

СӘТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТІ



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ
ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ. И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ
ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ УНИВЕРСИТЕТІ
ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ
ТЕХНОЛОГИЯЛАР ИНСТИТУТЫ

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ
ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫ КАФЕДРАСЫ



«Қорғауға жіберілді»
БЗХТ кафедра меңгерушісі
Н.М. Жунусбекова

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Ауыр металл иондарын орғано-минералды сорбенттердің көмегімен тазалау»

5B072000 – «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» білім беру бағдарламасы бойынша

Орындаған
Ғылыми жетекшісі

Норма бақылау

Б. Н. Жаппар
М. Ж. Кусаинова
PhD, лектор
Ш. У. Мырзабекова

Алматы 2019

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыстың жалпы көлемі 43 бет; оның құрамында 9 кесте, 17 сурет және 58 әдебиеттер тізімі бар.

Түйін сөздер: пектин, монтмориллионит, сорбент, бентонит, қорғасын, мыс, катион, ауыр металдар.

Жұмыстың мақсаты: сулы ортада пектинмен модифицирленген монтмориллионит арқылы қорғасын (II) және мыс (II) катиондарының сорбциялану процесін зерттеу және сол ортаны тазалау процесінің сорбциялық принципіалдық сызбасын келтіре отырып, сорбция процесінің оңтайлы жағдайларын анықтау.

- *Жұмыстың міндеттері:* ММТ-пектингеге негізделген гибриді бейорганикалық композицияны дайындау үшін қажет болатын ыңғайлы жағдай таңдау. (Қ:С, модификация уақыты, температура);

- Пек/ММТ композитінің сорбциялық қасиеттерін зерттеу. (сорбент құрамын таңдап алу);

- Таган кен орнының монтмориллонитін және мыс пен қорғасынды полисахаридтермен су ерітіндісінен адсорбциялау, өзара әрекеттесу химиясын құрастыру және құрылымының өзгеруіне, морфологиясына және құрылымдық сипаттамаларына әсер етуін өзгерту арқылы зерттеу;

- Пек/ММТ композитінің сорбциялық қасиетіне температура әсерін зерттеу;

- Пек/ММТ композитінің сорбциялық қасиетіне уақыттың әсерін зерттеу.

Пайдаланылған әдістер: сорбция әдісі, ИҚ (инфрақызыл спектроскопия), атомды абсорбционды спектрометрия (ААС).

Қондырғылар: «Spectrum - 80» инфрақызыл спектрофотометр, атомды абсорбционды спектрометр (ААС), зертханалық ПЭ-6500 шейкері.

Сулы ортаны қорғасын және мыстан "Пек/ММТ композиті арқылы тазалаудың ыңғайлы жағдайлары зерттеу нәтижелерінен анықталды: Қ:С=2:100, уақыт - 15 минут, температура - 25°C.

РЕФЕРАТ

Объем дипломной работы составляет 43 страницы; ее состав состоит из 9 рисунков, 17 таблиц и 58 списка литературы.

Ключевые слова: пектин, монтмориллионит, сорбент, бентонит, свинец, медь, катион, тяжелые металлы.

Цель работы: изучение процесса сорбции катионов свинца (II) и меди (II) с помощью монтмориллионита, модифицированного пектином в водной среде и определение оптимальных условий процесса сорбции с приведением сорбционной принципиальной схемы процесса очистки этой среды.

Задачи работы:

- Выбор оптимальных условий, необходимых для изготовления гибридной неорганической композиции, основанной на ММТ-пектине. (Т:Ж, время модификации, температура);
- Исследование сорбционных свойств Пек/ММТ композитора (выбор сорбента);
- Исследование монтмориллионита Таганского месторождения и адсорбции меди и свинца из водного раствора полисахаридами, составление химии взаимодействия и изменение влияния на изменение структуры, морфологию и структурные характеристики;
- Исследование влияния температуры на сорбционные свойства Пек/ММТ композитора;
- Исследование влияния времени на сорбционные свойства Пек/ММТ композитора.

Использованные методы: метод сорбции, ИК (инфракрасная спектроскопия), атомная абсорбционная спектрометрия (ААС).

Установки: инфракрасный спектрофотометр «SpecordM-80», атомный абсорбционный спектрометр (ААС), лабораторный шейкер ПЭ-6500.

Удобные условия очистки водной среды от свинца и меди посредством композитов Пек/ММТ определены по результатам исследования: Т:Ж=2:100, время-15 минут, температура-25°C.

ABSTRACT

The volume of the thesis is 43 pages; its composition consists of 9 figures, 17 tables and 58 references.

*Keywords:*pectin, montmorillonite, sorbent, bentonite, lead, copper, cation, heavy metals.

*The purpose of the work:*study of the process of sorption of lead (II) and copper (II) cations using montmorillonite modified by pectin in an aqueous medium and determination of the optimal conditions of the sorption process with the sorption schematic diagram of the purification process of this medium.

Work tasks:

- Selection of optimal conditions necessary for the manufacture of a hybrid inorganic composition based on MMT-pectin. (S:L, modification time, temperature);

- Study of sorption properties of Pec/MMT composer (sorbent selection);

- Research of montmorillonite of Tagan field and adsorption of copper and lead from aqueous solution by polysaccharides, preparation of chemistry of interaction and change of influence on change of structure, morphology and structural characteristics;

- Investigation of temperature influence on sorption properties of Pec/MMT composer;

- Study of time influence on the sorption properties of Pec/MMT composer;

Methods used: sorption method, IR (infrared spectroscopy), atomic absorption spectrometry (AAS).

*Settings:*infrared spectrophotometer «SpecordM-80», atomic absorption spectrometer (AAS), laboratory shaker PE-6500.

Convenient conditions for cleaning the aqueous medium from lead and copper by means of Pec/MMT composites were determined by the results of the study: S:L=2:100, time - 15 minutes, temperature - 25°C.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	6
1 Әдебиеттік шолу	
1.1 Қазіргі кездегі ауыр металдардың қасиеттері және қолданылу	8
1.2 Полисахаридтердің металл иондарымен өзара әрекеттесуі	10
1.3 Ағынды суларды тазартуға арналған негізгі әдістер	12
1.4 Бентонит саздарының жалпы сипаттамасы және қасиеттері	14
1.5 Монтмориллионит туралы жалпы мағлұмат	17
1.6 Пектин және оның химиялық құрылымы	20
2 Тәжірибелік бөлім	
2.1 Бастапқы материалдар және зерттеу объектілерінің сипаттамасы	23
2.2 Пек/ММТ композитінің талдау үлгілері	24
2.3 Эксперименттерді жүргізу әдістемесі	25
2.4 Қорғасын мен мыстың (II) сорбциялық дәрежесін есептеу	26
3 Нәтижелер мен талдаулар	
3.1 Монтмориллиониттің пектинмен модификациясын зерттеу	27
3.2 "Пек/ММТ" композитіндегі сулы ортада Pb^{2+} және Cu^{2+} катиондарынан сорбциялық тазалау процесін зерттеу	27
3.3 Пек/ММТ композитінің қорғасын (II) және мыс (II) катиондарына қатысты сорбциялық қабілетіне оның мөлшерінің әсер етуі	28
3.4 Пек/ММТ композитінің сорбциялық қасиетіне уақыттың әсерін зерттеу	29
3.5 Пек/ММТ композитіндегі сорбциялану дәрежесіне pH әсері	30
3.6 "Пек/ММТ" композитінің сорбциялық қасиетіне концентрацияның әсерін зерттеу	31
3.7 Температураға байланысты қорғасын және мыс катиондарының "Пек/ММТ" композитімен сорбциялануы	32
3.8 Пек/ММТ композитін физика-химиялық зерттеу	34
3.9 Пектинмен модифицирленген монтмориллионитпен суды тазалаудың принципіалды сызба-нұсқасы	36
3.10 Пек/ММТ композитін алу үрдісінің технологиялық сызба - нұсқасы	37
Қорытынды	39
Пайдаланған әдебиеттер	40

КІРІСПЕ

Жұмыстың өзектілігі

Қазіргі таңда әлемдік ғылым бейорганикалы, органикалық және полимерлі химия саласындағы мамандардың назарын аударатын жаңа орғано-бейорганикалық композиттерді құру өте тез дамып келе жатқан технологиялардың бірі болып табылады. Бейорганикалық химияға арналған орғано-бейорганикалық құрылымдар мен ғылым мен техниканың түрлі салаларында бейорганикалық материалдарды (металдар, оксидтер, сорбенттер және минералдар) пайдалану мүмкіндіктерін кеңейту тарапынан қызығушылық артып отыр.

Сарқынды суларды ауыр металл иондарынан тазарту қазіргі уақытта жалпы мемлекеттік ауқымдағы өзекті мәселе болып табылады. Ауыр металдардың қауіптілігі мен зияндылығы туралы олар қоректену тізбегі арқылы айналмаларға қосылып, тірі организмдерге шоғырланатынын айтады. Ауыр металдардың уытты қасиеттерінің пайда болуы олардың бір мезгілде қатысуымен тән ерекшелігі болып табылады.

Құрамында ауыр металдар (өнеркәсіптік сарқынды сулар) бар сарқынды сулар автомобиль және химия өнеркәсібінде, гальваникалық элементтерді өндіру және металл беттерін өңдеу кезінде, электрондық өнеркәсіпте, баспаханада, былғары фабрикаларда және басқаларда пайда болады. Олар қоршаған ортаға және адамға үлкен қауіп төндіреді.

Сарқынды сулардан ауыр металдарды жою қазіргі таңда өзекті мәселе болып отыр. Нашар тазартылған ағынды сулар табиғи су айдындарына түседі, онда ауыр металдар суда және су түбіндегі шөгінділерде жиналады, осылайша екінші рет ластану көзі болып табылады. Ауыр металдардың қосылыстары су объектісінің көлемі бойынша тез таралады.

Ауыр металдар адам ағзасына азық-түлік пен сумен түседі, ол жерде жинақталады, өйткені ағзадан шығарылмайды және әр түрлі аурулар тудырады. Аздаған мөлшерде темір, мырыш және басқа да металдар өмірлік қажетті, себебі метаболизмнің әр түрлі түрлеріне, зат алмасуына, синтезіне қатысады. Бірақ бұл металдар рұқсат етілген шектен асатын концентрацияларда зиянды болады, сондықтан сарқынды суларды ауыр металдардан тазарту қажет.

Суды ауыр металдардан тазартудың химиялық, электрохимиялық, адсорбциялық, ион алмасу әдістері және т.б. жататын көптеген әдістері бар. Сарқынды суларды тазартудың маңызды міндеті энергия үнемдейтін әдістерді қолдану, сондай-ақ сарқынды сулардан алынған металдарды өндіріске қайта қайтару болып табылады.

Айтылған әдістердің ішінен, экономикалық жағынан тиімділігімен, қарапайымдығымен адсорбция әдісі кеңінен қолданылады. Адсорбциялық тазалаудың тиімділігі- 80-95-ке жетеді және ол адсорбенттер қол жетімді болып келеді.

Жұмыстың мақсаты

Жұмыстың мақсаты сулы ортада пектинмен модифицирленген мотмориллионит арқылы қорғасын (II), мыс (II) катиондарының сорбциялану

процесін зерттеу және әрі қарай сол ортаны тазалау процесінің сорбциялық принципіалдық сызбасын келтіре отырып, сорбция процесінің ыңғайлы жағдайларын анықтау болып табылады.

Жұмыстың міндеттері:

- ММТ-пектингеге негізделген гибриді бейорганикалық композицияны дайындау үшін қажет болатын ыңғайлы жағдай таңдау. (К:С, модификация уақыты, температура);

- Пек/ММТ композитінің сорбциялық қасиеттерін зерттеу. (сорбент құрамын таңдап алу);

- Таған кен орнының монтмориллонитін және мыс пен қорғасынды полисахаридтермен су ерітіндісінен адсорбциялау, өзара әрекеттесу химиясын құрастыру және құрылымының өзгеруіне, морфологиясына және құрылымдық сипаттамаларына әсер етуін өзгерту арқылы зерттеу;

- Пек/ММТ композитінің сорбциялық қасиетіне температура әсерін зерттеу;

- Пек/ММТ композитінің сорбциялық қасиетіне уақыттың әсерін зерттеу.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы

Ағынды сулардан ауыр металл иондарын тазалау үшін жаңа пектин-монтмориллонит (Пек/ММТ) композитінің негізінде орғано-бейорганикалық сорбент алу тәсілі.

Зерттеу жұмысының іс жүзіндегі маңыздылығы

Пектинмен модифицирленген Таған кен орнының монтмориллонитінің сорбциялық қасиеттеріне жүргізілген талдау оны сулы орталарды қорғасын (II), мыс (II) катиондарынан тазарту үшін тиімді, қол жетімді және арзан сорбент ретінде ұсынуға мүмкіндік береді. Сулы орталарды қорғасын (II), мыс (II) катиондарынан тазартудың принципіалдық технологиялық сызбасы ұсынылды.

1 ӘДЕБИЕТТІК ШОЛУ

1.1 Қазіргі кездігі ауыр металдардың қасиеттері және қолданылуы

Қазіргі уақытта қоршаған ортаның ауыр металдармен ластануы экология мен халық денсаулығының басты мәселелерінің бірі болып табылады. Қорғасын, кадмий және мыстың басым ластағыштар қатарына қосылуы олардың жоғары уыттылығымен, адам ағзасында жинақталу қабілеттілігімен, сондай-ақ қоршаған ортада көп көлемде болуымен түсіндіріледі. Биосфераға ауыр металдардың түсуі әртүрлі себептер бойынша жүреді. Олардың бірі өндіріске төмен сұрыпты және баланстан тыс шикізатты, атап айтқанда төмен сапалы фосфориттер мен фосфор өндірісінің қалдықтарын (фосфор шлактары мен шламдар) тарту болып табылады.

Қоршаған ортада ауыр металдардың артуы адам денсаулығына, тірі ресурстар мен экологиялық жүйелерге елеулі қауіп төндіреді. Ауыр металдардың еритін түрлері биологиялық ыдырауға ұшырамайды және әртүрлі ауруларды тудырып, тірі организмдерде жинақталу үрдісі бар. Биосфераға ауыр металдардың түсуі объектілердің металл жабындары, пайдалы қазбаларды өндіру және тері өндірісі сияқты көптеген өнеркәсіп салаларының қалдықтары болып табылатын су ағындарынан келеді. Әскери базалардың болуы олардың айналасындағы топырақтың ластануына алып келеді, бұл жер асты және жер үсті суларының ластану қаупін тудырады. Бұл реттің ластаушы металдары Cd^{2+} , Cr^{2+} , Pb^{2+} және Hg^{2+} және т.б. [1]. Ластаушы металдардың қатты уыттылығына қатысты Cd (II) және Pb (II) Hg (II) - адам мен қоршаған орта үшін аса ықтимал қауіп бар ауыр металдардың "үлкен үштігін" құрайды [2]. Pb^{2+} тұздары биологиялық ыдырауға ұшырамайды, сондай-ақ тірі организмдерде жинақталады, әсіресе балалар үшін репродуктивті, генотоксикалық, канцерогенді, сондай-ақ неврологиялық әсерлері бар анемия сияқты түрлі аурулар мен бұзылулар тудырады [3]. Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} және Hg^{2+} сияқты ауыр металдардың иондары адам денсаулығы мен экологиясына үлкен қауіп төндіреді, өйткені олар ақуыздармен, тірі ағзалардағы нуклеин қышқылдарымен оңай байланысады [4]. Мыс - маңызды алмастырылмайтын элементтердің бірі, бірақ оның өткір дозалары метаболикалық бұзылуларды тудырады. Мыс шаңын немесе мыс қосындыларының буларын жұту дерматит ауруын тудырады. Мыстан созылмалы улану гемолитикалық анемияға, неврологиялық бұзылуларға әкеледі [5]. Мысал үшін 1.1 кестеде олардың адамға әсері көрсетілген.

Ауыр металдар - салыстырмалы молекулалық массасы 40-тан асатын периодтық жүйенің элементтері. Осылайша, "ауыр металдар" және "уытты металдар" терминдері синонимдерге айналды.

Бүгінгі күні улы заттар қатарына кадмий, сынап, қорғасын, сурьма жатады. Қалғандарының басым бөлігінің тірі ағзалардағы қызметін тек "өте жақсы" деп бағалауға болады. Шынында да, ион түріндегі металдар дәрумендер, гормондар құрамына кіреді, ферменттердің белсенділігін реттейді. Ақуыз, көмірсулар және май алмасу үшін Mo , Fe , V , Co , W , B , Mn , Zn қажет екендігі анықталды; ақуыз синтезіне Mg , Fe , Cu , Zn , Mn , Co ; қан

түзуде - Co, Cu, Mn, Ni, Zn; тыныс алуда - Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Co қатысады. «Зиянды заттар жоқ, зиянды концентриялар бар» - деген мәлімдеме әділ болып табылады. Сондықтан, егер мыс, кобальт немесе хром иондарының тірі ағзадағы құрамы қалыпты мөлшерден аспаса, оларды «микроэлементтер» деп, ал олар зауыттық құбырлармен генеалогиялық тұрғыда байланысты болса – «ауыр металдар» деп атауға болады. Ауыр металдар (сынап, қорғасын, кадмий, мырыш, мыс, күшән,) кеңінен таралған және өте улы ластаушы заттардың қатарына жатады. Олар әртүрлі өнеркәсіптік өндірістерде кеңінен қолданылады, сондықтан тазалау шараларына қарамастан, өнеркәсіптік ағынды суларда ауыр металдардың қосылыстары өте жоғары. Бұл қосылыстардың үлкен массасы мұхитқа атмосфера арқылы түседі. Теңіз биоценоздары үшін сынап, қорғасын және кадмий өте қауіпті. Сынап мұхитқа материк ағынымен және атмосфера арқылы тасымалданады [6].

Кесте 1.1 - Кейбір ауыр металдардың адам денсаулығына әсер етуінің салдары

Элементтер	Элементтердің әсер ету салдары	Дереккөздер
Қорғасын (Pb)	Сүйек тіндерінің бұзылуы, қандағы протеин синтезінің кідіруі, жүйке жүйесі мен бүйректің бұзылуы	Ластанған топырақ, жер үсті және жер асты сулары
Кадмий (Cd)	Бауыр циррозы, бүйрек қызметінің бұзылуы, протеинурия	Ластанған топырақ
Мыс(Cu)	Тіндердегі органикалық өзгерістер, сүйек тінінің ыдырауы, гепатит	Ластанған топырақ, жер үсті және жер асты сулары

Ағынды су құрамындағы адам ағзасына зиянды, кері әсерін тигізетін ауыр металдарды тазарту үшін зерттеулер барысында көптеген әдістер қарастырылған. Су құрамын ауыр металдардан тазарту мәселелерін зерттеу барысында тиімді әдісті таңдап алу маңызды болып келеді. Сол себепті ағын суларды уытты заттардан тазарту кезінде көптеген технологиялық әдістер қолданылып келеді. Олар: сұйықтық экстракция әдісі, ионалмасу әдісі, сұйық мембрана әдісі және сорбенттерге негізделген адсорбциялық әдістер. Осы аталған әдістердің ішіндегі ең тиімді әрі қарапайымы - адсорбциялық әдіс. Адсорбциялық тазалаудың тиімділігі экономикалық аз шығын жұмсалуда, 80-95% таза өнім алуға болатындығында және адсорбенттердің қолжетімділігінде [7].

Қазіргі қоғамда суды тазалауға арналған негізгі заттар табиғи сазды минералдар [8]. Ағынды суларды таартудың тиімді тәсілі табиғи және модифицирленген сорбенттер көмегімен тазарту. Табиғи сорбенттер жасанды сорбенттерге қарағанда 10 ес арзан болғандықтан өте тиімді. Саз, цеолит, шымтезек сияқты табиғи минералдар ауыр металдарға қатысты сорбциялық қабілетті жоғарылатады. Минералдар суды тазарту үшін көптеп қолданылғанымен, кейбіреуі сорбциялық материалға байланысты талаптарды толық орындамайды, сол үшін оны ары қарай модификациялау арқылы жаңа сорбент ойлап табылады [9].

1.2 Полисахаридтердің металл иондарымен өзара әрекеттесуі

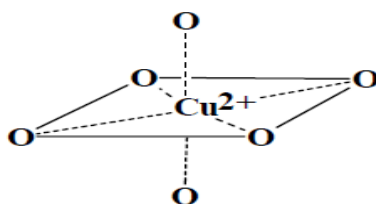
Соңғы уақытта полисахаридтердің металл иондарымен комплекс түзу үрдістерін зерттеуге арналған жұмыстар саны айтарлықтай артуда. Бұл, бірінші кезекте, полисахарид-металл кешендері мен олардың негізіндегі композиттердің практикада кеңінен қолданылуымен байланысты. Сонымен қатар, полисахаридті кешендердің дәрі-дәрмектер, мембраналар, қоюландырғыштар, катализаторлар және т.б. ретінде қолданылуы туралы мәліметтер бар [10]. Бұдан басқа, металдармен полисахаридтердің кешенді түзілу реакциясы ағынды сулардағы металдарды анықтау, ағынды суларды тазарту және улы металдар мен радионуклидтерді адам ағзасынан шығару кезінде пайдаланылады [11-12].

Берілген тақырып бойынша атқарылатын жұмыстардың едәуір бөлігі өтпелі және ауыр металдардың иондарына қатысты полисахаридтердің сорбциялық қасиеттерін зерттеумен ғана шектеледі. Мәселен, жұмыста [13] 50 гепариннің металл иондарына қатысты сорбциялық қабілеті келесі қатарда азаятындығы көрсетілген: $Mn^{2+} > Cu^{2+} > Ca^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Na^{+} > Mg^{2+} > Fe^{3+} > Ni^{2+} > Al^{3+} > Sr^{2+}$.

J.R. Rodrigues және R. Lagoa Cu-альгинат жүйесінің гель түзу үрдісіндегі мыс иондарының байланыстырылуын зерттеді. Гель түзілу кезіндегі мыстың байланыстырылуы гель-құрамдас ерітіндідегі еркін және байланысқан иондар арасында Лангмюр тепе - теңдігі орнамай тұрып өтеді. Жұмыс авторлары [14] Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Pb^{2+} иондарына қатысты карбоксиметилцеллюлоза негізіндегі сорбенттің сорбциялық қасиеттерін зерттеді. Ерітіндіден металл иондарын максималды алу рН=5-6-дан жоғары болғанда байқалады, ал рН=1,5 кезінде иондар іс жүзінде толық десорбцияланады. Сорбциялық үрдістерде зерттелетін ең маңызды полисахаридтердің бірі хитозан болып табылады. Мәселен, жұмыстарда [15-16] Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} және Cr^{3+} иондарының хитозанмен сорбциясы рН = 5 кезінде максимал мәнге ие болатындығы көрсетілген. Хитозан құрылымына хелат түзуші функционалдық орынбасушыларды енгізу арқылы жұмыс авторлары [17-18] полисахарид макромолекулаларының модификациясын жүргізді. Зерттеу мәліметтері көрсеткендей, алынған сорбенттерді ағынды суларды ауыр металл иондарынан тазарту үшін қолдануға болады.

Сорбциялық қасиеттерден бөлек, металл иондарының полисахаридтермен өзара әрекеттесу механизмдері қарастырылған жұмыстар едәуір аз. Е. В. Румянцева және т.б. ИК-спектроскопияның көмегімен мыс сульфатының ерітіндісінен Cu^{2+} сорбция кинетикасын хитозанмен зерттеді. Осылайша, хитозанның ИК-спектрлерінде адсорбцияланған мыс құрамының ұлғаюына қарай, сульфо- (617 см^{-1} и 1106 см^{-1}) және иондалған аминотоптардың (1533 см^{-1}) жұтылу жолақтарының пайда болуы мен қарқындылығының артуы байқалды [19].

Кешен түзілу үрдісі лигандтардың биологиялық белсенділігін арттырып және уыттылығын төмендетуіне, ал полисахаридтердің бірқатар емдік қасиеттерге ие болуына байланысты, металл иондары бар полисахаридтердің кешен түзілуін зерттеу, сонымен қатар жаңа тиімді дәрілік препараттарды жасау жолдарын іздеу мақсатында ғалымдардың назарын аударады [20, с. 72]. Миронов В. Ф. және т. б. екі валентті металл иондары бар пектиннің суда еритін кешендері биологиялық белсенділікке ие екендігін көрсетті (қан түзілу процесін жақсартады, иммуномодуляциялаушы қасиеттерге ие) [21-22]. Бұдан басқа, жұмыста мыс (II) ионы бар пектин кешені ИК - және ЭПР - спектроскопия әдістерімен сипатталған. Осылайша, мыс пектаты кешенінің ИҚ спектрінде карбоксил тобы арқылы мыстың пектинмен өзара әрекеттесуін көрсететін, 1617 см^{-1} аймақта карбоксианионды сіңіру жолақтары бар. ЭПР-спектроскопия әдісімен Cu^{2+} ($g_{\parallel} = 2,35$, $g_{\perp} = 2,05$, $\langle g \rangle = 2,15$, $A_{\parallel} = 127\text{ э}$) пектаты кешенінің g -факторларының шамасы бойынша металдың бірінші координациялық өрісінде тетрагональды бұрмаланған октаэдрдің құрылымы бар екені анықталды. Сонымен қатар, тетрагональды бұрмаланған октаэдр экваторлық жазықтықтағы карбоксил топтарының және октаэдрдің төртінші ретті осі бойындағы үйлестірілген судың болуымен шартталған, тетрагональді ось бойымен орналасқан ұзындыққа ие болып табылады (1.1 – сурет).



Сурет 1.1 – Пектин кешеніндегі мыс ионының бірінші координациялық саласының құрылысы.

Металл иондарының полисахаридтермен өзара әрекеттесуінің химизмін зерттеумен қатар түзілетін комплекстердің координациялық параметрлерін зерттеуге арналған жұмыстар да жетерлік. Сонымен, Б. З. Медеубаева және т.б. молярлық қатынастар әдісімен инулиннің Cu^{2+} иондарымен комплекс түзілу процесін зерттеді. Мыс иондарының 1:1 қатынасында инулинмен әрекеттесетіні анықталды. Клотц әдісі бойынша түзілетін комплекстің тұрақтылық константасы есептелді ($\lg K = 4,27 \pm 0,032$) [23].

Жұмыс авторлары [24] пектиндердің темір (III) ацетатымен өзара әрекеттесуін зерттеу үшін титрантты (0,01 М темір (III) ацетаты ерітіндісі) біртіндеп қосу кезіндегі тоқ өткізгіштігінің өзгеруіне негізделген кондуктометриялық әдісті қолданды. Fe (III) ацетатымен пектиндерді кондуктометриялық титрлеу деректері негізінде алынған полимер:металл қатынастары теориялық мәннен аз болды (3:1) және алма үшін де, цитрустық пектин үшін де орташа мәні 2,7:1 құрады (1.2 - кесте). Авторлардың пікірінше, темір иондарының пектиннің карбоксил топтарымен толық валентті қанығуы -COOH-топтарының бір-бірінен кеңістіктіктегі алшақтығынан және макромолекула тізбектерінің шектеулі қозғалысының нәтижесінде жүзеге аспайды.

Кесте 1.2 – Пектиндердің Fe (III) ацетатымен кондуктометриялық титрленуінің нәтижесінде алынған -COOH:Fe (III) қатынасы

Пектин	$C_{\text{п}}$ моль/л (- COOH бойынша)	$V_{\text{п}}$, мл	$C_{\text{Fe}^{3+}}$, моль/л	$V_{\text{Fe}^{3+}}$, мл	-COOH:FeIII,
Алма	$0,9 \cdot 10^{-3}$	50	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$1,60 \pm 0,02$	2,65:1
Цитрус	$2,44 \cdot 10^{-3}$	50	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \pm 0,02$	2,71:1

1.3 Ағынды суларды тазартуға арналған негізгі әдістер

Суды ауыр металдардан тазартудың химиялық, электрохимиялық, адсорбциялық, ион алмасу әдістері және т.б. жататын көптеген әдістері бар. Осы әдістердің ішіндегі ең тиімді, энергия, шығын аз жұмсалатыны ол - сорбциялық әдіс.

Сорбциялық әдіс - ағынды суларды тазартудың сорбциялық әдістері жоғары тиімділігімен қатар экологиялық таза әдістерге жатады. Ағынды суларды толық тазалауға арналған материалды таңдаудағы негізгі критерий оның сорбциялық сапаса, кеуекті құрылымы мен үнемділігі болып табылады. Ағынды суларды ауыр металл иондарынан тазарту кезінде көміртекті сорбенттер, кремнезем, торф және оны қайта өңдеу өнімдері, күлдер, құрамында техногендік қалдықтар бар карбонат [25] және т. б. белгілі.

Белсендірілген көмірдің әртүрлі маркалары түрлі сіңіргіш қасиеттер көрсете отырып, ауыр металл иондарын сорбциялайды. Сорбция тиімділігін анықтайтын негізгі фактор рН шамасы болып табылады. Сорбцияның максимумы рН=4 кезінде жетеді, яғни процесс гидролиз өнімдерінің пайда болуына дейін өтеді [26]. Нитрогумин қышқылына бай түйіршіктелген белсенді көмір ауыр металдардың иондарына қатысты жоғары сіңіру қабілетіне ие [27]. Ағынды суларды ауыр металл иондарынан 10 мг/л дейінгі бастапқы концентрацияларда толық тазалау кезінде крахмал ксантогенаттары өте перспективалық реагенттер болып табылады [28].

Ерітінділерден ауыр металл иондарын сорбциялау қабілеттілігіне ие заттарға: қатты органикалық қалдықтар, атап айтқанда құрақтан жасалған

кант өндірісінің қалдықтарын өртеу кезінде алынған көмірлер, сондай-ақ гидролиздік лигниннің қалдықтары жатады [29]. Ағынды суларды қорғасын (II) иондарынан тазартудың жоғары тиімділігіне модифицирленген базальтты сорбенттерді пайдалану арқылы қол жеткізуге болады [30]. Сорбциялық әдістер сорбенттерді бірнеше рет пайдаланған жағдайда ғана экономикалық тиімді болып табылады. Сорбенттерді регенерациялаудан кейін қосымша залалсыздандыруды және кәдеге жаратуды қажет ететін жоғары уыттылыққа және шоғырлыққа ие элюаттардың көп мөлшері пайда болады. Сонымен қатар, өңделген сорбциялық материалды кәдеге жарату жөнінен де мәселелер туындайды. Сондықтан, табиғи және синтетикалық материалдарды пайдалана отырып, иондық алмасуға негізделген тазалау әдістеріне де көп көңіл бөледі, өйткені, олар ағынды сулардан ауыр металл иондарын бөліп қана емес, сонымен қатар ағынды суларды айналмалы сумен жабдықтауда және қайта пайдалануға мүмкіндік береді [31].

Органикалық емес синтетикалық иониттерге силикагельдер, пермутиттер, қиын еритін оксидтер және кейбір металдардың гидроксидтері (алюминий, хром, цирконий және т.б.) жатады. Катион алмасу қасиеттері, мысалы, силикагель, гидроксильді топтардың сутегі иондарының сілтілі ортада пайда болатын металдар катиондарына алмасуымен байланысты. Құрамында алюминий және кремний бар қосылыстардың қорытпасынан алынатын пермутиттер де катион алмасу қасиеттеріне ие [32]. Органикалық табиғи иониттер – топырақ пен көмірдің гуминді қышқылдары. Олар әлсіз қышқыл қасиеттерін көрсетеді. Қышқылдық қасиеттер мен алмасу сыйымдылығын күшейту үшін көмірді ұсақтап, олеумның артығымен сульфациялайды. Сульфокөмір – құрамында күшті және әлсіз қышқыл топтары бар арзан полиэлектролит болып табылады. Мұндай иониттердің кемшіліктеріне олардың химиялық аз төзімділігі мен дәндерінің механикалық беріктігін, сондай-ақ әсіресе, бейтарап орталардағы шағын алмасу сыйымдылығын жатқызған жөн [33].

Органикалық жасанды иониттерге беткі қабаты дамыған, ағынды суларды ауыр металл иондарынан тазарту үшін тәжірибелік маңызы зор ионалмастырылғыш шайырлар жатады. Синтетикалық ион алмасу шайырлары жоғары молекулалық қосылыстар болып табылады, олардың көмірсутегі радикалдары оған бекітілген ион алмасу функционалдық топтары бар кеңістікті торды құрайды [34]. Диссоциация дәрежесіне байланысты катион алмасу шайырлары - күшті және әлсіз қышқылды, ал анион алмасу шайырлары - күшті және әлсіз негізді болып келеді. Күшті қышқылдыға құрамында сульфотоптар (SO_3H) немесе фосфорқышқыл топтары [$\text{PO}(\text{OH})_2$] бар катиониттер жатады. Әлсіз қышқылдыға – карбоксильді (COOH) және фенолды ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) топтар жатады. Күшті негізді иониттер құрамында төртбұрышты аммонийлік негіздер (R_3NOH), аз негізді әр түрлі алмастыру дәрежесіндегі аминотоптар ($-\text{NH}_2 = \text{NH} \equiv \text{N}$) бар [35].

Өнеркәсіптік ағынды суларды тазарту үшін бірқатар әдістер қарастырылған су объектілеріне антропогендік жүктемені төмендетуге мүмкіндік беретін флотация, гиперфльтрация, кері осмос және басқалар сияқты технологияларды қолдану. Технологиялық үдерістердегі қорытынды

кезең, әдетте, сорбциялық материалдарды қолдана отырып, ағындарды жете тазалау болып табылады. Сондықтан сарқынды суларды осы элементтер мен органикалық қосылыстардан кешенді тазарту мәселесі өзекті болып табылады және жаңа сорбенттерді әзірлеу үлкен ғылыми және практикалық маңызға ие. Суды тазартудың сорбциялық әдістері сумен жабдықтау және су бұру жүйелері үшін неғұрлым перспективалы және ресурс үнемдеуші болып табылады. Пайдаланылатын сорбенттер қолдануға оңай және жоғары технологиялық сипаттамаларға ие болуы тиіс. Әртүрлі өнеркәсіптік кәсіпорындардың су бұру жүйелерінде қолданылуы мүмкін жаңа жасанды және табиғи сорбенттердің сипаттамасы жеке-жеке зерттелген. Бұл бағытты одан әрі дамыту жоғары технологиялық және сорбциялық қасиеттері бар сорбенттердің жаңа нұсқаларын іздестіру болып табылады, олар жоғары концентрациялы өнеркәсіптік ағынды суларды тазарту үшін қолданылуы мүмкін [36].

1.4 Бентонит саздарының жалпы сипаттамасы және қасиеттері

Бентониттер – жоғары дисперсиялық қасиеті бар, және сәйкесінше үлкен үлесті қабатқа ие минералды түзілімдер (алюмосиликаттар). Бентониттердің кристаллохимиялық құрылымының ерекшеліктері олардың бетінде минералдардың физика-химиялық қасиеттеріне қатты әсер ететін ион алмасу катиондарының болуы себепші болады.

Бентонит негізінен монтмориллонит, бейделлит, нонтронит және басқа да аз таралған минералдар сияқты смектиттерден тұрады. Әртүрлі бентонит саздарында олардың құрамы өзгеруі мүмкін. Алайда, көп жағдайда бентонитті саз негізінен монтмориллониттен тұрады (60% - дан 70% - ға дейін), сондықтан оларды жиі монтмориллонитті саз деп те атайды. Смектиттердің кристаллдық торы қабатты құрылымға ие болып табылады. Қарапайым ұяшығына 3 қабат кіреді. Ұяшықтың шеткі жоғарғы және төменгі қабаттары 18 Al , SiO_4 тетраэдрінен тұрады және тетраэдрикалық деп аталады. Олардың арасында Al және Fe октаэдрлерінен тұратын – октаэдрикалық қабат орналасқан. Үш қабатты ұяшықта үш валентті элементтердің (Al , Fe) октаэдрикалық қабатта екі валентті элементтерге (Mg , Fe) немесе тетраэдрикалық қабатта үш валентті Al төрт валентті Si ауыстырылуымен байланысты теріс заряд болады. Теріс зарядтың бір уақытта октаэдрикалық және тетраэдрикалық қабаттарда ауыстыру реакцияларымен байланысты болған кездер де болуы мүмкін. Ұяшықтың беткі қабатында оң зарядталған бір-, екі- немесе үшвалентті катиондар орналасады. Оларға, негізінен, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} және Fe^{3+} жатады. Осы катиондардың айналасында сумен өзара әрекеттесу нәтижесінде гидратты қабықтар түзілуі мүмкін, бұл уақытта ұяшықтар агрегаты ісінеді. Әртүрлі катиондар үшін гидратты қабықтың көлемі әртүрлі болып келеді. Аса гидраттаушы қабілетке ие болып сілтілі металл иондары келеді, бірінші кезекте Na^+ , аз гидраттаушы қабілетке сілтілік – жер металл иондары жатады: Ca^{2+} , Mg^{2+} [37].

Монтмориллонитті саздар вулкандық күлдің ыдырауы және гидротермиялық үдерістер кезінде теңіз лагундарындағы атқылған жыныстардың желденуі нәтижесінде түзіледі және негізінен сілтілі ортада қалыптасады, бұл олардың химиялық белсенділігін едәуір арттырады.

Химиялық құрамы бойынша әртүрлі кен орындарының табиғи бентонитті саздары бір-бірінен едәуір ерекшеленеді. Бұл олардың түзілуі құрамындағы жыныстардың әртүрлі сипатымен ғана емес, сонымен қатар бентониттердегі гипс, кальцит, магнетит, биотит, кремнезем минералдары, сондай-ақ суда еритін сілтілі және сілтілі жер металдарының тұздары сияқты бөгде қоспалардың болуымен түсіндіріледі.

Бентонитті саздың екі басты түрі бар – сілтілі және сілтілі жер. Бентонит қандай топқа жататыны оның құрамында сілтілі және сілтілі жер металдарының, негізінен натрий мен кальций алмасу катиондарының болуымен анықталады. Сілтіге бентониттер олардың алмасу комплексінде 60% натрий бар минерал жатады, ал сілтілі – жер бентониттерінде – сәйкесінше кальций.

Бентонитті саздар металды емес маңызды пайдалы қазбалар болып табылады, олар өнеркәсіпте, негізінен негізгі шикізатқа қосымша материал ретінде кеңінен қолданылады.

Казань мемлекеттік техникалық университетінің және кенсіз пайдалы қазбалар геологиясы ғалымдары бентониттер түріндегі қабатты силикаттарына силоксан каучукты резиналардың термотөзімділігінің әсеріне зерттеу жүргізді. Зерттеулерде бентониттердің алуан түрлері қолданылды: монтмориллониттің әртүрлі құрамы бар табиғи ұсақталған, сондай-ақ химиялық модификацияланған. Табиғи бентониттер Даш-салахлы (Әзірбайжан), Сарин (Орынбор облысы) және Березовский (Татарстан) кен орындарынан алынды. Резеңке қоспаға бентонит пен оның модификациялары қосылды, сонымен қатар, содамен, АБ катаминмен немесе СКТН өнімімен өңделген, бентонитсіз бақылау үлгілері жасалды. Нәтижеден монтмориллонит құрамының ұлғаюымен табиғи бентониттермен композициялардың беріктігінің пропорционалды түрде өсуін, сондай-ақ термиялық қартаюға төзімділігінің артуын көруге болады [38].

Бентониттерді қолданудың кең таралған салаларының бірі-құрылыс аясы болып табылады.

Бентониттер пайдалы қазбаларды өндіру кезінде қолданылатын бұрғылау ерітіндісі ретінде кеңінен қолданылды. Сібір федералдық университетінің ғалымдары Таган кен орнының бентониті негізінде құрамында қатты фазасы төмен бұрғылау ерітінділерін қолданудың қасиеттері мен мүмкіндіктерін зерттеді. Кен орнынан алынған бентонит сазының үлгілері ауада кептіріліп, көзге көрінбейтін қоспалардан және қосымша заттардан босатылып, одан әрі тазаланды. Саздың су суспензиясын (тазартылған су) дайындады, механикалық араластырғыштың көмегімен араластырып, 24 сағатқа қалдырды және сифонмен ең жоғары дисперсті фракцияны декантациялады. Тексеру көрсеткендей, жоғарыда аталған операциялар монтмориллониттің таза үлгілерін алу үшін жеткілікті болып табылады. Ұсынылған балшық үлгілерінің сапасын жақсарту үшін

кальцийленген содамен және полимерлермен өңдеуді қамтитын химиялық модификациялау әдістері қолданылды. Зертханалық сынақтар соданың суспензияға қосылуы қатты фазасы төмен (2,5% - дан 3,5% - ға дейін) агрегативті және кинетикалық тұрақты коллоидты жүйелерді алуға мүмкіндік беретіндігін көрсетті, ал полимерді (ксантанды) енгізу ерітінділердің тұтқырлығын және көтеру қабілетін арттырады. Зерттеу нәтижесінен Таган кен орнының бентонитті сазынан дайындалған сазды суспензияларды кальцийленген содамен өңдегенде және ксантанды типті биополимерлермен тұрақтандырғанда күрделі тау-геологиялық жағдайларда пайдалануға мүмкіндіктері белгілі болды. Таган кен орнының сазы негізінде бұрғылау ерітінділерін қолдану кез келген тау-кен-геологиялық жағдайларда бұрғылаудың осы тәсілін қолдану саласын кеңейтуге мүмкіндік береді [39].

Бентониттер медицинада, соның ішінде ауруларды емдеу мен алдын алуда жиі қолданылады.

Қырым Мемлекеттік Медицина университетінің ғалымдары "Бента" (бентонит) табиғи адсорбентін ауыр металл иондарымен созылмалы уланудың алдын алу және емдеуде пайдалану мүмкіндігіне зерттеу жүргізді. "Вторчермет" кәсіпорнының қызметкерлеріне клиникалық және зертханалық тексеру жүргізілді, нәтижесінде бентонитті курстық қабылдағаннан кейін 1 және 2 топтағы жұмысшылар организмінде мыстың, қорғасынның, мырыштың мөлшері азайғаны және көңіл-күйінің жақсарғаны анықталды [40].

Мал шаруашылығы сияқты ауыл шаруашылығы саласында бентониттер жануарларды қоректендіруге арналған жемшөп қоспалары ретінде қолданылады. Кубан мемлекеттік аграрлық университетінің ғалымдары күріш ұны мен бентонит негізінде азықтық қоспаны қолдануға зерттеу жүргізді. Ауыл шаруашылығы жануарлары үшін жемдік қоспаларды алу мақсатында бентонит саздарының химиялық құрамы және күріш ұнтағының өнеркәсіптік қайта өңдеу қалдықтары зерттелді [41].

Мал шаруашылығы саласынан басқа, бентониттер өсімдік шаруашылығында қолданылады, онда олар тыңайтқыш ретінде пайдаланылады.

1.5 Монтмориллионит туралы жалпы мағлұмат

Монтмориллонит - қабатты силикаттардың ішкі сыныбына жататын сазды минерал, бентониттің негізгі компоненті. Бұл минералдың құрылысы арқасында күшті ісіну қабілеті бар және айқын сорбциялық қасиеттері бар [42].

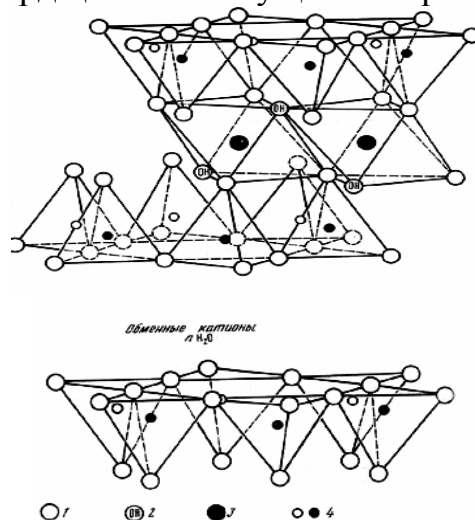
Монтмориллионит - силикаттар класының минералына жатады. Монтмориллиониттің химиялық формуласы мынадай: $(Al_2Mg_3)[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$. Минералдың құрылымы үш қабатты пакеттен (текшеден) тұрады. Оның екі қабаты кремний-оттекті тетраэдрден құралған, олардың арасындағы алюминий катиондарынан тұратын үшінші октаэдрлі қабаты кристалдың тұрақтылығын қамтамасыз етеді. Пакет (текше) араларын

су молекулалары Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , т.б. алмасу катиондары толтырады. Алюминийдің Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ca^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Li^+ , т.б. катиондарымен алмасуынан монтмориллиониттің нонтронит, керолит, хризоколла, бейделлит, сапонит т.б. көптеген түрлері түзіледі [43]. Монтмориллионит жасырын кристалды, топырақ тәрізді, тығыз массалы агрегаттар құрайды және ұсақ қабыршақтар түрінде кездеседі. Магмалық жыныстардың, олардың туфтарының, кальцийлі, темірлі шөгінді жыныстардың жер бетінде, құрғақ климат жағдайында, сілтілік ортада үгілуінен, сазды жыныстардың шайылып екінші жерге тұнуынан пайда болады. Моос шкаласы бойынша қаттылығы 1-2,5; тығыздығы $1,8 \text{ г/см}^3$. Кавказ таулары, Қырым түбегі, Түркіменстан, АҚШ, Жапония, Франция, т.б елдерде монтмориллиониттің бірнеше кендері бар. Мол тұтас жер тәрідес агрегаттар құрайды. Түсі ақ сұрлау және көкшіл реңкті, қзғылт-қызыл, кей кездері жасыл болып келеді. Жылтырлығы күңгірт, ал қаттылығы 1,0-1,5-ке тең болады. Дымқыл кезде "сазды" иісі бар. Бентиониттік саздардың құрамына кіреді. Ол суды өзіне сіңіріп алу арқылы көлемін 10 есе арттырады. Тура диагностикалау тек рентгенометрлік және термиялық талдаулармен жүргізілед. Монтмориллиониттің саздардың құрамында бар екендігін анықтау оның көлемінің өсуімен және майлы қасиеті болуымен анықталады. Бірақ нақты диагностикалау оптикалық қасиеттері арқылы, рентгенометриялық және химиялық зерттеу арқылы болады. Монтмориллионит мұнай өндірістерінде, мұнайды басқа қоспалардан тазарту үшін, мата шығару өндірісінде майдан тазалау кезінде, толтырғыш ретінде резеңке өндірісінде, сабын және косметика (опа, бет бояуы, ерін помадасы, тіс ұнтағы және сықпасы) шығаруға, медицинада (сметка, таблеткалар) пайдаланылады [43].

Сазды жыныстарының ерекше қасиеттері көп жағдайда саз минералдарының кристаллохимиялық ерекшеліктерімен және олардың жоғары дисперсиялығымен, яғни бөлшектердің өте аз мөлшерімен анықталады. Ерекше кристаллохимиялық құрылымның ең типтік мысалы монтмориллонит және аралас қабатты балшықты минералдар бола алады, олар жылжымалы кристалды торға ие (1 сурет) [44]. Бұл минералдарды гидраттау кезінде су молекулалары кристалл тордың Элементарлық қабаттары арасындағы аралыққа кіруі және оларды айтарлықтай жылжытуы мүмкін. Сазды минералдар ионды алмасуға, яғни кейбір иондарды үстіңгі бетінде және бөлшектердің кристалдық торында иондарға ауыстыруға жоғары қабілетті. Сазды минералдардың белгіленген ерекшеліктері олардың жоғары дисперсиялығымен, сондықтан өте дамыған беттерімен бірге өте үлкен сорбциялық қабілеттілікке - ерітінділерден түрлі заттар мен химиялық элементтерді белсенді сіңіру қабілетіне себепші болады. Сондай-ақ, балшықты минералдардың бөлшектері суда болғанда гидратталатыны маңызды. Бұл ретте бөлшектердің беті әдетте теріс зарядталады және олардың айналасында гидратталған қарсы иондар тартылады. Басқаша айтқанда, сазды бөлшектер айналасындағы сумен өзара әрекеттескен кезде балшық жыныстарының қасиеттеріне үлкен әсер ететін судың жұқа пленкалары пайда болады.

Балшық сорбенттер құрамында айтарлықтай гидрофильділігі бар монтмориллонит, бейлотик, гидромика, хлорит, каолит минералдары бар.

Монтмориллонит минералдарының құрылымы өте жақсы зерттелген және [45] әдебиетте сипатталған. Монтмориллониттің теориялық формуласы келесідей болады: $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ және 67,7% SiO_2 дейін, 28,3% Al_2O_3 дейін және 28,3% H_2O дейін болуы мүмкін. Бірақ монтмориллониттің нақты құрамы кремний торында алюминий және фосфор, магний, темір, мырыш, қорғасын, хром және т. б. алмастыру салдарынан теориялық жағынан ерекшеленеді. Бентониттердегі ең көп таралған айырбастау катионы Ca^{2+} , дегенмен, Na^+ , K^+ , H^+ алмасу катиондары ретінде жүретін бентониттер де белгілі. Монтмориллонитті кластерлерді наноматериалдарға жатқызуға болады, себебі олардың ұзындығы 14 Å (ангстра) құрайды. Су ортасында гидратация кезінде бентониттердің коллоидты бөлшектерінің жоғары дамыған беті бірнеше микрондан ондық ангстраға дейін ауытқитын шағын диаметрмен қамтамасыз етіледі. Осы дисперсияға байланысты минералдың маңызы зор алмасу қуаты - 100 мг · экв / 100 г құрғақ минералды және көп [45, 46]. Құрамында монтмориллонит (90-97%) бар дәстүрлі бентонитті балшық тазартылған суға мөлшерлейді, араластырады және тұндыру үшін тұндырғыштарға жібереді. Осыдан кейін тазартылған суды сүзгілерде тазалайды. Мұндай технологияның болуы, ең алдымен, бентонитті саздың зор гидрофильділігімен түсіндіріледі, осыған байланысты олар ұзақ уақыт тұндыруды талап ететін өте тұрақты коллоидтарды құрайды. Бұл процесс, әрине, суды Тұндырғышта қышқылдай отырып, тездетуге болады, бірақ бұл тиімсіз және бентониттердің ион алмасу қасиеттерін нашарлатады.



Сурет 1.2 - Эндел Гофман бойынша монтмориллонит кластерінің құрылымы және т. б.: 1-оттегі; 2-гидроксил; 3 - алюминий, темір, магний; 4-кремний, кейде алюминий.

Таган кен орнының монтмориллониттері таза сілтілі жер түрлерінен монтмориллониттерге дейін аяқталмаған өтпелі қатарды құрайтынын көрсетеді, онда натрий алмасу катионы кальций мен магний катиондарынан басым, ал сомасы бойынша кем болып келеді. Натрий алмасу комплексінің кальцийлі және магний компоненттерінен бөлек басым болуы

бентониттердің белсенділігін арттырады және олардан Таган кен орнының сілтілі бентониттерінде бұрғылау ерітіндісінің шығуын арттырады. Сонымен қатар, кальций катиондарының сомасы магний катиондарының сомасынан асып түседі, бұл олардың қасиеттеріне оң әсер етеді. Табиғи Таган монтмориллонит бөлшектерінің морфологиясын жоғары шешімді шағылыстыратын электрондық микроскопия әдісімен зерттеу монтмориллониттің натрийлік пішіні сирек кездесетін ұзын қырлы бөренелі науа тәрізді пішінді екенін көрсетті. Науалардың өлшемі көлденеңінен 50-150 нм, ұзындығы 700-1000 нм болады [47]. Сазды бөлшектерінің мұндай пішіні монтмориллониттердің октаэдрикалық қабатының құрылысымен және олардың катиондарының өте үлкен (0,65-0,67) Å болуымен түсіндіріледі. Нәтижесінде монтмориллонитті минералдар осы иондармен бағытталған кернеумен елеулі түрде алмастырыла отырып, бөлшектердің ұзартылған жоңқа тәрізді немесе инелі түрінде пайда болады [48]. Д.Д. Котельников өз жұмысында [49] "ұзын-қабыршақты" монтмориллониттің теріс зарядталған қабатты монтмориллониттен жоғары сипатталатынын көрсетті. Монтмориллонит пен вермикулитте 80% – ға жуық алмасу катиондары базальды беттің бетінде орналасқан, ал қалған бөлігі шеттерінде орналасқан. Монтмориллонит үшін алмасу реакцияларының жылдамдығы каолинитке қарағанда баяу, себебі сазды бөлшектердің қабаттары арасында судың өтуі үшін белгілі бір уақыт қажет (Р. Гримнің мәліметтері бойынша, бірнеше сағат қажет). Хаузер мен Рид монтмориллониттің катиондық алмасу сыйымдылығы бөлшектердің мөлшеріне байланысты емес екенін көрсетті. Бірақ кейбір монтмориллониттерде алмасатын катионның табиғатына, бөлшектер мөлшеріне байланысты жазықтықтың бетінің қолжетімділігі бөлшектер мөлшерінің азаюымен артып отырады. Мысалы, Келли мен Дженни сазды, сондай-ақ сазды емес минералдарды ысу арқылы катионды алмасу сыйымдылығын арттыруға болады деп сенеді. Ұсақталған материалдың рентгенометриялық зерттеуі дифференциалды сақиналарды кеңейтіп, диффузды түрге ұшыратып, ұзақ жуғаннан кейін толығымен жоғалтады, яғни құрылымын біртіндеп жояды [48].

1.6 Пектин және оның химиялық құрамы

Пектин - полимерлі тізбек α -1,4-гликозидті байланыстармен біріктірілген d-галактурон қышқылының ішінара этерифицирленген қалдықтарынан тұратын табиғи полисахарид.

Өсімдік текті нысандарды белсенді зерттеген Луи Никола Воклен француз химигі 1790 жылда суда жақсы еритін және су ерітінділерін бөлу қасиетіне ие жеміс шырынынан заттарды бөлді. 40 жылдан кейін бөлінген заттың қазіргі атауы – пектин (грек. "pektos" - қираған, қатып қалған). Пектин құрылымы тек 1924 жылы анықталған [50].

Қазіргі заманғы ұсыныстарға сәйкес пектиннің сызықтық құрылымы бар. Негізгі пектинді заттар пиранозды конфигурациясы бар және 1,4 - α -

гликозидті байланыс қосылған галактурон қышқылының қалдықтарынан алынған молекулалық тізбек болып табылады (а сурет).

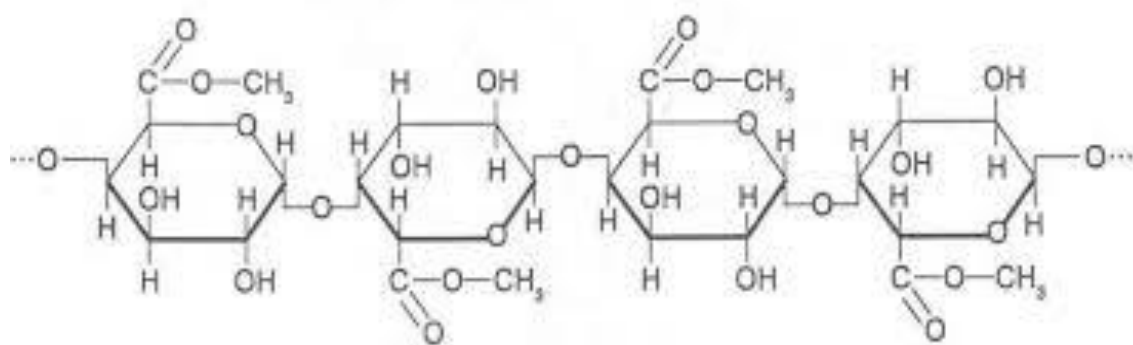
Пектин молекуласын бейнелеудің басқа тәсілі қолданылады, онда жекелеген сақиналар бір-біріне қатысты бұрылып, әртүрлі жазықтықтарда жатыр (б сурет).

Полигалактурон қышқылы белгілі бір дәрежеде метоксилирленген (метил спиртімен этерифицирленген).

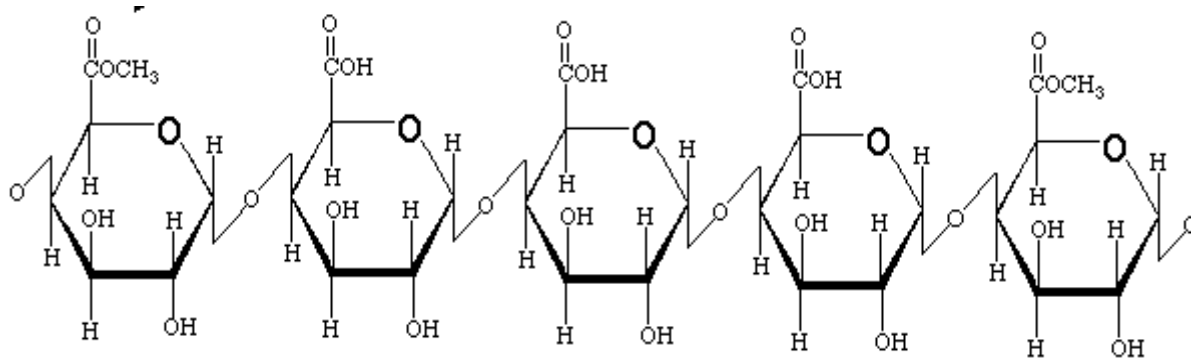
Пектинді заттардың құрамына d-галактурон қышқылының мономерімен қатар d-галактоза, L-рамноз, L-арабиноза, D-ксилоза қанттары кіреді. Кейбір пектинді заттарда D-глюкоза, D-фруктоза, 2-O-метил-L-фруктоза, 2-O-метил-D-ксилоза және т. б. анықталған [51.]

Пектинді заттар екі фракцияға оңай бөлінеді – бейтарап және қышқыл. Біріншісі сахарид кешені, екіншісі — полигалактуронан.

Өсімдік тіндеріндегі пектинді заттардың жекелеген өкілдері біркелкі емес орналасады. Протопектин басқа полисахаридтермен бірге жас ұлпалардың клеткалық қабырғалары мен ортаңғы пластиналарының құрамына кіреді.



a)



b)

Сурет 1.3 - Пектиннің құрылымдық формуласы

Еритін пектин жасушаның барлық бөліктерінде, бірақ негізінен жасуша шырынында болады. Жетілмеген жемістердің қаттылығы оларда протопектиннің едәуір санының болуымен анықталады. Органикалық қышқылдардың және протопектиназаның ферментінің әсерінен жемістердің жетілуі кезінде протопектин ыдырайды, бұл ретте ұрық аз қатаң болады.

Әртүрлі өсімдік көздерінен алынған пектиндер - ашық түстен қоңыр түске дейінгі иіссіз ұнтақтар. Әдетте цитрус пектиндері алма пектиндеріне карағанда ашық түсті болады. Бөлінген және тазартылған пектин - ақ ұнтақ түрінде болады. Пектиннің молекулалық массасы кең көлемде өзгереді және 15 000-нан 360 000-ға дейін ауытқиды. Мысалы, алма пектинінің молекулалық массасы 17 000-нан 200 000-ға дейін, цитрус массасы 23 000-нан 360 000-ға дейін [52].

Пектин суық суда нашар ериді. Пектиннің ерігіштігі молекулалық массаның азаюымен және этерификация деңгейінің ұлғаюымен артады. Пектин қышқылдары суда ерімейді. Су ерітінділерінен жасалған пектиндер спиртпен және басқа да органикалық еріткіштермен тұнады. Пектиндер негізінен құрамы, құрылымы және молекулалық массасы вариацияларымен галактурон қышқылдарынан тұратын өсімдіктердің жасушалық қабырғасының құрылымдық полисахаридтері болып табылады. Бұл полисахарид целлюлоза, гемицеллюлоза және лигнин сияқты жасушалық қабырғаның басқа компоненттерімен жиі байланысты болып келеді [53]. Жалпы пектиндер алғашқы жасушалық қабырғадан плазмалық мембранаға біртіндеп төмендеуімен, соңғы, неғұрлым жоғары концентрацияда болып, көптеген өсімдіктердің ортаңғы пластинкасында және бастапқы жасушалық қабырғада орналасады [54].

Олар, әдетте, жасушалық қабықшаның бастапқы өсу кезеңдерінде өндіріледі және кейбір бір жынысты өсімдіктердің құрғақ заттарының жасушалық қабырғасының шамамен үштен бірін құрайды [55]. Пектиндер өсімдіктер ұлпаларының серпімділігі мен құрылымына ықпал етеді, жасушааралық адгезияға және жасушалық қабырғаның механикалық беріктігіне қатысады және олар сондай-ақ төмен температура мен құрғақшылыққа төзімділікті қамтамасыз ете отырып, өсімдік жасушаларының дамуында маңызды рөл атқарады. Бұл құрылымдық полисахаридтер өсімдіктердің патогендермен өзара әрекеттесуінде басқа да маңызды функцияларды орындайды [56], пектиннің мөлшері мен табиғаты көкөністердің текстурасы үшін, олардың өсуі, жетілуі, сақталуы және қайта өңделуі кезінде жемістер мен шешуші мәнге ие. Олар сондай-ақ тез өсетін бөліктер арқылы өсімдік сұйықтығының қозғалысын басқаруда маңызды рөл атқарады [55].

Бұл полисахарид көптеген жылдар бойы тамақ өнеркәсібінде қолданылып келеді. Пектинді қолданудың негізгі салалары - гель түзгіш, қоюландырғыш, тұрақтандырғыш және эмульгатор; сонымен қатар, пектин емдік қасиеттері бар тағамдық талшықтардың маңызды көзі болып табылады. Тамақ өнеркәсібінде өзінің маңыздылығынан басқа, пектиннің медицина сияқты көптеген басқа да аймақтарда пайдасы бар, мысалы, дәрі-дәрмектің окулярлық және ауызша жеткізілуінде немесе биобелсенді босатуда және жараларды емдеуде [57]. Фармацевтикалық өнеркәсіп үшін үлкен маңызы бар әртүрлі биополимерлерге ақуыздар, хитозан, крахмал және желатин жатады.

Пектиннің нақты химиялық құрамы мен құрылымы әлі де осы молекуланың жоғары күрделілігіне байланысты талқылануда. Пектиннің

құрылымын анықтау өсімдіктердің өсуі мен дамуында, жемістердің пісуі кезінде, тамақ өнеркәсібінде, сондай-ақ тағамдық зат ретінде рөл атқаруда аса маңызды. Пектиндердің құрылымын анықтау өте қиын, себебі олардың құрамы қоршаған ортаның факторларына байланысты өзгеріп отырады. Пектин өсімдіктерден оқшаулану, сақталу, жетілу дәрежесі және өсімдік шикізатын өңдеу кезінде де өзгеруі мүмкін [57]. Қазіргі уақытта консенсус пектиндер үш негізгі құрылымдық салалары бар гетерогенді полисахаридтер болып табылады, яғни, ол RG-I және RG-II ретінде белгіленген рамногалактурон облыстарының екі түрімен ауысатын гомогалактурон. Пектин полисахаридтерінің басқа құрылымдық топтары ретінде ксилогалактурон, арабиногалактан және арабинандар енгізілген [58].

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Бастапқы материалдар және зерттеу объектілерінің сипаттамасы

Жаңа орғано-бейорганикалық композиттерді өндіруді зерттеу үшін мынадай материалдар мен реагенттер пайдаланылды:

Пектин - полимерлі тізбек α -1,4-гликозидті байланыстармен біріктірілген D-галактуран қышқылының ішінара этерирленген қалдықтарынан тұратын табиғи полисахарид.



Сурет 2.1 - Алма пектині

Монтмориллонит - қабатты силикаттардың ішкі сыныбына жататын сазды минерал, бентониттің негізгі компоненті. Бұл минералдың құрылысы арқасында күшті ісіну қабілеті бар және айқын сорбциялық қасиеттері бар. Монтмориллонит біздің елімізде Шығыс Қазақстан өңірінде көптеп кездеседі. Монтмориллониттің кристалл торының құрылымына негізделген ең негізгі ерекшелігі түрлі иондарды, катиондарды сіңіруге, сонымен қатар иондық алмасуға қабілеттілігі болы табылады.

2.1 Кесте - Сазды минералдың минерологиялық құрамы

Сазды минерал	Монтмориллионит	Каолин	Дала шпаты	Кварц	микродлин	Мусковит	Альбит	Слюда	Кальцит	гидролюда
Таған сорбенті	92-94	-	-	2-3	-	-	-	-	-	-

Тәжірибені жүргізу барысында мынадай реактивтер қолданылды:

- 1) мыс (II) ацетаты
- 2) 3 сулы қорғасын ацетаты
- 3) алма пектині
- 4) табиғи монтмориллонит (таған сорбент)

Кесте 2.2 - Монтмориллиониттің химиялық құрамы, %

Құрамы												
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe O	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	SiO 2	Mn O	п.п.п .
57,7	18,14	0,65	-	0,89	0,12	1,21	3,01	0,46	0,1	-	-	19,8



Сурет 2.2 - Табиғи монтмориллионит түрі

2.2 Пек/ММТ композитінің үлгілерін талдау әдістері

Табиғи және пайдаланылған сорбентті физика - химиялық талдау әдістері арқылы зерттеу жүргізілді. Зерттеу кезінде сорбенттің физика - химиялық қасиеттерін анықтайтын қажетті әдістері пайдаланылды. Олар атомды - абсорбционды аппарат (ААС) және инфрақызыл (ИК) спектроскопия.

ИК - спектроскопия. ИК - спектрін «SpecordM - 80» инфрақызыл спектрофотометрде $225 - 4000 \text{ см}^{-1}$ толқын ұзындығы диапазонында іске асырылды. Сынаманы зерттеу кезінде стандарт әдісі бойынша KBr таблеткасымен арнайы дайындалды. Зерттелетін затты инфрақызыл спектрінде зерттеместен алдын, 0,7 мг мөлшерінде калий бромиді араластырылды. Инфрақызыл спектрін ғылыми әдебиеттерде келтірілген мәліметтерге сүйене отырып жүргізілді. Спектроскопиялық алынған мәліметтер Shimadzu IR Prestige - 21 приборына арналған Windows программасымен өңделді.

Атомды абсорбционды спектрометрия (ААС). Бұл жұмыста жасалынған барлық эксперименттер бірнеше рет қайталану арқылы жасалынды сонымен қатар - атомды абсорбционды (ААС) аппаратта қорғасын мен мысты пектинмен модифицирленген монтмориллиониттің қатысында сорбциялану дәрежесі анықталды.

2.3 Эксперименттерді жүргізу әдістемесі

Пек/ММТ композитінің сорбциялық қасиетін зерттеу зертханалық қондырғыда жүзеге асырылды. (2.3 - сурет)

ПЭ-6500 зертханалық қондырғысы шусыз және бірқалыпты жұмыс жасайды. Ол қондырғыда көлденеңнен резеңке тіректер орнатылған. Оның ішкі жағына яғни, ортасына араластыру үшін стакандарды, колбаларды тігінен немесе көлденеңінен реттеп орналастыруға болады. Конустық және Эрленмейердің тегіс колбаларын 12 x 250 мл және 8 x 500 мл немесе 6 x 1000 мл етіп орналастыруға болады. Қажетті жылдамдықты реттеп отыруға болады және үздіксіз белгіленген жылдамдықпен ұзақ уақыт бойы жұмыс жасауға мүмкіндік береді. Жылдамдықты 1 - ден 300 айналым/мин және шайқау кезіндегі уақытты 1 - ден 999 минутқа дейінгі аралықта тандап алуға болады.

Ағынды суға белгілі бір қатынаста (С:Қ) пектинмен модифицирленген монтмориллионит салынды. Араластыр процесі тәжірибеде көрсетілген талаптар бойынша белгілі бір уақыт аралығында жүзеге асырылды. Су мен сорбент қоспасын ыдыстан белгілі бір уақыттардан соң жүйелі түрде алынып отырды. Одан кейін қоспа 100 мл өлшегіш колбаға құйылды. Содан кейін қатты фазадан сұйық фазаны "Macherey-Nagel" MN 640 m Ø 110 mm фильтр қағазымен сүзу арқылы бөлініп алынды. алынған сүзіндінің құрамындағы Pb^{2+} және Cu^{2+} иондарының мөлшерлеріне талдау жасалынды.



Сурет 2.3 - Зертханалық ПЭ-6500 шейкері

Пектинмен модифицирленген монтмориллиониттің Pb^{2+} және Cu^{2+} катиондарына қатысты сорбциялық қасиеттерін рН 5,9 "Пек/ММТ" композитті жүйесінде зерттеліп қарастырылды. 300 мг/л-ден 1500 мг/л-ге дейінгі өзгертілген қорғасын және мыс катиондарының берілген концентрациясын ерітіндіге $Pb(As)_2$, $Cu(As)_2$ тұзының қажетті есептелген мөлшерін салу арқылы іске асырылды.

Пек/ММТ композиті арқылы сорбцияланғаннан кейінгі бөлініп алынған сүзінді құрамындағы мыс және қорғасын иондарының қалдық концентрациясын ААС әдісі арқылы анықтау жүргізілді.

2.4 Қорғасын мен мыстың (II) сорбциялық дәрежесін анықтау

Қорғасын, мыс (II) иондарының сорбциялану (R , %) дәрежесін ерітінді құрамындағы металдардың атомды - абсорбциялық әдіс арқылы анықталған бастапқы және тепе-теңдік концентрациясының айырмасы бойынша анықталынды. Сорбциялану дәрежесі (R , %) (2.1) формула бойынша анықталынды:

$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

Мұндағы:

C_0 - ерітіндінің құрамындағы металл иондарының бастапқы концентрациясы;

C_p - ерітінді құрамындағы металл иондарының сорбентпен әрекеттескеннен кейінгі концентрациясы

3 НӘТИЖЕЛЕР МЕН ТАЛДАУЛАР

Полимерлі-бейорганикалық композиттер дәрілік заттар, энергетика, электроника, катализ т.б. сияқты практикалық қосымшалардың кең спектрімен ерекшеленеді. Олардың ішінде полиметалл кешендеріне негізделген: полимерлі қорғалған нанобөлшектері кеңінен қолданылады. Осы сияқты жүйелерді дамытудың перспективалық бағыттардың бірі полисахаридтер сияқты табиғи биополимерлермен тұрақтандыру болып табылады.

Табиғи полисахаридтер ферментативті катализде тасымалдаушы ретінде белгілі болғандықтан, соңғы жылдары полимерлі қорғалған нанобөлшектері катализдік жүйелерді шығаруға арналған тасымалдаушы ретінде қолдануға қызығушылық артып келеді.

3.1 Монтмориллониттің пектинмен модификациясын зерттеу

Сорбент модификацияланған кезде, пектин ерітіндісі қолданылатын минералды негізгі рөлін атқаратын беттік қабаты үлкен болатын саз таңдап алынды. Пектин мен сазға байланысты композитті ковалентті байланыстыру үрдісінде түйіршіктер түрінде алынады. Ол үшін 100 мл суға 0,1 г пектин және аз мөлшерде этил спиртіні қосу арқылы пектин ерітіндісі дайындалды.

Қою, біркелкі геле дейін 1 сағат үздіксіз араластырылды. ММТ ұнтағын (0,2 мм ұсатықта) тазартылған сумен араластырып, алынған пектин ерітіндісін тамшылата отырып магнитті араластырғышта араластырылды. Алынған жүйе толығымен тұнбаға түскенше сақталынды. Содан кейін тұнба сумен жуылып, ауада кептірілді. Кептірілген сорбентті ұнтақтап, сорбция процесіне дайындалды. Тған сорбентке полимерлерді модификациялаудың толықтылығы сорбциядан кейін маточный ерітіндінің тұтқырлық өзгеруімен анықталады.

3.2 "Пек/ММТ" композитіндегі сулы ортада Pb^{2+} және Cu^{2+} катиондарынан сорбциялық тазалау процесін зерттеу

Мыс пен қорғасын ағын сулардан топыраққа және топырақ суларына ауысуға шоғырлануға және осындай жерлерде жинақталуға, соның салдарынан адам ағзасына түсуге қабілетті зиянды ауыр металдарға жатады. Осы әсерлерге байланысты ағын сулардың құрамын мыс және қорғасыннан тазарту керек.

"Пек/ММТ" композитіндегі пектинмен модифицирленген монтмориллониттің қорғасын, мыс катиондарына қатысты сорбциялық қабілетіне С:Қ қатынасы мен уақыттың, концентрацияның, температураның және рН-тың әсерлері зерттелінді.

3.3 Пек/ММТ композитінің қорғасын (II) және мыс (II) катиондарына қатысты сорбциялық қабілетіне оның мөлшерінің әсер етуі

Сорбциялану дәрежесін анықтау үшін концентрациясы 50 мг/л-ге тең болатын қорғасын мен мыс ацетаттарын өлшеп, оны көлемі 1000 мл болатын колбаға ерітінді әзірленді. Осы дайын болған бастапқыдағы ерітінді арқылы "Пек/ММТ" композитінің мыс пен қорғасын катиондарына қатысты сорбциялық қасиетіне әр түрлі зерттеулер жасалынды. "Пек/ММТ" композитінің қорғасын және мыс катионына қатысты сорбциялық қабілетіне С:Қ қатынасы мен концентрацияның, уақыттың, температураның әсерлеріне зерттеулер жүргізіліп анықталды.

Кесте 3.1 - "Пек/ММТ" композитіндегі Қ:С қатынасына байланысты сорбциялану дәрежесі

Тәжірибе нөмірі	Қ:С қатынасы	Pb ²⁺ ионының сорбциялану дәрежесі, %	Cu ²⁺ ионының сорбциялану дәрежесі, %
1	1:100	89,73	81,77
2	2:100	98,78	96,49
3	3:100	91,83	82,72
4	4:100	96,04	91,19
5	5:100	99	97,04

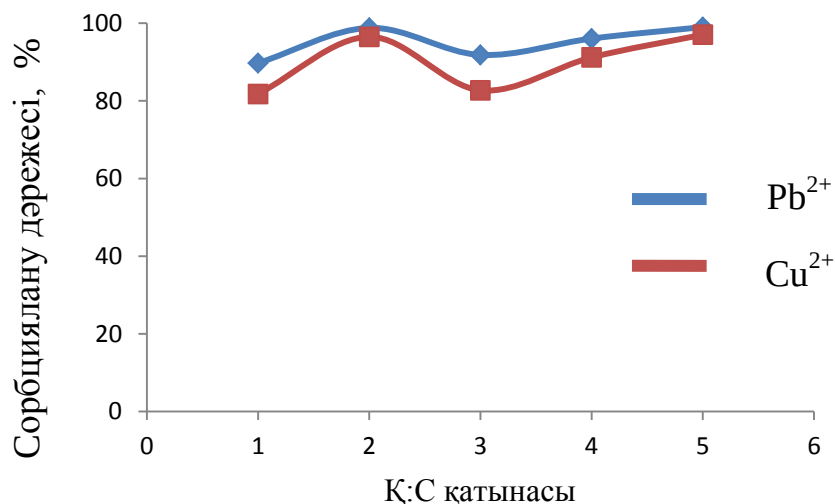
Қ:С қатынасқа байланысты алынған нәтижелер 3.1 - кестеде көрсетілген. Ауыспалы фактор ретінде "Пек/ММТ" (Қ:С) қатынасы алынды, ол 100 массалық бөлікке 1; 2; 3; 4 және 5 массалық бөлікті құрайды.

Сорбция процесіне әсер ететін қажетті факторлардың бірі Қ:С заттардың қатынасы, яғни сорбенттің мөлшері. Осы тәжірибелер ішінде "Пек/ММТ" композитінің сұйық фазасындағы Cu²⁺ және Pb²⁺ катиондарының қалған мөлшеріне пектинмен модифицирленген монмоиллионит мөлшерінің әсері зерттелінді.

3.1 - кестеде көрініп тұрғандай 1:100 қатынаста қорғасын катионы 89,73 пайызға, ал мыс катионы 81,77 пайызға жетті. Мыстың да қорғасынның да ең жоғарғы сорбциялану дәрежелері 5:100 қатынаста байқалды.

Бастапқыда алынған сорбент мөлшерінің Cu²⁺ және Pb²⁺ катиондарының сорбциясына әсерін зерттеуді тұрақты уақыт, температура және концентрациясы мәндерінде араластыру арқылы жүзеге асырылды.

3.1 - суретте көрініп тұрағандай ағынды суды тазалау "Пек/ММТ" композитінде Қ:С қатынасы әсер ететін фактор болып табылады. Мұнда сорбенттің, яғни пектинмен модифицирленген монмориллиониттің мөлшерін өсірген сайын суды тазалау дәрежесі артатынын байқауға болады.



Сурет 3.1 - "Пек/ММТ" композитіндегі сорбциялану дәрежесіне С:Қ заттардың әсері

3.4 Пек/ММТ композитінің сорбциялық қасиетіне уақыттың әсерін зерттеу

Бұл бөлімде уақыттың әсерін зерттеу үшін Пек/ММТ композитінде тұрақты факторларда зерттелінді. Бұл жүйеде Қ:С қатынасын 2:10; Pb²⁺ және Cu²⁺ ионының концентрациясын - 50 мг/л; T = const (25°C) және асуыспалы фактор ретінде уақыт алынды. Уақыт: 5, 15, 30, 45, 60 мнұт.

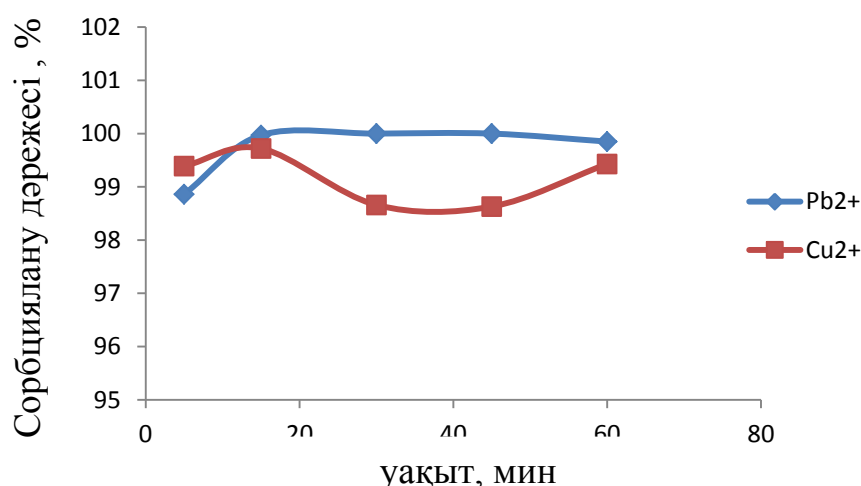
3.2 - кестеде көріп тұрғанымыздай бұл бөлімде мыс және қорғасын катиондарының қалған мөлшерлерінің уақытқа графикалық тәуелділігі көрсетілген. Пек/ММТ композитінің сорбциялық қасиетіне уақыттың әсеріне зерттеу жүргізіліп, анықталды. Зерттеу нәтижелеріне байланысты уақыт өткен сайын қорғасын және мыс катиондарының уақытқа тәуелді сорбциялану қисықтары түзу сызыққа ие бола бастайды.

Кесте 3.2 - Пек/ММТ композитінің сорбциялық қасиетіне уақыттың әсері

Тәжірибе нөмірі	Уақыт, мин	Pb ²⁺ ионының сорбциялану дәрежесі, %	Cu ²⁺ ионының сорбциялану дәрежесі, %
1	5	98.86	99,39
2	15	99.97	99,72
3	30	100	98.66
4	45	100	98.63
5	60	99.85	99,43

Pb²⁺, Cu²⁺ катиондарының кинетикалық сорбциялану қисықтары уақыттың әсері кезінде 30 минутта Pb²⁺ ионының сорбциялану дәрежесі 100 пайызға тең, уақыт өскен сайын төмендеу байқалады. Ал, Cu²⁺ ионының сорбциялану дәрежесі 15 минутта 99,72 пайызға тең болып максималды

сорбциялану процесіне жетеді. Уақытты өзгерту арқылы сорбциялану дәрежесін анықтауға арналған графикті 3.3 - суреттен көруге болады.



Сурет 3.2 - «Пек/ММТ» композитіндегі сорбциялану дәрежесіне уақыттың әсері

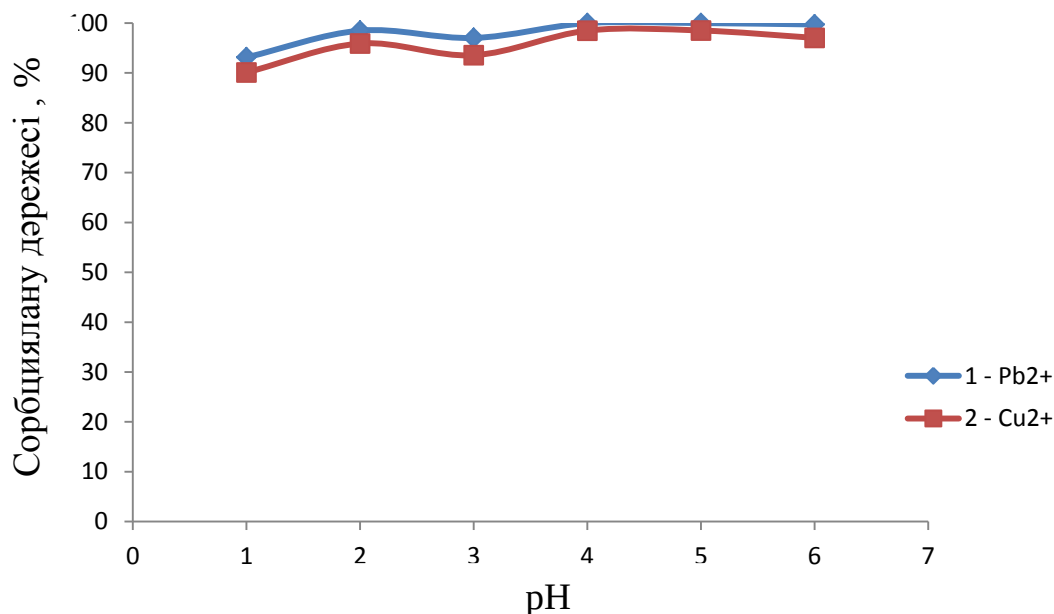
3.5 Пек/ММТ композитіндегі сорбциялану дәрежесіне рН әсері

Таңдап алынған екі катиондарының (қорғасын, мыс) сорбциялануына рН-тың әсері өте жақсы, рН-тың белгілі бір ортасын анықтап алып, ары қарай зерттеулер жүргізілді.

Кесте 3.3 - «Пек/ММТ» композитіндегі сорбциялану дәрежесіне рН - тың әсері

Тәжірибе нөмірі	рН	Pb ²⁺ ионының сорбциялану дәрежесі, %	Cu ²⁺ ионының сорбциялану дәрежесі, %
1	1	93,13	90,1
2	2	98,49	95,9
3	3	97,02	93,56
4	4	100	98,49
5	5	100	98,51
6	5,9	99,72	97,35

Сорбциялануға қажетті рН-тың әсерін зерттеу барысында 1 - ден 5,9-ға дейінгі мәндер алынды. Алынған нәтижелерден байқағанымыздай қорғасын иондарының сорбциялану дәрежесі мыс иондарының сорбциялану дәрежесіне қарағанда әлдеқайда жоғары. Мыс иондарының сорбциялану дәрежесі әр түрлі мәндер көрсетуде. рН мәні 3 және 5,9-ға тең болған кезде ауытқулар байқалды. рН - қа байланысты алынған сорбциялану дәрежесінің зерттеу нәтижелері 3.3 - суретте көрсетілген.



Сурет 3.3 - «Пек/ММТ» композитіндегі сорбциялану дәрежесіне рН - тың әсері

3.6 "Пек/ММТ" композитінің сорбциялық қасиетіне концентрацияның әсерін зерттеу

Бұл бөлімде зерттеу барысында Pb^{2+} ионының концентрациясын 300 мг/л - ден 1500 мг/л -ге дейін өсірдік. Нәтижесінде өте жақсы сорбциялық дәрежелер алынды. Мұнда Cu^{2+} ионының концентрациясы тұрақты 50 мг/л алынды.

Зерттеу нәтижелерінен алынған мәліметтен көрініп тұрғандай қорғасын катионының концентрациясы өсен сайын сорбциялық дәрежесі өте жақсы көрсеткіштерге тең болды, ал мыс ионының концентрациясы тұрақты.

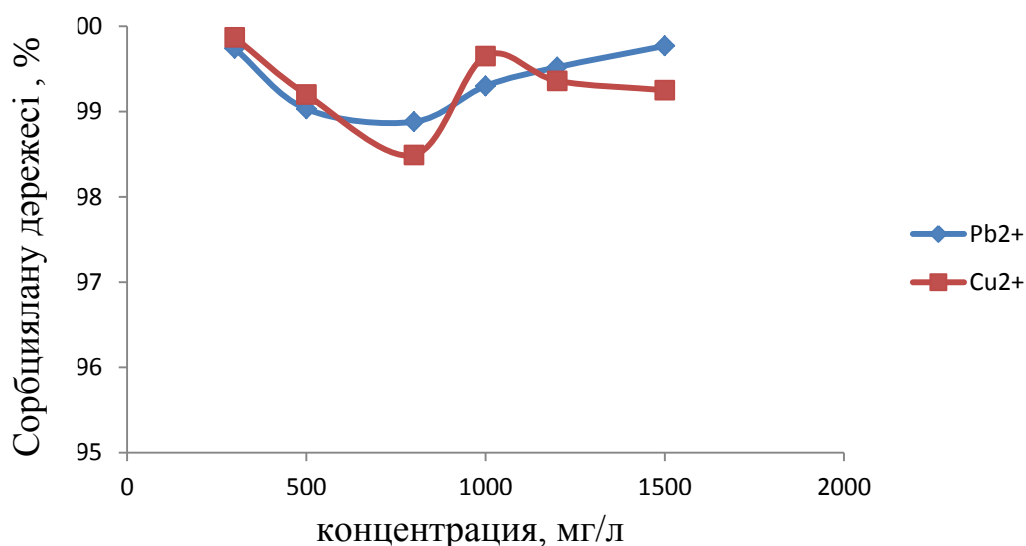
3.4 - суретте "Пек/ММТ" композитіндегі сорбциялану дәрежесіне концентрацияның әсері зерттелінді. Мұнда Қ:С қатынасы 2:100, уақыт 15 минут, $T = \text{const}$ (25°) және Cu^{2+} ионының концентрациясы 50 мг/л, ал Pb^{2+} ионының концентрациясы 300, 500, 800, 1000, 1200, 1500 мг/л.

Біз таңдап алынған сорбентіміздің қаншалықты судың құрамын тазартуға қабілеті жететіндігін анықтау үшін жоғарыда көрсетілгендей өте үлкен концентрацияларды алып зерттеу жүргіздік. Мұнда біз конустық колбаға 0,2 г ұнтақталған сорбент және бастапқы ерітіндіден 10 мл құйып, 30 минут араластыруға қойылды. Одан 1 мл фильтрат алынып, ол 100 мл өлшенді колбаға сұйытылды. Оны сүзіп, ары қарай атомды абсорбционды аппаратпен сорбциялану дәрежесі анықталды.

Кесте 3.4 - «Пек/ММТ» композитіндегі сорбциялану дәрежесіне концентрацияның әсері

Тәжірибе нөмірі	$C_{Pb^{2+}}$, мг/л	$C_{Cu^{2+}}$, мг/л	Pb ²⁺ ионының сорбциялану дәрежесі, %	Cu ²⁺ ионының сорбциялану дәрежесі, %
1	300	50	99.74	99.87
2	500	50	99.03	99.2
3	800	50	98.88	98.49
4	1000	50	99.30	99.65
5	1200	50	99.52	99.36
6	1500	50	99.77	99.25

3.4 - кестеде көрініп тұрғандай нәтижелер өте жақсы. Бұл жерден шығатын қорытынды өте концентрлі ағынды су құрамын таңдап алынған сорбентпен (пектинмен модифицирленген монтмориллионитпен) тазалауға болады.



Сурет 3.4 - «Пек/ММТ» композитіндегі сорбциялану дәрежесіне концентрацияның әсері

3.7 Температураға байланысты қорғасын және мыс катиондарының "Пек/ММТ" композитімен сорбциялануы

Сорбция процесінің маңызды факторларының бірі температура болып саналады. Құрамында қорғасын мен мыс бар ерітіндіні модифицирленген монтмориллионитпен тазарту дәрежесіне температураның әсері жоғары сипатқа ие болды.

Яғни, бұл бөлімде 25 - дан 90°C - дейінгі температура аралығында зерттелінді. Алынған нәтижелерден байқағанымыздай 25 және 45°C температура аралығында өте жақсы көрсеткішке жетті. Бұдан шығатын қорытынды құрамында қорғасын және мыс иондары бар ерітіндіні тазарту кезінде жоғары темпеатурады жүргізу кері әсерін тигізеді, яғни құрамында

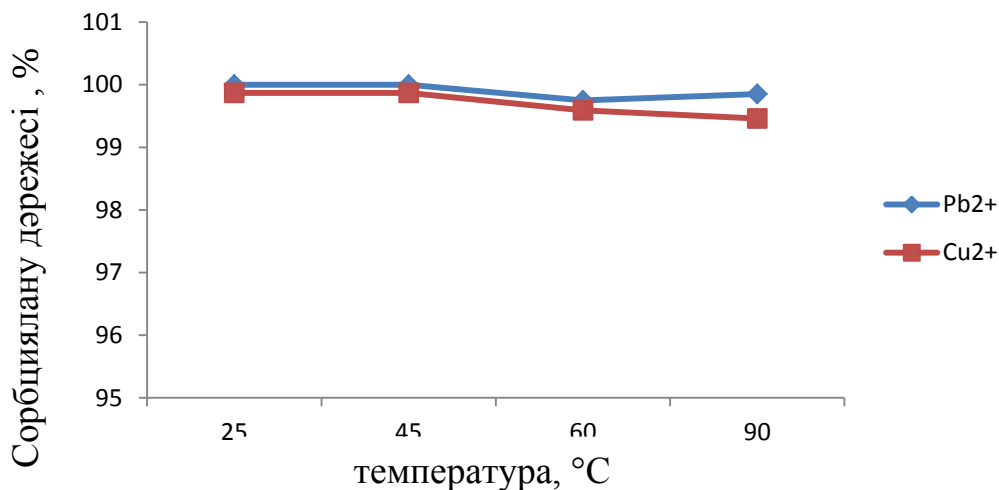
мыс пен қорғасын катиондары бар ерітінділерді тазарту кезінде реакциялық қоспаны өте қатты қыздыру керек емес деген тұжырым жасауға болады.

Кесте 3.5 - « Pb^{2+} - Cu^{2+} - H_2O - монтмориллонит» жүйесіндегі сорбциялану дәрежесіне температураның әсері

Тәжірибе нөмірі	T, °C	Pb^{2+} ионының сорбциялану дәрежесі, %	Cu^{2+} ионының сорбциялану дәрежесі, %
1	25	100	99.87
2	45	100	99.87
3	60	99,75	99.59
4	90	99,85	99.46

3.5 - суретте модифицирленген монтмориллониттің судағы сорбциялану қабілетіне температураның әсерін анықтау үшін тұрақты факторларда зерттелінді. Бұл жүйеде Қ:С 2:100, мыс және қорғасын иондарының концентрациясы 50 мг/л, уақыт 15 минут. Ауыспалы фактор ретінде температура: 25, 45, 60, 90° алынды.

Зерттеу нәтижесінде сорбциялану дәрежесі қалыпты бөлме температурасында өте жоғары көрсеткіш көрсетті. 25°C-та Pb^{2+} ионы 100 пайызға тазаланды. Ал, Cu^{2+} ионының таалану дәрежесі 99,87 пайыздық көрсеткіш көрсетті. Температураны жоғарылатқан сайын сорбциялану дәрежесі төмендейтінін аңғардық.



Сурет 3.5 - « Pb^{2+} - Cu^{2+} - H_2O - монтмориллонит» жүйесіндегі сорбциялану дәрежесіне температураның әсері

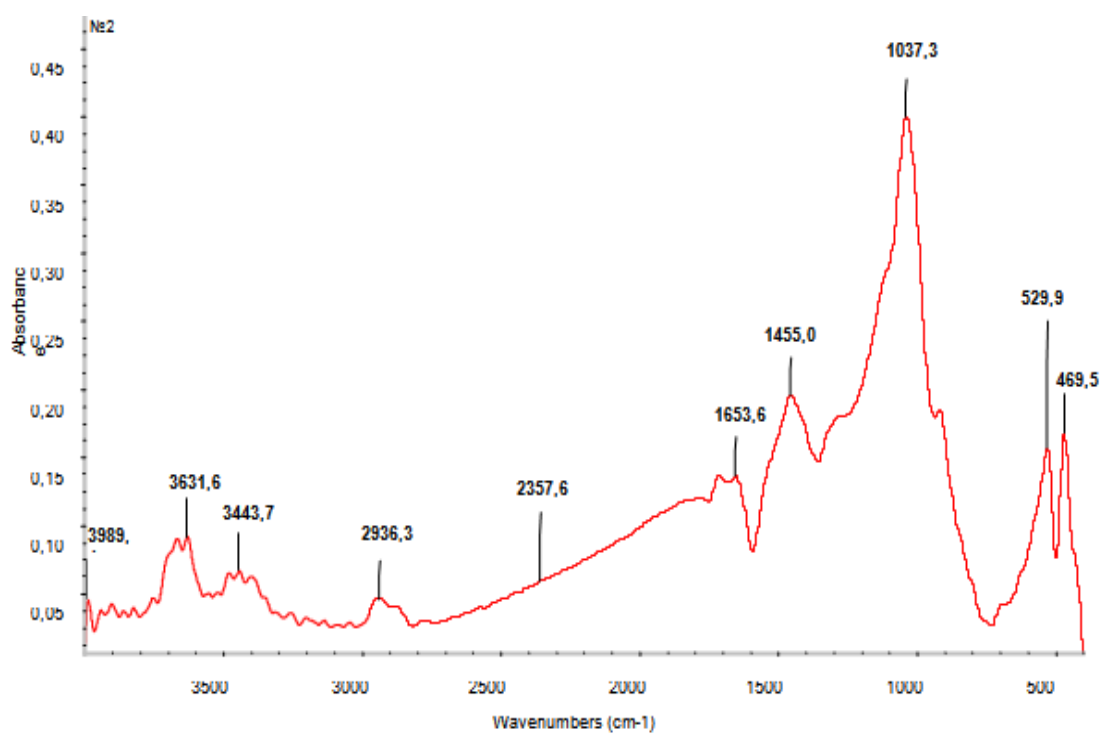
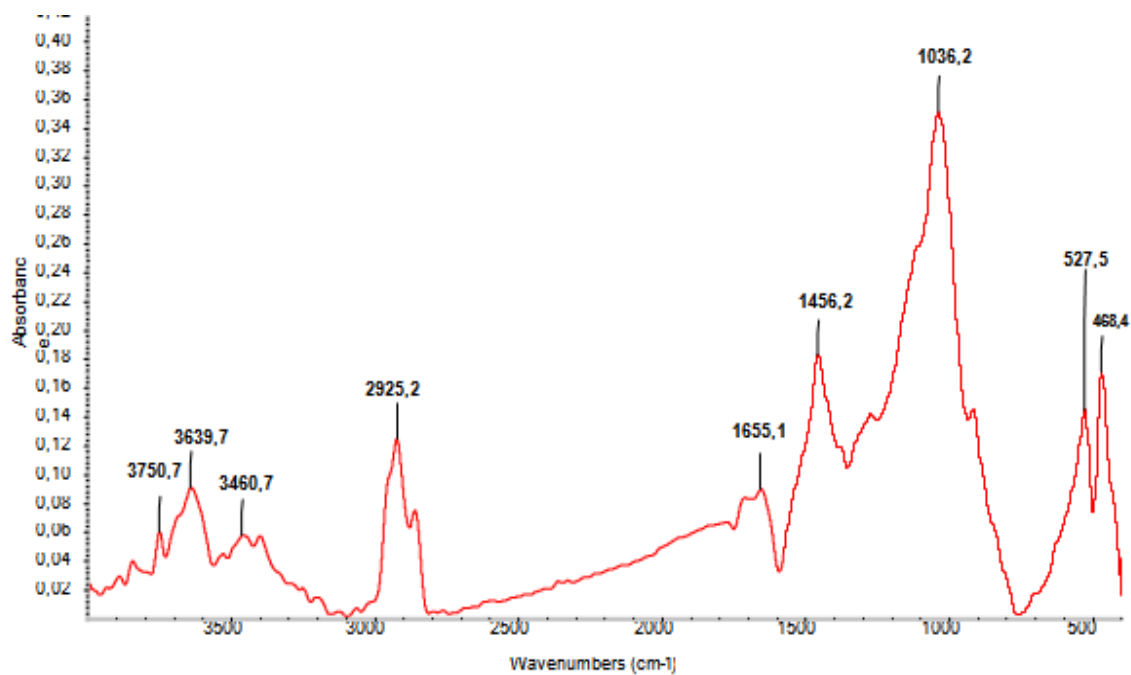
3.8 Пек/ММТ композитін физика-химиялық зерттеу

Инфракызыл спектроскопия (ИКЖ) – координациялық қосылыстарды зерттеуде кеңінен қолданылатын зерттеудің ең тиімді физикалық әдістерінің бірі. Комплекс түзілу процесінде әсер ететін заттардың молекулаларындағы белгілі бір байланыстардың әлсіреуі немесе үзілуі және жаңа байланыстардың пайда болуы орын алады. Бұл жиіліктер мен спектр

жолақтарының салыстырмалы қарқындылығының өзгеруіне әкеледі, бұл өз кезегінде лиганданың қандай функционалдық топтары кешен құруға қатысатынын анықтауға мүмкіндік береді. Осыған байланысты алынған кешендердің ИК-спектрлеріне талдау бастапқы полисахаридтердің спектрлерімен салыстыру жолымен жүргізілді.

Алынған нәтижелерге сүйене отырып, құрамында мыс және қорғасын бар ерітіндімен араласқаннан кейінгі пектинмен модифицирленген монтмориллониттің біршама өзгерістерге ұшырайтынын күтуге болады. ИК спектроскопия әдісі қышқылдық өңдеу және адсорбциялау кезінде сорбенттердің беттік топтарының қасиеттері мен адсорбцияланған молекулалардағы химиялық байланыстардың өзгеретіндігі туралы тікелей мәліметтер алуға мүмкіндік береді. Осыған байланысты модифицирленген және зерттеліп отырған жүйелердегі Cu, Pb катиондарының сорбциясынан кейін бөлініп алынған монтмориллониттің ИК спектрлеріне салыстырмалы талдау жасалды.

3.6 - суретте көрсетілгендей, монтмориллониттің ИК спектрі валенттік және деформациялық су тербелістері аймақтарында, және де сыртқы тетраэдр байланыстары бойынша тербелу аймағында біршама өзгереді. Мысалы, құрамында мыс және қорғасын бар ерітіндіден бөліп алынған сорбенттің спектрінде валентті су тербелістерінің жиілігінде 3600см^{-1} болғанда қосымша максимум пайда болады, ал модифицирленген монтмориллониттің ИК спектріндегі $3639,7\text{см}^{-1}$ максимумы $3631,6\text{см}^{-1}$ дейінгі жоғары толқынды аймаққа қарай ығысады. Судың деформациялық тербелу аймағында модифицирленген монтмориллониттің спектрінде тіркелген $1655,1\text{ см}^{-1}$ жиілігі $1653,6\text{см}^{-1}$ дейінгі жоғары толқынды аймаққа қарай ығысады. Құрамында мыс және қорғасын бар ерітіндіні тазартып болғаннан кейінгі бөліп алынған модифицирленген монтмориллониттің ИК спектрінде тетраэдр байланыстарының тербелісін сипаттайтын аймақта қосымша $1455,0$; $529,9$; $469,5\text{см}^{-1}$ жиіліктері пайда болады және $2925,2\text{ см}^{-1}$ жиілігі $2936,3\text{ см}^{-1}$ дейінгі төмен толқынды аймаққа ығысады, ал $1036,2\text{см}^{-1}$ жиіліктері сәйкесінше $1037,3\text{см}^{-1}$ дейінгі жоғарғы толқынды аймаққа ығысады.

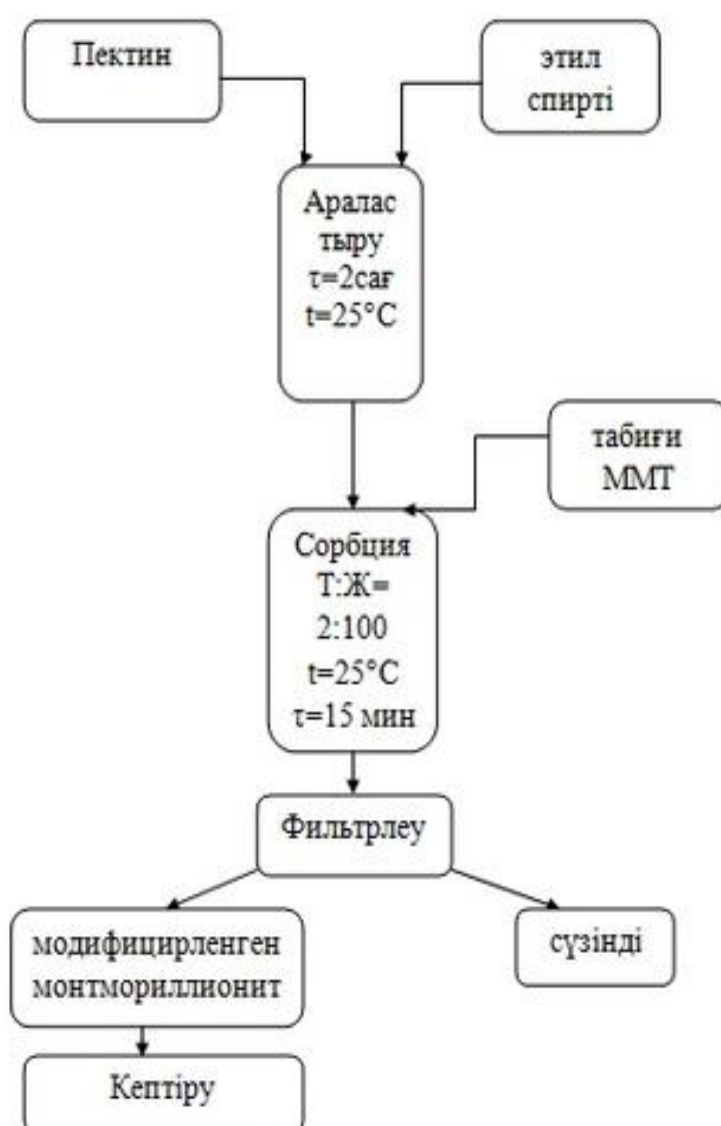


а) пектинмен модифицирленген монтмориллонит; б) қорғасын және мысы бар сулы ортадағы сорбциядан кейінгі монтмориллонит

Сурет 3.6 - Монтмориллониттің ИК - спектрі

3.9 Пектинмен модифицирленген монтмориллионитпен суды тазалаудың принципалды сызба-нұсқасы

Төменде пектинмен модифицирленген монтмориллионитпен суды тазалаудың сызба-нұсқасы келтірілген. Мұнда ең алдымен пектин ерітіндісін дайындалып алынады. Ол үшін 100 мл суға 0,1 г пектин ұнтағын және 1-2 тамшы этил спирті қосып, 2 сағат аралығында араластырылады. Дайын болған пектин ерітіндісіне табиғи монтмориллионитті қосып модификация процесін жүргіземіз. Ерітіндіні фильтрден өткізіп, сұйық және қатты заттарды бөліп аламыз. Алынған пектинмен модифицирленген монтмориллионитті (сорбентті) ағынды су құрамын тазалауға пайдаланып, ары қарай зерттеулер жүргізіледі.



Сурет 3.7 - Пектинмен модифицирленген монтмориллионитпен суды тазалаудың принципалды сызба-нұсқасы

мөлшерлегішпен (15) пектиннің 0,1% сулы ерітіндісі беріледі. Қоспа қоршаған орта температурасы кезінде 2 сағат бойы араластырылады. Құбырлар бойымен алынған біртекті суспензия тұндырғышқа (17) ауыстырылады, онда өзекті ерітіндіден тұнбаны бөлу үшін 3 сағат бойы ұсталады. Содан кейін өзекті ерітінді тұндырғыштың жоғарғы бөлігінен құйылады және сүзгі-сепараторға (18) түседі, онда композиттің өлшенген бөлшектерінен қоспалар біржолата бөлініп шығады. Құрамында 0,01% - дан аспайтын биополимер бар тазартылған өзекті ерітінді пектин ерітіндісінің жаңа партиясын дайындау үшін қайта пайдаланылуы мүмкін. Өзекті ерітіндіден бөлініп шыққан сазды пульпа тектес композит тұндырғыштан (17) және сүзгі – сепаратордан(18) шығып, жинаққа (19) бағытталады. Жинағыштан (19) пульпа сорғымен (20) құбырлар бойынша бүркіп кептіргішке (21) беріледі, онда калорифермен (22) қыздырылған ыстық ауа ағынымен (100-105° С) кептіріледі. Композиттің пайда болған ұнтағы кептіру аймағын өтіп, шнекпен (23) қоймаға беріледі.

ҚОРЫТЫНДЫ

1. Сулы ортада ауыр металдардың, соның ішінде қорғасын (II) және мыс (II) катиондарынан тазалау үшін пектинмен модифицирленген монтмориллионитті қолдану арқылы бірнеше зерттеулер жүргізілді.

2. Пектинмен модифицирленген Тағандық сорбент монтмориллионитті ластанған ластанған сулы орталарды тазартуға арналған сорбент реітнде қолданіға мүмкіндік сорбциялық қасиеттері анықталды.

3. "Пек/ММТ" композитінде уақыттың, Пек/ММТ мөлшерінің зерттелуге алынған жүйенің сұйық фазасының тазарту дәрежесіне әсері анықталды.

4. Pb^{2+} пен Cu^{2+} катиондарының кинетикалық сорбциялану қисықтары уақыттың әсерінде, 15 минут аралығында Pb^{2+} сорбциялану дәрежесі 99,97 пайызға, ал Cu^{2+} 99,72 пайызға тең көрсеткіш көрсетті. Бұдан байқағанымыз таңдап алынған сорбенпен аз уақыт ішінде сорбциялану дәрежесі жоғары көрсеткіш көрсете алады.

5. Сорбция процесіне әсер ететін маңызды факторлардың бірі Қ:С қатынасы. Яғни сорбенттің мөлшері. Қатынасты 100 массалық бөлікке 1; 2; 3; 4 және 5 массалық бөліктер алынды. Бұл бөлімді зерттеу барысында мыстың да қорғасынның да сорбциялану дәрежесі 2:100 қатынасты жоғары мәнді көрсетті.

6. Сулы ортаны қорғасын және мыстан "Пек/ММТ композиті арқылы тазалаудың ыңғайлы жағдайлары зерттеу нәтижелерінен анықталды: Қ:С=2:100, уақыт - 15 минут, температура - 25°C. Тәжірибелік деректер негізінде "Пек/ММТ" композитін алу үрдісінің технологиялық сызба-нұсқасы келтірілді. Үрдіс қалдығы аз, энергияны үнемдейтін және экологиялық таза болып табылады.

ПАЙДАЛЫНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

Кітаптар мен монографиялар

- 3 Бектуров А.Б., Литвиненко В.И., Арынов К.Т., Урекешева С.М., Горинская В.С. Изучение процесса получения триполифосфата натрия из шламовой фосфорной кислоты // Физико-химические исследования фосфат-, силикат, ртутьсодержащих систем: сб. научн. тр. - Алматы, 1985. - С.157-188.
- 4 Ананьева В.Д., Бугенов Е.С., Потапова А.И., Ананьев А.И. Ионнообменная очистка шламовой фосфорной кислоты // сб. научн. тр. Химическая промышленность. - М., 1984. - С.231-232.
- 5 Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. - Ленинград: Агропромиздат, 1987. - 142 с.
- 7 Kim K.H., Keller A.A., Yang J.K. Removal of heavy metals from aqueous solution using a novel composite of recycled materials // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects – 2013. – Vol. 425. – P. 6– 14.
- 8 Орлов Д. С. Химия почв. - М.: Изд-во МГУ, 1985. - 376 с.
- 13 Stevic I., Parmar N., Paredes N., Berry L.R., Chan A.K.C. Binding of Heparin to Metals // Cell Biochem Biophys. – 2011. – Vol. 59. – P. 171–178.
- 17 Zalloum H.M., Al-Qodah Z., Mubarak M.S., Copper adsorption on chitosan-derived Schiff bases // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. – 2009. – Vol. 46. – P. 46-57.
- 26 Netzer A., Hughes D.E. Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon // Water Res. 1984. V. 18, № 8. P. 927–933.
- 27 Myroslav Sprynskyu. Solid–liquid–solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite–sewage sludge //Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 161, I. 2–3. P. 1377–1383.
- 28 Wing R.E. Dissolved heavy metal removal by insoluble starch xanthate (ICX) // Environ. Progr. 1983. V. 2, № 4. P. 269–272.
- 29 Серпокровлов Н.С., Вильсон Е.В., Гетманцев С.В., Марочкин А.А. Экология очисткосточных вод физико-химическими методами. М.: Ассоциация строительных вузов, 2009. 261 с.
- 32 Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989. 512 с.
- 33 Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.
- 42 Кравченко М.М. Химическое и горнорудное сырье Казахстана, Алма-Ата: Наука, 1968.-256 с.
- 43 «Қазақстан»: Ұлттық энциклопедия / Бас редактор Ә. Нысанбаев - Алматы: «Қазақ энциклопедиясы» Бас редакциясы, 1998. -XI том. -27 б.
- 44 Дистанов У.Г., Михайлов А.С. Природные сорбенты СССР: 1990 – 168 с.
- 45 Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов.-2-е изд., перераб. и доп.-М.:Химия, 1988 - 464 с.
- 46 Кузнецов Ю.В., Щебетновский В.Н., Трусков А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных за-грязнений. М.: Атомиздат. 1974 - 124 с.

- 47 Финевич В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р., Дуплякин В.К. // Журнал Рос. хим. об-ва им.Д.И. Менделеева. 2007. Т. LI. Вып. 4. С. 69-74.
- 48 Грим Р.Е. Минералогия глин. М.: Недра, 1959. 454 с.
- 49 Котельников Д.Д., Конюхов А.И. Глинистые минералы осадочных пород. М.: Недра, 1986. 247 с.
- 50 Арасимович В. В. Пектиновые вещества кормового арбуза // Тр. Молд. НИИ орошаемого земледелия и овощеводства. - 1960. - Т. 11 - С. 230-232
- 51 Арасимович В.В., Балтага С. В. Методы анализа пектиновых веществ, гемицеллюлоз и пектолитических ферментов в плодах. - Кишинев: Картя молдовеняскэ, 1970. - 83 с
- 54 Willats, W.T.; McCartney, L.; Mackie, W.; Knox, J.P. Pectin: Cell Biology and Prospects for Functional Analysis. Plant Mol. Biol. 2001, 47, 9-27.
- 55 Northcote, D.H. Chemistry of the Plant Cell Wall. Annu. Rev. Plant Physiol. 1972, 23, 113-132.
- 56 Jin, D.; West, C. Characteristics of Galacturonic Acid Oligomers as Elicitors of Chitinase Synthetase Activity in Castor Bean Seedlings. Plant Physiol. 1984, 74, 989-992.
- 57 Munarin, F.; Tanzi, M.C.; Petrini, P. Advances in Biomedical Applications of Pectin Gels. Int. J. Biol. Macromol. 2012, 51, 681-689.
- 58 Miculescu, F.; Maidaniuc, A.; Voicu, S.I.; Thakur, V.K.; Stan, G.E.; Ciocan, L.T. Progress in Hydroxyapatite-Starch Based Sustainable Biomaterials for Biomedical Bone Substitution Applications. ACS Sustain. Chem. Eng. 2017, 5, 8491-8512.

Мерзімді басылымдар тізімі

- 1 Alexander A. P., Christos D.T. Lead (II) retention by Alfisol and clinoptilolite: cation balance and pH effect // Geoderma.-2003.- Vol.115, №3. - P.303-312.
- 2 Djordje S., Jasna H., Matjaz M., Nevenka R. On the zinc sorption by the Serbian natural clinoptilolite and the disinfecting ability and phosphate affinity of the exhausted sorbent // J. Haz. Mat.-2010.- Vol.115, №3. -P.1-8.
- 6 Ansari M.I., Malik A. Biosorption of nickel and cadmium by metal resistant bacterial isolates from agricultural soil irrigated with industrial wastewater // Bioresource Technol. – 2007. – Vol. 98. – P. 3149-3153
- 10 Соковнин С. Ю., Блезин М. Е., Пузырев И. С., Пестов А. В., Ятлук Ю. Г., Заболоцкая Е. В. Сорбенты на основе N-(2-карбоксиэтил)хитозана, сшитые наносекундными электронными пучками // Изв. АН. Сер. хим. - 2009. - № 6. - С. 1143-1149.
- 11 Сибикина О.В., Иозеп А.А., Москвин А.В. Комплексы полисахаридов с ионами металлов: применение и строение (обзор) // Химико-фармацевтический журнал. – 2009. - Т. 43, №6. – С.35-39.
- 12 Хотимченко Ю.С., Ермак И.М., Бедняк А.Е., Хасина Э.И., Кропотов А.В., Коленченко Е.А., Сергущенко И.С., Хотимченко М.Ю., Ковалев В.В. Фармакология некрахмальных полисахаридов // Вестник ДВО РАН. - 2005.- № 1. – С.72-82.

14 Иванов А.В., Вакштейн М.С., Хасанова Е.М., Чернышев И.А., Януль Н.Ю. Сорбция ионов переходных металлов и свинца на карбоксиметилцеллюлозном сорбенте СМ-52 // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. - 2003. - Т. 44, № 6. – С.412-416.

15 Cahyaningrum S.-E., Narsito, Santoso S.-J., Agustini R. Adsorption of Cu(II) Metal Ion from Aqueous Solution Using Chitosan Nano-Bead // Material of Third Nanoscience and Nanotechnology Symposium. - Bandung (Indonesia), 2010. – P. 203-207.

16 Dongre R., Thakur M., Ghugal D., Meshram J. Bromine pretreated chitosan for adsorption of lead (II) from water // Bull. Mater. Sci. – 2012. - Vol. 35, № 5. - P. 875-884.

18 Justi K.C., Laranjeira M.C.M., Neves A., Mangrich A.S., Favere V.T. Chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl) aminomethyl]4-methyl-6-formyl-phenol: equilibrium and kinetics of copper (II) adsorption // Polymer. – 2004. – Vol. 45, № 18. – P. 6285–6290.

19 Rumyantseva E.V., Vladimirov L.V., Vikhoreva G.A., Gal'braikh L.S. Study IR spectroscopic study of sorption of Cu²⁺ ions on granulated chitosan // Fibre chemistry. – 2008. – Vol. 40, № 2. – P. 103-106.

20 Хотимченко Ю.С., Ермак И.М., Бедняк А.Е., Хасина Э.И., Кропотов А.В., Коленченко Е.А., Сергущенко И.С., Хотимченко М.Ю., Ковалев В.В. Фармакология некрахмальных полисахаридов // Вестник ДВО РАН. - 2005.- № 1. – С.72-82.

21 Миронов В.Ф., Карасева А.Н., Выштакалюк А.Б., Минзанова С.Т., Карлин В.В., Мустафин И.Г. Водорастворимые цинк- и никель-содержащие металлокомплексы пектиновых полисахаридов. Биологическая активность цинковых металлокомплексов // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. - 2004. - Т.5, №3. – С. 36-38.

22 Миронов В.Ф., Карасева А.Н., Цепяева О.В., Выштакалюк А.Б., Минзанова С.Т., Морозов В.И., Карлин В.В., Юнусов Э.Р., Миндубаев А.З. Некоторые новые аспекты комплексообразования пектиновых полисахаридов с катионами d-металлов // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. - 2003. - №3. – С. 45-50.

24 Панова Э.П., Кацева Г.Н., Дрюк В.Г. Взаимодействие солей железа (III) с яблочными и цитрусовыми пектинами // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского Серия «Биология, химия». – 2006. – Т. 19, №2. – С. 116-120

25 Лупейко Т. Г., Баян Е. М., Горбунов М. О. Использование карбонатсодержащего техногенного отхода для очистки водных растворов от ионов цинка (II) // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, № 9. С. 1482–1486.

30 Кондратюк Е.В., Лебедев И.А., Комаров Л.Ф. Очистка сточных вод от ионов свинца на модифицированных базальтовых сорбентах// Ползуновский вестник. 2006. № 2–1. С. 25–27.

31 Rodrigues D., Rocha-Santos T. A. P., Freitas A. C., Gomes A. M. P., Duarte A. C. Strategies based on silica monoliths for removing pollutants from wastewater effluents: A review // Science of The Total Environment. 2013. V. 461–462, № 9. P. 126–138.

34 Воропанова Л.А., Хмаро В.В., Швыдко А.С. Применение метода гальванокоагуляции для очистки стоков металлургических предприятий: тез. докл. 1-го междунар. симп. «Проблемы комплексного использования руд». С.-Петербург. СПб.: Гос. горный институт, 1994.

35 Колобов П.Ю. Кислотно-основное равновесие и сорбция ионов переходных металлов карбоксильным катионообменником КБ-2Э с различным количеством кросс-азента: дис. ...канд. хим. наук : 02.00.04. М.: РГБ, 2003.

36 Мешкова И.Н., Никашина В.А., Гринев В.Г., Ушакова Т.М., Серова И.Б., Кудинова О.И., Ладыгина Т.А., Новокшенова Л.А. Органоминеральный сорбент на основе цеолита и способ его получения. Патент RU 2 287857 С1. Заявлено 03.08.2005 г. Опубликовано 10.10.2006 г. бюл. № 28.

37 Переломов Л.В., Лагунова Н.Л., Переломова К.В. Адсорбция свинца натриевым бентонитом и бентонитом, модифицированным гидроксидом алюминия, в присутствии органических кислот // Известия ТулГУ. Технические науки. 2013. №6. Ч. 2. – С. 237 – 245.

38 Архиреев В.П., Ибрагимов М.А., Трофимова Ф.А. Влияние состава слоистых силикатов типа бентонитов на термостойкость резин из силоксанового каучука // Вестник Казанского технологического университета. 2009. №2. – С. 60 – 63.

39 Неверов А.Л., Гусев А.В., Минеев А.В. Бутовые растворы с низким содержанием твердой фазы для бурения комплексами ССК на основе бентонитов Таганского месторождения // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технология. 2013. №1. Т.6. – С. 95 – 106.

40 Буглак Н.П., Тарасенко В.С., Мирошниченко Н.В. Возможность использования природного адсорбента «Бента» (БЕНТОНИТ) в лечении и профилактике хронических интоксикаций ионами тяжелых металлов // Крымский терапевтический журнал. 2010. №2. Т. 2. – С. 337 – 339.

41 Хусид С.Б., Донсков Я.П. Получение функциональной кормовой добавки на основе рисовой муки и бентонита // Научный журнал КубГАУ. 2014. №101. – С. 1 – 10.

52 Балтага С. В., Пектиновые вещества бахчевых // Изв. Молд. фил. АН СССР. - 1959. - №5. - С. 23-33

53 Harholt, J.; Suttangkakul, A.; Scheller, H.V. Biosynthesis of Pectin. Plant Physiol. 2010, 153, 384–395.

Ғаламтор сілтеме тізімі

9 Ревич Б. А. Бентонитовые глины. <http://www.irms.ru/r-nerud/glina.php>.

23 Медеубаева Б.З., Сербя Н.Г., Абжаппаров А.А., Клейус Я.В. Исследование процесса комплексообразования в системе Cu (II)-инулин: http://www.rusnauka.com/12_EN_2008/Chimia/31347.doc.htm.

Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Жаппар Б.Н.

Название: Ауыр металл иондарын орғано-бейорганикалық сорбенттердің көмегімен тазалау

Координатор: Маржан Кусаинова

Коэффициент подобия 1: 3,2

Коэффициент подобия 2: 0,7

Тревога: 192

После анализа Отчета подобия констатирую следующее:

- ☒ обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;
- ☐ обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- ☐ обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

Обнаруженные в работе фрагменты логотипа относятся к наименованию организации, и стандартной форме задания на выполнение работы, к общепринятой терминологии, что не относится к плагиату. Считаю работу самостоятельной и допускаю к защите.

03.05.2019



Дата

Подпись Научного руководителя

Протокол анализа Отчета подобия

заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения

Заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения заявляет, что ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Жаппар Б.Н.

Название: Ауыр металл иондарын органо-бейорганикалык сорбенттердін көмегімен тазалау

Координатор: Маржан Кусаинова

Коэффициент подобия 1: 3,2

Коэффициент подобия 2: 0,7

Тревога: 192

После анализа отчета подобия заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения констатирует следующее:

- ☒ обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;
- ☐ обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- ☐ обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование:

Коэффициенты подобия 1 и 2 соответствуют нормам, наличие сигнала тревоги побуждает на использование днксов, из редактора формул, что не является признаком плагиата.

03.05.2019

Дата

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения

Окончательное решение в отношении допуска к защите, включая обоснование:

Автор работы Моллер В. Н.
допускается к защите, поскольку анализ
тематика работы, актуальность
темы. Работа допускается к за-
щите

03.05.2019

Вульф

Дата

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения