmuş VI Respublika Elmi Konfransının materialları, -Bakı, -2015, -s.141-142.

6. Jafarova, E.A. Removal of copper ions from water solution by sodium salt of the maleic acid-allylpropionate-styrene terpolymer / E.O.Akperov,O.H.Akperov,S.R.Gafarova//Water Science and Technology, -2016,-v.74, iss,6, -p.1484-1491.
7. Şirinova, E.Ə., Abbaszadə,P.S., Qafarova S.R. Malein turşusu-desen-1-stirol birgə polimerinin natrium duzu ilə mis(II) ionlarının sulu məhluldan sorbsiyasının izotermələri // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş “Kimyanın aktual problemləri” X Respublika Elmi Konfransının materialları, -Bakı, -2016, -s.116-117.
8. Şirinova, E.Ə., Abbaszadə, P.S., Əkbərov, O.H.Mis (II) ionlarının malein turşusu-desen-1-stirol birgə polimerinin natrium duzu ilə sulu məhluldan sorbsiyasının termodinamik və kinetik parametrlərinin təyini // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş “Kimyanın aktual problemləri” X Respublika Elmi Konfransının materialları, -Bakı, -2016, -s.114-115.
9. Şirinova, E.Ə., Stanbullu, F.D., Əkbərov, O.H.,Əkbərov, E.O., Qafarova, S.R. Qliserinlə tikilmiş malein anhidridi-stirol-allilpropionat birgə polimerinin ammonium duzunun alınması // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş “Kimyanın aktual problemləri” X Respublika Elmi Konfransının materialları, -Bakı, -2016, -s.130.
10. Şirinova, E.Ə., Kamranzadə, F.M., Əkbərov, O.H.,Əkbərov, E.O., Qafarova, S.R. Trietanolaminlə tikilmiş malein anhidridi stirol-allilpropionat birgə polimerinin ammonium duzunun alınması // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş “Kimyanın aktual problemləri” X Respublika Elmi Konfransının materialları, -Bakı, -2016, -s.133.
11. Şirinova, E.Ə., Cabbarova Ş.A., Əkbərov, O.H.,Əkbərov E.O. Malein turşusu-nonen-1-stirol birgə polimerinin natrium duzu ilə mis (II) ionlarının sulu məhluldan sorbsiyasının termodinamik və kinetik parametrlərinin təyini // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş

- “Kimyanın aktual problemləri” X Respublika Elmi Konfransının materialları, -Bakı, -2016, -s.146.
12. Şirinova, E.Ə., Cabbarova, Ş.A., Əkbərov, O.H., Əkbərov E.O. Malein turşusu-nonen-1-stirol birgə polimerinin natrium duzu ilə mis (II) ionlarının sulu məhluldan sorbsiyasının izotermləri // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş “Kimyanın aktual problemləri” X Respublika Elmi Konfransının materialları, -Bakı, -2016, -s.147.
 13. Ширинова, Э.А., Акперов, О.Г., Акперов, Э.О., Кафарова, С.Р. Извлечение Cu^{2+} из водных растворов аммониевой солью тройного сополимера малеиновая кислота-аллилпропионат-стирол // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 94-cü ildönümünə həsr olunmuş “Kimyanın aktual problemləri” XI Respublika Elmi Konfransının materialları, -Bakı, -2017, -s.77
 14. Ширинова, Э.А. Извлечение ионов меди (II) из водных растворов натриевой солью тройного сополимера малеиновая кислота-гептен-1-стирол / Э.О.Акперов, О.Г.Акперов, С.Р.Кафарова, С.Б.Гасанзаде // Bakı Universtetinin Xəbərləri, -2017, №1, -с.28-33.
 15. Ширинова, Э.А. Извлечение Cu^{2+} из водных растворов аммониевой солью тройного сополимера малеиновая кислота-аллилпропионат-стирол/ Э.О.Акперов, О.Г.Акперов, С.Р.Кафарова // Sumqayıt Dövlət Universiteti “Elmi Xəbərlər” Təbiət və texniki elmlər bölməsi, -Sumqayıt, -2017, № 3, -s.43.
 16. Ширинова, Э.А. Извлечение ионов меди (II) из водных растворов аммониевой солью тройного сополимера малеиновая кислота - стиrol- децен-1 / Э.О.Акперов, О.Г.Акперов, С.Р.Кафарова // Kimya Problemləri, -Bakı, -2017, № 3, -с.291-299.
 17. Shirinova, E.A. Ammonium salt of the cross-linked maleic acid–allylpropionate–styrene terpolymer as effective sorbent for removal of Cu ions from water solutions (sorption of the copper ions) / O.H.Akperov, A.M.Maharramov, E.O.Akperov // Journal of Dispersion Science and Technology, -2017, issue 9, -p.1244-1251.

18. Shirinova, E.A. Removal of the copper ions from water solution by ammonium salt of the maleic acid-styrene-heptene-1-terpolymer/ E.O.Akperov, O.H.Akperov, S.R.Kafarova // *New Materials, Compounds and Applications*, -2017,-Vol.1, No.1, - p.115-126.
19. Shirinova, E.A. Adsorption of the Cu^{2+} ions from water solution by Ammonium salt of the Maleic acid-Allylpropionate-Styrene Terpolymer, crosslinked with Glycerin / E.O.Akperov, O.H.Akperov // *New Materials, Compounds and Applications*, -Baku, -2018,-Vol.2, No.3, -p.274-287.
20. Shirinova, E.A. Sodium salt of the maleic acid-decene-1-sterene terpolymer as a sorbent for removal of copper ions from water solution/ E.O.Akperov, O.H.Akperov // *Journal of Water Chemistry and Technology*, -2019,-Vol.41, No.5, -p.276-282.
21. Ширинова, Э.А. Изучение условий сорбции ионов меди солями тройного сополимера малеиновой кислоты со стиролом и гептеном-1 // -Гянджа: Национальная Академия Наук Азербайджана, Гянджинское отделение "Сборник известий", -2019. №3,-с.34-41.
22. Şirinova, E.Ə. Изучение условий сорбции ионов меди солями тройного сополимера малеиновой кислоты со стиролом и аллилпропионатом // *Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования: сб. ст. по материалам XXXIII междунар. науч.-практ. Конференция*, - Москва, -2020, -с.66-70.
23. Şirinova, E.Ə. Изучение условий сорбции ионов меди солями тройного сополимера малеиновой кислоты со стиролом и деценом-1 // *Elmi Xəbərlər, -Sumqayıt*, -2020, -s.44-49.
24. Şirinova, E.Ə. Обработка экспериментальных данных синтезированными полимер сорбентами в координатах уравнения модели Ленгмюра// *Международная научно-практическая конференция*, -Варшава, -2020, -с.10-11

Защита диссертации состоится 16 марта 2022 года в 11⁰⁰ на заседании Диссертационного совета ЕД 1.28 действующего на базе Института Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана.

Адрес: AZ 5004, Азербайджанская Республика, г.Сумгаит, пр. С.Вургуна,124.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана.

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном сайте (www.amea-pmi.az) Института Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана .

Автореферат разослан по соответствующим адресам 08 февраля 2022 года.

Подписано в печать: 30.01.2022

Формат бумаги: 60x90 1/16

Объём: 37995 знаков

Тираж: 70