

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akademik M.F.NAĞIYEV adına
KATALİZ və QEYRİ – ÜZVİ KİMYA İNSTİTUTU

Əlyazma hüququnda

NƏSRİN MƏHƏMMƏD qızı HÜSEYNƏHLİ

**SƏNAYE TULLANTI SULARIN AĞIR METALLARDAN
TƏMİZLƏNMƏSİNİN YENİ SORBSİYA ÜSULLARI**

İxtisas:3303.01- Kimya texnologiyası və mühəndisliyi

Texnika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

BAKI - 2017

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutunda yerinə yetirilmişdir

Elmi rəhbər: Texnika elmləri doktoru,
akademik A.M.Həşimov

Rəsmi opponentlər: Kimya üzrə elmlər doktoru,
Ə.İ.Yaqubov

Fizika üzrə elmlər doktoru,
professor M.Ə.Qurbanov

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Memarlıq və İnşaat Universiteti
“**Ekologiya**” kafedrası

Dissertasiyanın müdafiəsi «___»_____ 2017-ci il saat___-da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri – üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az.1143, Bakı, H.Cavid pr.113,
email:kqki@kqki.science.az

Dissertasiya ilə Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri – üzvi kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq ol ar.

Avtoreferat «___»_____ 2017-ci ildə paylanmışdır.

D 01.021 Dissertasiya Şurasının
Elmi katibi, k.ü.f.d., b.e.i.

S.Ə.Əliyeva

ИШИН ЦМУМИ ХАРАКТЕРИСТИКАСЫ

Мөвзунун актуаллиги. Мәлумдур ки, инсан һәятинин ән vacib hissәsini тәшkil edән elementләрдән biri дә sudur. Qeyd etmәk lazımdır ki, тәбиәtdә gedән molekulyar vә makromolekulyar kimyәvi proseslәр sudan istifadә nәticәsindә мүmkün olmuşdur. İnsan һәятинин ән ibtidai forması 3,5 milyard il bundan qabaq mövcud olsa da, yalnız 350 milyon il bundan öncә quruda һәyat başlamışdır. Canlı orqanizmlәrin 70%-nin sudan ibarәt olması suyun insan һәyatı үçün nә qәdәр vacib olmasının mühüm göstәricisidir vә әminliklә demәk olar ki, yer kürәsindә һәyatın mövcud olması sudan asılıdır. Su һәм dүnyadakı problemlәrin һәll olunması, һәм дә insan orqanizmindәki metabolism proseslәrinin әsasını тәшkil edән vacib әһәmiyyәtli bir maddәdir.

Qeyd etmәk lazımdır ki, gәlәcәkdә бүтүн cәmiyәtin үzlәşәcәyi ән mühüm problemlәрдән biri su çatısmazlığı мәsәlәsidir. Bu problemin meydana çıxmasının әsas sәbәbi insanlәрın һәddән artıq sudan istifadә etmәsi vә onu lazımsız yerә kanalizasiya tullantısına çevirmәsidir. Dүnyada sәnayenin inkişaf etmәsi, su tullantıları sahәsindә düzgün idarәtmә işlәрinin aparılmaması nәticәsindә vә çirklәнmiş maye tullantıları yaşamaq үçün тәhlükәli problemlәр yarada bilәр. Belәliklә, sәnayedә tullantı sularının тәmizlәнmәsi mәqsәdilә münasib laboratoriya metodlarının layihәlәndirilmәsi, sәnaye vә pilot layihәlәрın hazırlanması, müxtәlif növ çirklәndiricilәrin su ekosisteminә daxil olmasının qarşısını almağa kömәk edәр. Bundan әlavә maye tullantılarının тәmizlәнmәsi böyük miqdarda suyun yenidән sәnaye vә kәnd тәsәrrüfatının istifadәsinә qaytarılması мүmkün olar.

Yuxarıda qeyd olunanları nәzәрә alsaq, dissertasiya işinin mövzusunun һәyatıvacib vә aktual olduğı şübһә doғurmur.

İşin mәqsәdi Elektrik qazboşalmalarının vә turşu mәhlullәrinin тәsirlәrinә mәruz qalan silikagel vә bentonit adsorbentlәri vasitәsilә sәnaye tullantı suların ağır metallardan adsorbsiya üsulu vasitәsilә тәmizlәнmәsinin тәdqiqidir. İşlәнilmiş üsullarda reallaşan fiziki-kimyәvi proseslәрın mexanizmlәrinin araşdırılması da eyni zamanda işin mәqsәdinә daxildir.

Qoyulan mәqsәdә çatmaq үçün ашаğıdakı мәsәlәlәр һәll edilmişdir:

- Effektiv adsorbsiya üsullarının işlənməsi;
- İşlənmiş yeni üsullar vasitəsilə tullantı sularının ağır metallardan təmizlənməsi;
- İstifadə olunan məhlulların kimyəvi xassələrinin kinetik araşdırılması;
- İstifadə olunan məhlulların termodinamik xassələrinin araşdırılması;
- Qazboşalmalarının adsorbentlərə təsir edən parametrlərinin optimallaşdırılması;
- Adsorbentlərə təsir edən qazboşalmasının növünün təcrübi seçilməsi.

Tədqiqat obyektı: İşdə Təbriz şəhərinin tullantı sularından, Araz çayından götürülmüş və laboratoriyada hazırlanmış model su nümunələri tədqiqat obyektini təşkil etmişdir.

İşin elmi yeniliyi:

Elektrik qazboşalmasının adsorbsiya proseslərində təsir vasitəsi kimi istifadə edilməsinin effektivliyi təcrübi olaraq təsdiqlənmişdir. Qazboşalmalarının təsirlərinə məruz qalan adsorbentlərin sorbsiya qabiliyyətinin yüksəlməsinin onlarda elektrik yüklü vəziyyətlərin əmələ gəlməsi prosesi ilə izah edilmişdir.

Adsorbentlərin miqdarı, temperatur, məhlulların həcmi və “Batch” sistemində olan metalların konsentrasiyası kimi mühüm parametrlərin optimal qiymətləri təyin edilmişdir. Gel formalı silisiumun adsorbsiya prosesində tətbiq edilməsi əsaslandırılmışdır.

Turşu məhlulların sorbsiya proseslərində istifadə olunmasının effektivliyi təcrübi olaraq təsdiq edilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti sənaye tullantı sularının torpağa və yaxud su hövzələrinə axıdılması, torpağın eroziyasına, su hövzələrində mövcud olan canlı orqanizmlərin məhvə və ümumiyyətlə ətraf mühitə, flora və faunaya zərərli təsirlərlə nəticələnir. Bu baxımdan sənaye tullantı sularının effektiv təmizlənməsi mühüm praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Dissertasiya işində qazboşalmalarının turşu və turşu məhlullarının adsorbentlərə təsirləri əsasında işlənmiş effektiv sorbsiya üsulları sənaye tullantı sularının təmizlənməsi məqsədli qurğuların layihələndirilməsində və hazırlanmasında istifadə oluna bilər.

İşin nəşri və aprobasiyası. Dissertasiya işinə aid tədqiqatların nəticələri əsasında xarici və Respublika jurnallarında və konfrans materiallarında 9 elmi əsər nəşr edilmişdir, onlardan 5 məqalə, 4 beynəlxalq konfrans materiallarıdır.

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutunun “Yüksək gərginliklərin Fizikası və texnikası” laboratoriyasının, təsdiq olunmuş planlarına daxil olan “Fiziki – kimyəvi üsulların sorbsiya proseslərində tətbiqi” adlı elmi tədqiqat mövzusunə müvafiq olaraq yerinə yetirilmişdir.

İşin strukturu və həcmi. Dissertasiya işi girişdən, 4 fəsildən, nəticələrdən, istinad olunmuş 154 adda ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İş 170 səhifədən ibarət olub 21 cədvəl və 15 şəkili əhatə edir.

İŞİN MƏZMUNU

Girişdə mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, tədqiqatın məqsədi müəyyənləşdirilmiş, elmi nəticələrin yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və işin qısa məzmunu şərh edilmişdir. Dissertasiyanın quruluşu və aparılan tədqiqatların mövzusu üzrə nəşrlər haqqında məlumatlar verilmişdir.

Dissertasiya işinin I fəslində dissertasiyaya aid ədəbiyyat məlumatları toplanaraq araşdırılmışdır. Məlum olmuşdur ki, son dövrlərdə alimlər mis, nikel və xrom kimi ağır metalları sənaye tullantılarından ayırmaq və miqdarını azaltmaq məqsədilə torpaq (əhəng və qeyri əhəng), düyü qabığı və torpağı təşkil edən maddələrdən istifadə etməklə bir çox tədqiqatlar aparmışlar. Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, xrom (Cr) elementi üçün düyü qabığı, nikel (Ni) və sink (Zn) elementləri üçün yarpaq ən münasib adsorbentlərdir. Sink isə qalvanik çirkab sularında olan ağır metallar üçün münasib adsorbsiya olunan kationdur.

Ağır metallar həm ümumi, həm aid olduğu sahələrdə geniş tətbiq olunur. Ağır metallar dövrü elementlər cədvəlində mis ilə qurğuşun arasında qərarlaşmış elementlərə deyilir. Onların atom kütləsi 63/546 və 200/590 miqdarındadır və nisbi sıxlıqları 4-dən yuxarıdır. Bura 5 metal, mis, sink, kadmium, civə və qurğuşun daxildir. Daha dəqiqliklə desək, ağır metallar nisbətən daha böyük sıxlığa malik olan kadmium olduqca nadir tapılan elementlərdən biridir (Yer kürəsi səthinin $2 \cdot 10^{-3}$ faizini təşkil edir) və xüsusilə sink

mədənlərində daha çox müşahidə olunaraq oradan istismar olunur (Upadhaya, 2004). Kadmium həddən artıq zəhərli maddədir və dünya səviyyəsində yeyinti məhsullarının zəhərlənməsinə səbəb ola biləcək ən təhlükəli metallardan biri kimi qəbul olunur.

Ağır metalların bəzilərinin az miqdarda istifadəsi (civəni çıxmaq şərtilə) dənizdə yaşayan orqanizmlər üçün olduqca böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu metallar dənizlərə ötürülmələri məqsədilə çay sularında əmələ gəlirlər. Yaxud, bu maddələr daş və qayaların havalanmasından sonra külək vasitəsi ilə ötürürlər.

Ağır metalların konsentrasiyası ətraf mühit üçün böyük problemlər yarada biləcək həddə qədər arta bilər. Belə metallar suda yaşayan orqanizmləri də öz təsiri altında saxlayır. Ağır metallar bir su ekosistemində özləri üçün münasib yaşayış yeri tapa bilərlər. Suda əmələ gəlmiş güclü zəhərlənmə onun kimyəvi çirklənməsindən və səth suları sistemində çöküntülərin tərkibinin dəyişməsindən sonra meydana çıxır.

Maddələrin və onların tərkiblərinin həllolma bacarığında fərqlərə əsaslanaraq həlledici hasilatı metodundan istifadə edərək ayırma və konsentrasiya etmə mayenin iki fazasında qarışma yarada bilməz. Adətən birinci faza su məhlulu olur və ikinci faza üzvi həlledicidir. Bu həlledicinin su ilə qarışması isə mümkünsüzdür. Bu metoddan istifadə edərək hasilat əldə etmək çox sadə və tez prosesdir və bu metodda sadə avadanlığa ehtiyac vardır.

Zəy kimi təbbi koagulant amillərin əlavə edilməsi yolu ilə metalların çöküntü yaratmasından sonra əhəng, dəmir duzları, bəzi üzvi polimerlər və ya natrium karbonat, kalsium, hidrogen sulfid və sulfid kimi koagulant amillər meydana çıxır. Bu proses zamanı zəhərli tərkibə malik böyük miqdarda lülə əmələ gəlir və bu həmin metodun zərərini sübut edir.

Son illərdə həlledicilər vasitəsilə hasilat və ortaq çöküntülük işləri bərk fazanın hasilatı və ion mübadiləsi vasitəsilə artan mərhələ daxil olmuşdur və əvəzləyici rolunu oynamışdır. Bu iki texnikada olduqca az miqdarda reaktivlərə ehtiyac vardır və üstünlüklərindən biri də onun davamlı istifadə oluna biləcəyindədir.

Səth adsorbsiyası maddənin (adsorbat) qaz və ya maye fazasında başqa bir bərk səthin üzərinə (adsorbent və hopdurucu) toplaşmasını əks etdirən bir prosesdir. Bu proses böyük səthlərə malik olan maddələrin məsələlərinin bacarığına əsasən seçilmiş

maddələrin qorunması üçün səthin üzərinə adsorbsiya olunur. Sorbsiyanın iki növü mövcuddur: kimyəvi və fiziki sorbsiya.

Fiziki səthin adsorbsiyası "Van derVals" qüvvələrin gücü ilə əmələ gəlir. Onlar iki qütb-iki qütb (keyson enerjisi), ani iki qütb-iki qütb (dünya enerjisi) və ani iki qütb-ani iki qütb (London dispersiya enerjisi) qarşılıqlı təsirinə şamil olunur.

Bentonitlərdən istifadə tarixdən öncəki dövrlərə qayıdır. Bu faydalı qazıntılardan malik olduqları şəfəvericilik özəlliklərinə görə bir çox həzm pozuntuları xəstəliklərində və yaralarda istifadə edirdilər. Bentonit ağır metalları, bakteriyaları və anti-qida maddələrini də udmaq və özünə hopdurmaq qabiliyyətinə malikdir. Bentonit İranda qədim zamanardan ağardıcı torpaq, saç yumaq üçün gil, divar şirələmək üçün gil və gil sabun kimi tanınmışdır. Güclü yuyuculuq qabiliyyətinə görə bentonitdən paltar yumada və ümumiyyətlə yuyucu vasitə kimi istifadə olunmuşdur. Bentonit gil və ya gilə bənzər mineral maddələrdən biridir və montmorillonit və az miqdarda bidltdən ibarət olan smektit minerallardan təşkil olunmuşdur.

Silisiyum sulfat turşusu bərk mineral bronsted turşudur və onun xassəsi SiO_2 , H_2SO_4 və silikagel ilə 3 merkaptopropil tri metoksinin toluol məhlulunda aşqarlanmasından və sonra hidrogen peroksidlə SH qruplarının 24 saat sonra 300k temperaturda oksidləşmə reaksiyası nəticəsində əmələ gəlmiş sulfonik turşu ilə funksionallaşdırılmış silisiyumdan təməmilə fərqlidir.

Dissertasiya işinin II fəslində istifadə olunan cihazlar və laboratoriya təchizatları haqqında məlumatlar verilmişdir.

Məhlullardan ayrılma prosesindən sonra qalıq metal qatılığını ölçmək üçün Avstraliyanın GBC şirkətinin məhsulu AA Σ modeli olan Şöləvari Atom Asorbsiya Spertrometr cihazından (ŞAAS)¹ istifadə olunmuşdur. Bu cihaz 420 nm – dən aşağı dalğa uzunluqlu sahənin korreksiyası istiqamətində D_2 davamlı işıq mənbəyi ilə təchiz olunmuşdur.

Silisiyum sulfat turşusu sərt tərkibə malikdir və onun sərt formasının qırmızı altlı spektri KBr ilə qeyd olunmuşdur. Silisiyum üçün ən əsas piklər genişdir və Si-O-Si-nin 1000-2000 cm^{-1} -dəki assimetrik çəkimi və onun simmetrik çəkimi 800 cm^{-1} -ə yaxındır. FT-IR-in funksional sulfat turşusu qrupunun simmetrik və assimetrik titrəyişli rejimlər üçün absorbsiyası, onun O=S=O–su

1120–1230 cm^{-1} və 1010–1080 cm^{-1} -dəki tərtiblə qərarlaşmışdır və S-O titrəyiş rejimi 600-700 cm^{-1} -də meydana çıxır. FT-IR titrəyiş qrupu silisium sulfat turşusundakı SO_2 və Si-O-Si simmetrik və assimetrik titrəyiş bandlarının bir-birini örtməsinə nümayiş etdirir.

Adsorbentin fəaliyyətinin yaxşılaşdırılması üçün mövcud olan metodlardan biri adsorbsiya prosesinin elektrik boşlamaları yolu ilə həyata keçirilməsidir. Elektrik qazboşalması dəyişkən elektrik potensialı iki nöqtə arasındakı keçirici boşluqdan əldə olunur. Elektrik yükünün mənbəyi davamlı olarsa boşalma da davamlı olaraq baş verər və belə olmazsa müvəqqəti olar və potensial ekvivalentlər üçün istifadə olunur. Adətən orta hədd qaz olur və bu məqsədlə havadan istifadə olunur. İki nöqtə boşluq nəticəsində bir-birindən ayrılırsa boşalma meydana çıxa bilməz. İki nöqtə arasındakı maddə mübadiləsi zəruridir. Çünki, yalnız maddə elektrik yükünü daşımaq qabiliyyətinə malikdir.

İstifadə olunan metalların standart məhlulları nitrat duzlarından mis (Cu), qurğuşun (Pb), nikel (Ni) və kadmium (Cd), manqan xlorid duzu, 37% -li xlorid turşusu (HCl), 65%-li nitrat turşusundan (HNO_3) istifadə olunmaqla hazırlanmışdır. Sadalanan tərkiblər natrium hidoksid (NaOH) pH tənzimləməsi üçün xlorid duzları kationların, natrium duzları anionların, ion mübadiləsi təsirinin tədqiqində istifadə olunmuş başqa duzlar, yüksək xalislik dərəcəsi və ya parçalanması ilə Almaniyanın Merck şirkətinin məhsulu olub, ilkin maddələr üzərində heç bir əlavə saflaşdırmadan istifadə olunmur.

Silisium sulfat turşusunun hazırlanması istiqamətində içərisində 13.3 ml xlor və sulfonik turşu olan damcıladıcı qıfla sabit təziqdə təchiz olunmuş 60qr silikagel olan 500ml-lik iki çıxışlı kolbadan istifadə olunmuşdur. Bu kolba reaksiyada əmələ gəlmiş hidrogen xlorid (HCl) qazının adsorbent məhlulə, məsələn suya daşınması üçün qaz çıxış borusuna birləşdirilib. Xlor sulfat turşusu üzərinə 30 dəqiqə müddətində otaq temperaturunda damcı-damcı silisium gel əlavə olunmuşdur. Hidrogen xlorid (HCl) qazı sürətlə reaksiya qabından xaric olunur. Reaksiya gedən müddətdə və reaksiya qurtardıqdan sonra məhlul 30 dəqiqə müddətində qarışdırılır. Nəticədə 76 qr ağ rəngli bərk maddə (silisium sulfat turşusu) əmələ gəlmişdir.

Batch üsulu ilə çıxarılma təcrübələri 1.0 qr. absorbentin Ni(II) Pb(II) Mn(II) Cu(II) və Cd(II)–dan bərabər qatılıqda (5 mq/l) olan 25 ml çoxelementli məhlulda həll edilməsi pH miqdarının təyininin optimallaşması, mübadilə vaxtı və absorbsiyanın kinetikasi, temperaturun və termodinamiki parametrlərinin təsiri, absorbentlərin araşdırılması həqiqi nümunələrin və mane olan ionların təsirinin tədqiqi məqsədilə yerinə yetirilmişdir.

Flotasiya metodu elementlərin ayrılması və parçalanması üçün nəzərdə tutulmuşdur və bəzi xüsusi elementlərin və onların tərkiblərinin buxar təzyiqindəki fərfinə əsasən həyata keçirilməkdədir. İon tərkiblərinin vəalmaz kimi uçucu olmayan polimer kovalent növlərin tam əksinə olaraq, müxtəlif başqa növ kovalent tərkibləri bərabər şəkildə qovurlar. Kovalent peyvəndi olan tərkiblər məhlul formasında olan qeyri–polyar həlledicilərdə olurlar.

Tədqiqat zamanı aparılan ölçülərdə xətalər qeydə alınmışdır. Təcrübələrin daha dəqiq aparılması üçün təkrar ölçmə üsulları həyata keçirilmişdir. Bu məqsədlə 6 dəfə təkrar ölçmə aparmaqla kationların azalma miqdarı nəzərə alınmış və mayillik dərəcəsi ölçülmüşdür.

Dissertasiya işinin III fəslində adsorbentlərin sorbsiya qabiliyyətinin gücləndirilməsi proseslərinə baxılmışdır.

Məlumdur ki, pH metal səthinin absorbsiyası ən mühüm faktorlardan biridir.

Dəmir ionlarının pH ilə absorbsiyası, həmçinin adsorbsiyaya səbəb olan ionlaşmış qruplar bağlantı saytlarına olan əlaqələrin miqdarını müəyyən edir .

Ümumilikdə pH sahəsi iki hissəyə bölünür:

- 1) Adsorbsiyanın kəskin artmasına səbəb olan pH sahəsi;
- 2) Adsorbsiyanın zəif artdığı pH sahəsi.

Qeyd etmək lazımdır ki, pH sahəsinin ən yaxşı tənzimlənməsi əylmənin maksimum olduğu yerdə əldə olunur .

Bu parametrlərin kationların absorbsiyanın miqdarına təsirini müəyyənləşdirmək məqsədilə 9-14 pH diapazonunda təcrübələr həyata keçirilir (bu diapazonun ən aşağı həddi yəni pH 1/7, silisium sulfat turşusunda mövcuddur).

Bu məhlullar müxtəlif pH sahəsində kadmium, nikel, manqan, qurğuşun və mis metallarının hər bir hissəsinin 1qr absorbsiyadan və 5 ml məhlul 5 mq/l ibarət olaraq təyin (9, 8/5, 8, 7, 5, 3, 1/7) olunur.

İqtisadi ayırma prosesinin yerinə yetirilməsi üçün ilkin ehtiyac kifayət qədər tutuma malik olan adsorbsiyalardan istifadədir. Bir adsorbsiyanın dəyişiklik qəbul etməsi adsorbsiyanın müxtəlif ionlara meyl etməsindən xəbər verir ki, bununla da adsorbsiyanın xüsusiyyətləri və mexanizmi təyin olunur.

Bundan başqa, o, həm də həlledici orta həddi də müəyyən edir. Seçiciliyin ardıcılığı qəbul olması adsorbsiya məruz qalan ionun və ətrafının mikromühitinə xüsusiyyətləri və adsorbentə adsorbsiya məruz qalan ionun davranışları üçün mühüm dəlil və sübutdur. Bu ardıcılıq həmçinin xüsusi bir ionun yüklənmə sürətini və bir ionun başqa bir ionun üzərindəki yüklənmə sürətini nəzarət edir.

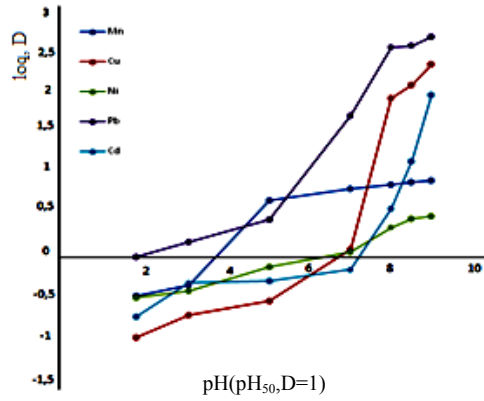
Şəkil 1-də görüldüyü kimi adsorbentə seçicilik ardıcılığı tədqiq olunan metallara olan nisbəti aşağıdakı formada.

$$Pb \gg Mn \gg Ni \geq Cu > Cd \quad (3.3)$$

Bu ardıcılıq ordan irəli gəlir ki, Silisium sulfat turşusu seçiciliyi qurğuşuna və kadmiuma nisbətdə daha çox seçicilik var.

Vasitə metalların kationları və ağır metallar hər zaman nəzərə alınacaq dərəcədə qələvi kationlardan güclü cəzb olurlar. Lakin onların seçiciliyi olduqca fərqlidir.

Mövcud istisnalarla yanaşı nisbi yaxınlıqla və hidroliz arasında çox əlaqə var. Səthi adsorbsiya prosesi ilə durulduculuq arasındakı oxşarlıq təəccüblü deyil.



Şəkil 1. Adsorbentə seçiciliyinin araşdırılması

məqsədlə çəkilmiş Kurbatov əyrisi.

Kationların effektivliyi də istinada layiq deyil. Çünki bu mövzu hidrokسيدin həllolma miqdarı ilə müvafiq olaraq hər metaldan asılıdır. Həmçinin yüksək konsenrasiyalarda kationun absorbentləşməsini və ya çöküntü verməsini müəyyən etmək olduqca çətinindir. Bununla yanaşı iki tutumlu kationlar üçün müxtəlif adsorbsiyanın seçiciliyinə təsir göstərəcək hər hansı bir sabit qayda yoxdur.

Adsorbsiyanın seçiciliyində müxtəlif faktorlar mövcuddur. O cümlədən: təbiət və bir neçə əlaqələndirici saytlar. Əlaqələndirici saytın təsviri, ölçü və əlaqələndirici saytların reaktivliyi, həmçinin həndəsi ionu, ion yükü, xüsusilə ionun şüası seçiciliyə miqdarında müəssərdir.

Cədvəl 1-ə nəzər salaraq ilk baxışda seçiciliyin sıralamasında azacıq da olsun uyğunluq yoxdur. Seçiciliyin sıralaması pH-ın dəyişməsi ilə dəyişə bilər. Məsələn MnO_2 pH=6-da və pH=8, lakin $Zn > Cd$, pH=4, ion stixometriyaya nisbətə H^+/M^{n+} -dan yüksək. Artım olaraq yüksək pH-larda bu tələblərə meyilli olur. Stixometriyadakı fərqlər H^+/M^{n+} müxtəlif kationlar üçün pH-ın dəyişilməsi ilə fərqli seçiciliyin meydana gəlməsinə səbəb olur.

Cədvəl 1.

Səthi sorbsiya prosesinin ardıcıl seçiciliyi və ya bəzi ağır metalların sorbent üzərindəki sorbsiyası

Ardıcılıq	Absorbent
Pb>Zn>Cd	Fe gel
Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Co	Fe gel
Cu>Zn>Co>Mn	-FOOH α
Cu>Pb>Zn>Co>Cd	-FOOH α
Zn>Cu>Co>Mn>Ni	Silicagel
Zn>Cu>Ni=Co>Mn	Silicagel
Cu>Co>Zn>Ni	MnO_2
Pb>Zn>Cd	MnO_2

Ümumilikdə yalnız bir ümumi sıralama ünsürlərdən ibarət müəyyən bir qrup üçün xüsusi adsorbsiya, məhdud və müəyyən şəraitdə təqdim olunur.

Dissertasiya işinin IV fəslində konsentrasiya, temperatur və termodinamik göstəricilərinin sorbsiya proseslərinə təsirinin tədqiqatlarından əldə edilmiş nəticələr şərh olunmuşdur.

Metal kationlarının konsentrasiyası nəticəsində metal ionlarının bir hissəsi absorbentlə təmasda olduğu üçün artır. Ona görə də bir neçə metalın həllolma həcmının artması ilə absorbent özünün fəal saytları tamamlanana qədər kationların aradan qaldırılması davam edir.

Aparılan bu analizdə həcm dəyişikliyi 25ml dən 1000ml dək olan çərçivədə həyata keçir. Təqdim olunanlardan belə məlum olur ki, həcm 25 ml dən 1000 ml qədər artması Ni^{2+} , Cd^{2+} və Mn^{2+} kationların effektivliyinin aradan qaldırılmasını kəskin şəkildə azaldır və bundan sonra faiz etibarı ilə yüzdə 1000ml qədər dəyişikliyi hiss olunan bu üç ionu göstərmir. Pb^{2+} və Cu^{2+} kationlarının effektivliyinin aradan qaldırılması bütün həcmərdə tam şəkildə olur və həcm dəyişikliyi bu iki ionun aradan qaldırılma miqdarına təsir göstərmir.

İlkin konsentrasiya və ilkin pH məhlulu adsorbsiyanın reaksiyasını məhdudlaşdıran ən mühüm faktorlardan hesab olunur. Bu səbəbdən də metal konsentrasiyası kadmium, nikel, qurğuşun, manqan və misin hər bir hissəsi 10 mq/l, 30 mq/l və 50 mq/l olan məhlullar bir neçə hissədən ibarət olan sistemdə onların pH- ları 3,5 və 7 ölçüləri ilə tənzimlənir.

Bu araşdırma absorbentin qurğuşuna olan seçiciliyini daha yaxşı sübut edir və daha yüksək konsentrasiyalarda, hətta oksid pH- larda absorbentin qurğuşuna olan effektivliyi digər metallardan üstün olur. Belə ki, 50mq/l konsentrasiyada və pH-in absorbentin 3 bərabər effektivliyi Pb^{2+} ionlarının aradan qaldırılmasında 85/4% olur (cədvəl 2).

Kadmium ionlarının aradan qaldırma effektivliyi, nikel və manqanın 1qr adsorbsiya üzərində olması, hətta konsentrasiyasının pH oksiddə artması, həmçinin toqquşma sayının və ionlarla adsorbsiya səthi arasındakı təsirlərin artması bəlkə də bunun ardınca adsorbsiya reaksiyası baş verə bilər. Cədvəl 2-də pH təsirinin araşdırılması göstərilmişdir.

Təkrar istifadə məqsədilə silisium sulfat turşusu desorbsiya qabiliyyəti və metalların bərpası məqsədilə tədqiqat edilir. Bu analizdə kationların hər biri üçün 5mq/l sətliyə konsentrasiya mərhələsi yerinə yetirilir və qalan metal məhlulda müəyyənləşdirilib. Metalların kənarlaşdırılması məqsədilə absorbent

Cədvəl 2.

pH təsirinin araşdırılması və bir neçə hissəli sistemlərdə metal kationlarının kənarlaşdırılma konsentrasiyası (n=3)

Kationların kənarlaşdırılması (%)						Konsentrasiya mq/l
Cu²⁺	Pb²⁺	Mn²⁺	Ni²⁺	Cd²⁺	pH	
0/3	31/8	3/0	0/0	8/4	3	10
22/6	30/4	10/9	0/10	12/5	5	
69/7	63/5	53/5	22/1	49/0	7	
1/2	71/7	15/3	2/1	5/4	3	30
16/2	81/9	18/7	7/8	11/4	5	
97/5	90/8	54/8	24/7	63/9	7	
4/5	85/4	22/4	9/5	15/4	3	50
15/7	87/7	23/7	8/5	20/5	5	
95/7	96/0	36/3	20/0	35/1	7	

Cədvəl 3.

Ağır metal kationlarının təmizlənməsinin göstəriciləri (n=3)

İxtisarin səmərəliyi (%)	Əldə olunmuş (mq/ml)	Əlavə olunmuş (mq/ml)	Təbriz çirkabının nümunələri
-----	-----	-----	Cd²⁺
84/5 ± 0/8	0/773	5/000	
-----	-----	-----	Ni²⁺
43/6 ± 0/4	2/822	5/000	
-----	-----	-----	Mn²⁺
78/0 ± 1/3	1/100	5/000	
-----	-----	-----	Pb²⁺
95/3 ± 1/5	0/232	5/000	
-----	-----	-----	Cu²⁺

$97/2 \pm 3/2$	0/138	5/000	
----------------	-------	-------	--

Aradan qaldırılma səmərəliyi, (%)	Əldə olunmuş (mq/ml)	Əlavə olunmuş (mq/ml)	Suyun araz çayı üzərindəki nümunəsi
-----	-----	-----	Cd²⁺
92/2 ± 0/2	0/355	5/000	
-----	-----	-----	Ni²⁺
53/0 ± 0/9	1/977	5/000	
-----	-----	-----	Mn²⁺
85/1 ± 0/7	0/745	5/000	
-----	-----	-----	Pb²⁺
98/5 ± 1/7	0/076	5/000	
-----	-----	-----	Cu²⁺
99/8 ± 0/2	0/011	5/000	

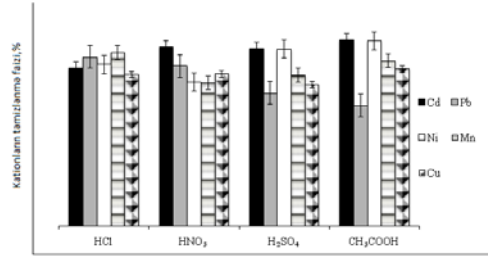
distillə edilmiş suda yavaş-yavaş yuyulur və absorbsiya mərhələsində münasib təmizləyici yer tapmaq oksidin absorbentə olan təsirini müəyyən etmək məqsədilə HCl, HNO₃, CH₃COOH və H₂SO₄ turşuları 0/1 mol/l sərtliklə istifadə olunur. Absorbent 60 dəqiqə müddətində turşu ilə qarışdırılıb sonra isə, metalın hissəsini oksiddən azad edib ölçülür.

Şəkil 2-də müxtəlif turşuların kationların adsorbsiyasındakı effektivliyi göstərilmişdir.

Müxtəlif çirkab suları, xüsusilə də metallurqiya sənayenin çirkab sularının tərkibində müəyyən miqdar ağır metallar mövcud olur. Bu metal çirkablarının aradan qaldırılmasında sorbsiya proseslərindən istifadə çox məqsədəuyğun hesab olunur.

İlkin nümunələrdəki metal konsentrasiyası cihazın müəyyənləşdirilmə səviyyəsində tələb olunan standartlardan əvvəl atom absorbsiyası olub. Spayk olmuş nümunələr 5mq/l konsentrasiya ilə katiounların hər hissəsinə tədqiqatda istifadə olunan metallar qarışıq formada ən optimal şəraitdə adsorbsiya olunur və metalların qalan hissəsinin konsentrasiyası spektrometriya cihaz vasitəsi ilə atom absorbsiyası ilə ölçülmüşdür. Nəticələr cədvəl 3-də təqdim olunur.

Həqiqi göstəricilərin araşdırılma şəraiti: pH=8, 25 mL, V(məhlul)=25ml, Mn²⁺, pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, konsentrasiyaları 5mq/l kationların hər bir hissəsi üçün, 1qr adsorbent, istifadə etməklə həll olma müddəti 60 dəq təşkil etmişdir.



Şəkil 2. Müxtəlif turşuların kationların adsorbsiyasındakı effektivliyi. pH=8, V(məhlul)=25 ml, Mn²⁺, pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, konsentrasiyaları 5mq/l, kationların hər bir hissəsi üçün, 1qr adsorbent, qarışma və həll olma müddəti 60 dəq.

Bundan əvvəl qeyd olunduğu kimi bu tədqiqatlarda eyni zamanda iki aradan qaldırma mexanizmi laboratoriya şəraitində öyrənildiyindən tutduğundan və müdaxilə etdiklərindən səthi adsorbentlərin istifadə və adsorbentlərin maksimal sərfiyyat təyinatı və eləcə də səthi adsorbentlərin izotermnlərinin təsviri mövcud olmur. Nikelin səthi adsorbsiya izotermnləri, kadmium və marqansın Brunaur-Emment-Teller (BET)-in səthi adsorbsiyası ilə çox oxşarlığı vardır və onlar qeyri-məhdud neçə layı göstərir ki, bu da qazların udulması üçün istifadə olunur.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

Dissertasiya işinin əsas məqsədinə uyğun olaraq, həlli qarşıya qoyulan məsələlərin təcrübi tədqiqindən alınmış nəticələr əsasən elektrik qazboşalmalarının və kimyəvi proseslərin, müxtəlif mənşəli, adsorbentlərə təsirlərindən istifadə edərək, sənaye tullantı suların ağır metallardan (Pb, Zn, Cd, Co, Mn, Cu, Ni) təmizlənməsinin yeni effektiv üsullarının işlənilməsinə əhatə edir.

İşdə, turşu məhlullarından və güclü elektrik sahələri və yüksək gərginlikli qazboşalmalarının sorbent materiallarına təsirindən

istifadə edərək, müxtəlif tərkibə malik sənaye tullantı suların və laboratoriyada hazırlanmış, müxtəlif konsentrasiyalı ağır metallara malik suların təmizlənməsində, dissertasiya işində işlənmiş yeni üsulların istifadəsindən alınan nəticələr şərh olunmuşdur.

Dissertasiya işində sənaye tullantı suların ağır metallardan təmizlənməsində reallaşan fiziki-kimyəvi mexanizmlər, adsorbentlərdə elektrik yüklü vəziyyətlərin əmələ gəlməsi, turşu məhlullarının və yüksək gərginlikli qazboşalmalarının təsirləri nəticəsində adsorbsiya-desorbsiya proseslərinin intensivləşdirilməsinin səbəbləri, kimyəvi oksidləşmə reaksiyalarının baş verməsi və sorbentlərin səthində və həcmində reallaşan elektron-ion prosesləri ilə izahı şərh olunmuşdur.

Dissertasiyanın nəticələri əsasında bir sıra iqtisadi səmərəli, ekoloji təminatlı və tətbiqönümlü effektiv texnoloji proseslər işlənilmiş və sənayə tətbiqinə tövsiyə edilmişdir.

İşdə qarşıya qoyulan məsələlərin həllindən əldə edilmiş elmi-praktiki nəticələr aşağıdakılardan ibarətdir:

1. Təcrübi tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, yüksək temperaturlarda (120°S) tullantı sularından kationların təmizlənmə dərəcəsi yüksəlir.
2. Müəyyən olunmuşdur ki, kationların adsorbent tərəfindən udulma sürətinin xətti olduğu səbəbindən səthdə adsorbsiya prosesi mərhələlərlə həyata keçir.
3. Göstərilmişdir ki, Cd^{2+} kationları adsorbentin səthində fiziki (adsorbsiya), Ni^{2+} və Mn^{2+} kationları isə səthdə fiziki-kimyəvi (ad və absorbsiya) sorbsiya mexanizmləri ilə reallaşır.
4. Adsorbentlərin regenerasiya prosesində HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH kimyəvi turşulardan istifadə edilməsinin effektivliyi təcrübi olaraq aşkar edilmişdir.
5. Elektrik qazboşalmalarının təsirlərinə məruz qalan sorbentlərin sorbsiya qabiliyyətinin yüksəlməsi təcrübi olaraq təstiq edilmişdir. Sorbsiya qabiliyyətinin yüksəlməsinin səbəbi, işdə sorbentlərdə elektrik yüklü vəziyyətlərin əmələ gəlməsi ilə izah edilmişdir.
6. Təcrübi olaraq təsdiq edilmişdir ki, elektrik gücü yüksək olan qazboşalmasının təsirlərinə məruz qalan adsorbentlərin səthindən və həcmindən effektiv desorbsiya prosesi reallaşır. Bu

proses adsorbentlərdə regenerasiyanın effektivliyinin yüksəlməsinə səbəb olur. Qeyd olunan nəticə adsorbentlərdə lokal qızma hallarının baş verməsi və çirkləndirici maddələrin adsorbentdə bağlı haldan həll olunmuş hala keçməsi ilə izah edilmişdir.

7. Su hövzələrinin ağır metal ionlarından təmizlənməsi üçün yeni üsullar təklif olunmuşdur.

Dissertasiya işinin elmi-praktiki nəticələri su emalı təsərrüfatının, metallurgiya, maşınqayırma və digər müvafiq sənaye və kənd təsərrüfatı sahələri üçün əhəmiyyət kəsb edir.

Dissertasiyanın əsas məzmunu aşağıdakı işlərdə nəşr olunmuşdur:

1. Hüseynəhli N.M., Həsənov M.Ə., Qurbanov K.B., Hüseynəhli N.M. "Bioadsorbsiya üsulu vasitəsilə sənaye tullantı sularının ağır metallardan təmizlənməsi". Energetikanın problemləri, №4, 2014, səh. 37-42.
2. Gashimov A.M., Gasanov M. A., Hosseinahli N. M., Mustafayeva I.I. "Modification of natural ceolite surface by torch electric discharge", Problems energetic, № 1, 2016, p. 57-60.
3. N.M.Hüseynəhli "Güc adsorbent" sistemində adsorbsiya prosesinin riyazi anlayışları, Energetikanın problemləri №2, 2016 s.57-60.
4. A.M.Həşimov, N.M.Hüseynəhli, Ş.M.Əhədzadə Tullantı suların ağır metallardan təmizlənməsi üsulları, AMEA Xəbəri Fizika-texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, 2017, №2 s.139-142.
5. N.M.Hosseinahli, M.A.Hasanov "Chemical-mechanical clear filtration (CMP) of waste water using electro-coagulation methods and semi conductive elements based production", International Journal on Technical and Physical Problems of Engineering. 8-IJTPE-Issue31-Vol9-No2,-Jun 2017-pp.43-48.pdf,Tabriz-Iran.
6. A.M.Gashimov, M.A. Gasanov, N. M. Hosseinahli, F.T.Rzayev "Modification of natural ceolit surface by torch electric discharge" TPE 2009. Bilbao -Spain ,p. 224-227.

7. N. M. Hosseinahli, A. M. Gashimov, M. A. Gasanov, I. G. Zakiyeva “Mathematical calculation of adsorption in a liquid-adsorbent system” ICTPE, Tabriz-Iran, 2010, p. 401-403.
8. N.M. Hosseinahli, A.M. Hashimov, M.A. Hasanov, B.G. Mexdiyev, I.G. Zakiyeva, A.D. Guseynova “Desorption processes in conditions of electrical discharges”, ICTPE, Romania, № 1, 2015,p. 92-94.
9. A. M. Gashimov, K. B. Kurbanov, R. N. Mehdizadeh, M. A. Gasanov, B. Q. Mehdiyev, I. G. Zakiyeva, Í. Í. Mustafayeva, N. M. Hosseinahli “Electrical discharge treatment of zeolites for cleaning wastewater”/ 12-th International conference on Tehnical and Physical Problems of electrical engineering 7-9 september 2016, Bilbao, Spain, ICTPE, № 43, p.218-221.

Новые сорбционные методы очистки производственных сточных вод от тяжелых металлов

Р Е З Ю М Е

В настоящей работе приведены результаты исследований процессов очистки производственных сточных вод от тяжелых металлов с использованием эффективных, новых комплексных методов. Основной целью работы является исследование процессов очистки сточных вод с использованием, разработанных в работе новых сорбционных методов. В качестве адсорбентов использовались мелкопористый силикогель и бентонит, подвергнутый воздействию электрического разряда, а также применены кислоты в сорбционных процессах. В этой связи рассмотрены следующие вопросы:

- активация и модифицирование поверхности адсорбентов различными воздействиями, в частности, с помощью электрического разряда;
- выбор вида электрического разряда;
- разработка эффективного метода адсорбции;
- исследование процесса очистки сточных вод от тяжелых металлов;
- исследование процесса десорбции;
- исследование свойств растворов, используемых в работе;
- оптимизация параметров электрического разряда и выяснение физико-химических механизмов интенсификации сорбционных процессов.

В работе проведены исследования процесса модификации сорбентов воздействием электрического разряда. Представлены результаты по очистке производственных сточных вод с использованием природных цеолитов, подвергнутых воздействию факельного электрического разряда. Установлено, что процесс модификации адсорбентов приводит к существенному повышению их адсорбционной способности. Также представле-

ны результаты биоадсорбционного метода очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов. Показано преимущество предложенного метода для использования в различных отраслях промышленности.

В работе экспериментально установлено, что при электроразрядной обработке адсорбентов происходит процесс внедрения электрических зарядов на поверхность и в объем адсорбентов. Накопившиеся в адсорбенте электрические заряды, по-видимому, образуют дополнительные центры адсорбции и, тем самым, повышают эффективность сорбционных процессов.

Экспериментально установлено, что при высоких температурах (120°C) степень очистки сточных вод от катионов повышается. Выявлено, что процесс адсорбции реализуется поэтапно, вследствие линейной зависимости скорости поглощения катионов адсорбентом. Показано, что катионы C_d° адсорбируются, а катионы N_i и M_n ад- и абсорбируются на поверхности сорбента.

Экспериментально выявлена эффективность использования химических кислот типа HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и CH_3COOH в процессах регенерации адсорбентов.

В работе предложен комплексный метод очистки производственных сточных вод от тяжелых металлов.

**New sorption methods of cleaning industrial
waste water from heavy metals**

SUMMARY

This paper presents the results of research into the processes of industrial wastewater from heavy metals using effective, new integrated methods. The main objective is to study the processes of wastewater treatment using the developed in the new sorption methods. As the adsorbents used in finely porous silicagel, bentonite, and subjected to an electric discharge and acid employed in sorption processes. The following issues are considered in this regard:

- activation and surface modification of adsorbents by various influences, in particular, by an electric discharge;
- choice of the type of electric discharge;
- development of effective adsorption method;
- study of the process of sewage treatment from heavy metals;
- study desorption process;
- investigate the properties of the solutions used in the work;
- optimization of the electrical parameters of the discharge, and the elucidation of physical and chemical processes of intensification of sorption mechanisms.

The paper studied the process of modification of natural zeolite subjected to an electric discharge. The results for the industrial wastewater treatment using natural zeolites exposed torch electrical discharge. It is found that adsorbents modification process leads to a substantial improvement of their absorption capacity. Also, the results of bioadsorbtsionnogo method of treatment of industrial waste water from heavy metals. The advantage of the proposed method for use in various industries.

The experimentally found that when the electric discharge treatment is a process of adsorbents introduction of electric charges on the surface and in the volume of adsorbent. The accumulated electric charges in the adsorbent seems to form additional sites of adsorption and thereby increase the efficiency of the sorption process.

It was established experimentally that at high temperatures (120°C) the degree of purification of waste water from cations increases. It was revealed that the adsorption process is carried out in stages, due to the linear dependence of the absorption rate of the adsorbent cations. It is shown that the cations adsorbed^o Cd and Ni and Mn cations and absorbed on the sorbent surface.

Experimentally found efficiency acid type chemical HCl, HNO₃, H₂SO₄ и CH₃COOH in the adsorbent regeneration process.

In this paper we propose a comprehensive method of treatment of industrial waste water from heavy metals.

Tiraj 100. Format 60x84 ¹/₁₆

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının mətbəəsi
Bakı ş., H.Cavid pr-ti 115

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им.академика М.Ф.НАГИЕВА**

На правах рукописи

ГУСЕЙНАХЛИ НЕСРИН МАГОМЕД кызы

**НОВЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ
ПРОМЫШЛЕННЫХ
СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Специальность: 3303.01-Химическая технология и
инженерия**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по технике

БАКУ – 2017