ДӘРІС 12. АУЫР МЕТАЛЛ ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ ҮШІН КӨМІРТЕКТІ НАНОМАТЕРИАЛДАРДЫ ҚОЛДАНУ

Дәрістің мақсаты. Көміртекті наноматериалдар арқылы ауыр металл иондарын сулы ортадан бөлу қағидаларын, сорбция механизмдерін және тиімділікке әсер ететін факторларды түсіндіру.

1. Ауыр металл иондарын судан бөлу мәселесі

Металлургия, гальваника, аккумулятор өндірісі және тау-кен кәсіпорындарының ағынды суларында Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) және басқа металл иондары кездеседі. Олар биологиялық ыдырамайды және белгілі жағдайларда тірі ағзаларда жиналуы мүмкін. Сорбция – еріген компонентті қатты материал бетінде немесе оның кеуекті құрылымында шоғырландыруға негізделген тазарту әдісі.

Көміртекті наноматериалдарға графен оксиді (GO), қалпына келтірілген графен оксиді (rGO), көміртекті нанотүтікшелер (CNT), кеуекті көміртек және олардың композиттері жатады. Тиімділік тек меншікті бет ауданына емес, функционалдық топтардың санына, кеуектердің қолжетімділігіне және ерітінді химиясына байланысты.

2. Көміртекті сорбенттердің негізгі ерекшеліктері

Материал	Басты ерекшелігі	Ескерілетін шектеу
Графен оксиді	–COOH, –OH және эпоксид топтары	Қабаттардың жиналуы, бөлудің қиындығы
Функционалданған CNT	Беттегі O/N/S топтарымен байланысу	Агрегация, бөлшектерді ұстап қалу
Кеуекті көміртек/композит	Кеуек желісі және реттелетін бет химиясы	Кеуектің бітелуі, регенерация шығыны

Беттік –COOH, –OH, $–NH_2$ және –SH топтары металмен кешен түзуге қатыса алады. Модификация кезінде жаңа байланысу орталықтары пайда болғанымен, шамадан тыс өңдеу кеуектердің жабылуына немесе механикалық тұрақтылықтың төмендеуіне әкелуі мүмкін.

3. Сорбция механизмдері

Катиондар үшін маңызды механизмдер: беттік кешен түзу, электростатикалық тартылыс және ион алмасу. Мысалы, карбоксилат топтары еквивалентті металл ионымен координациялық байланыс түзе алады; байланысу үлесі ерітіндінің pH-ына және функционалдық топтардың иондалуына тәуелді. Физикалық адсорбция да болуы мүмкін, бірақ металл катиондарының алынуын тек бет ауданы арқылы түсіндіру жеткіліксіз.

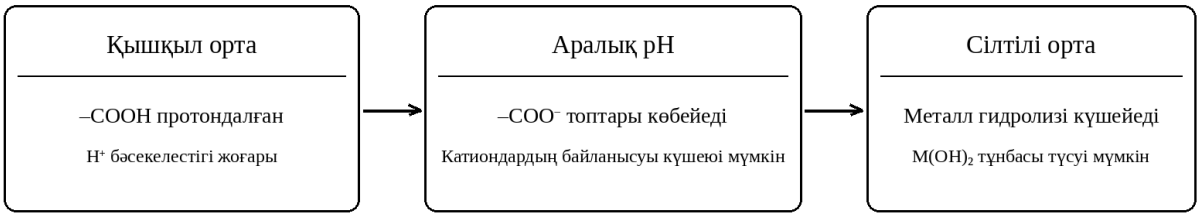


1-сурет. Металл катиондарының функционалданған көміртекті бетпен әсерлесуі (шартты сызба).

Сорбенттің таңдамалылығы металл ионының қасиеттері мен беттегі донорлық атомдарға тәуелді. –SH топтары кейбір металдарға жоғары жақындық көрсете алады. Наносорбентті судан толық бөлу үшін оны түйіршіктеу, мембранаға бекіту немесе магниттік компонентпен біріктіру тәсілдері қолданылады.

4. Сорбцияға әсер ететін негізгі факторлар

Ерітінді pH-ы екі үрдісті қатар анықтайды: сорбент бетінің зарядын және металл иондарының ерітіндідегі түрін. Төмен pH-та H^+ иондары байланысу орталықтарымен бәсекелеседі; pH көтерілген сайын карбоксил топтарының диссоциациясы артып, катион сорбциясы күшеюі мүмкін. Алайда жоғары pH-та металл гидроксидтері тұнбаға түсуі ықтимал. Сондықтан «жойылған металл» мөлшері әрқашан «адсорбцияланған металл» мөлшеріне тең емес.



Ескерту: сорбция мен гидроксид тұнбасының түзілуін міндетті түрде ажырату қажет.

2-сурет. pH өзгергендегі негізгі беттік және ерітінділік құбылыстар (схемалық).

Бастапқы концентрация C_0 артқанда сорбенттегі металл жүктемесі өсіп, белсенді орталықтар біртіндеп қанығады. Сорбент дозасы көбейсе, судан бөлінетін металдың үлесі жиі жоғарылайды, бірақ 1 г материалға шаққандағы сыйымдылық төмендеуі мүмкін. Байланысу уақыты, температура және араластыру жылдамдығы масса тасымалын өзгертеді.

Нақты ағынды суда Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} және басқа иондар сорбция орындары үшін бәсекеге түсуі мүмкін. $Cl^–$, $SO_4^{2–}$ және еріген органикалық заттар металл түрленуіне әсер етеді. Сондықтан зертханада бір ионды ерітіндіде алынған нәтиже күрделі өндірістік су үшін автоматты түрде қайталанбайды.

5. Металдардың химиялық түріне байланысты ерекшеліктер

Pb^{2+}, Cd^{2+} және Cu^{2+} үшін оттекті немесе азотты топтары бар сорбенттермен кешен түзу маңызды. Ал Cr(VI) көбіне $HCrO_4^–$ және $CrO_4^{2–}$ сияқты анион түрінде болатындықтан, оның сорбциясы оң зарядталған беттерде, әсіресе қышқыл ортада күшеюі мүмкін. Кейбір көміртекті материалдар Cr(VI)-ды Cr(III)-ке тотықсыздандырады; мұндай жағдайда адсорбция мен тотығу-тотықсыздануды бөлек бағалау керек.

6. Эксперименттік деректерді түсіндіру

Тепе-теңдік изотермалары сорбция сыйымдылығын және концентрациямен байланысын бағалайды. Лэнгмюр моделі шектелген сыйымдылықты сипаттайды, ал Фрейндлих моделі біртекті емес бетке эмпирикалық сипаттама береді. Уақыт бойынша деректерді псевдо-бірінші немесе псевдо-екінші ретті кинетикалық модельдермен салыстыруға болады; бірақ модельдің жақсы сәйкес келуі жалғыз өзі химиялық механизмді дәлелдемейді.

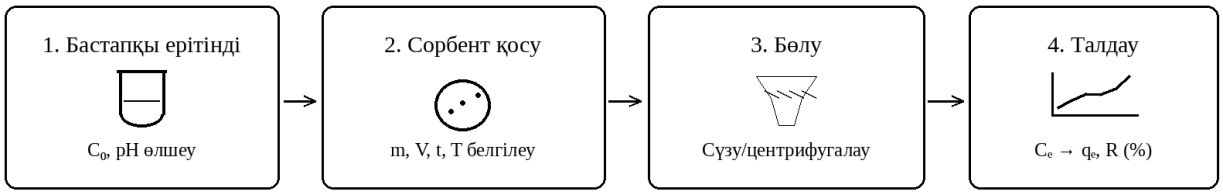
Материалды бағалағанда тек максимал сыйымдылыққа емес, нақты pH-қа, сынама құрамына, регенерациядан кейінгі тиімділікке және сорбенттің судан толық бөлінуіне назар аударылады. Нанобөлшектердің тазартылған суға өтуіне жол бермеу — практикалық қауіпсіздік талабы.

Сыйымдылықтарды салыстырғанда тәжірибенің барлық шарттары бірдей болғаны маңызды. Бір зерттеуде 10 мг/л, екіншісінде 500 мг/л металл қолданылса, тек q мәндерін қатар қою материалдардың бірін екіншісінен жақсы деп айтуға жеткіліксіз. Салыстыруға pH, доза, жанасу уақыты, температура және бастапқы концентрация бірге беріледі.

Құрылымдық талдаулар механизмді түсіндіруге көмектеседі: BET кеуектілік пен бет ауданын, FTIR функционалдық топтарды, XPS беттің химиялық күйін, SEM–EDS морфологияны және элементтердің таралуын сипаттайды. Алайда жеке әдістің сигналы сорбция механизмінің толық дәлелі бола алмайды; нәтижелер бірнеше тәсіл арқылы өзара тексеріледі.

7. Сорбция тиімділігін есептеу және тәжірибе жүргізу

Статикалық тәжірибеде белгілі көлемдегі металл ерітіндісіне өлшенген сорбент енгізіледі. Ерітіндінің pH-ы реттеліп, берілген уақыт бойы араластырылады. Кейін сорбент сүзу немесе центрифугалау арқылы бөлінеді, ал сүзіндідегі металл концентрациясы AAS, ICP–OES немесе ICP–MS әдістерімен анықталады.



Үлгі: бақыланатын параметрлер мен талдау нәтижелерін хаттамаға тіркеу

3-сурет. Ауыр металл иондарын статикалық сорбциялау тәжірибесінің кезеңдері.

Тепе-теңдік сорбциялық сыйымдылық: $q_e = (C_0 - C_e)\cdot V / m$, мг/г. Мұнда C_0 және C_e — бастапқы және тепе-теңдік концентрациялар (мг/л), V — ерітінді көлемі (л), m — құрғақ сорбент массасы (г). Металды бөлу дәрежесі: $R = (C_0 - C_e) / C_0 \cdot 100\%$.

Есептеу мысалы (шартты деректер). $C_0 = 100$ мг/л, $C_e = 20$ мг/л, $V = 0{,}100$ л, $m = 0{,}200$ г болса: $q_e = (100 - 20)\cdot 0{,}100 / 0{,}200 = 40$ мг/г; $R = 80\%$. Бұл мәндер тәжірибелік нәтиже емес, есептеу ретін көрсетуге арналған.

8. Сенімділік, регенерация және қолдану перспективалары

Нәтижелердің сенімділігі үшін кемінде үш параллель тәжірибе жүргізіп, орташа мән мен стандартты ауытқуды көрсету ұсынылады. Бос сынама, сорбентсіз бақылау, pH өзгерісін бақылау және ерітіндідегі металл балансы қажет. Тұнба пайда болса, оны сорбентпен байланысқан металдан бөлек анықтаған дұрыс.

Қаныққан сорбентті қышқылдық немесе комплекс түзуші ерітінділермен десорбциялап регенерациялауға болады, алайда әдіс материалдың төзімділігіне және металл түріне қарай таңдалады. Көп циклдік пайдалануда сорбция тиімділігі, көміртек материалдарының шайылуы және металға бай десорбатты қауіпсіз өңдеу қатар бағаланады.

9. Технологиялық қолдану және шектеулер

Үздіксіз тазартуда сорбентті тұрақты қабатқа немесе мембранаға бекітеді. Бұл жағдайда су шығыны, шығу қисығы, қысымның төмендеуі және қызмет ету мерзімі анықталады. Статикалық q_e мәні динамикалық сүзгінің жұмыс сыйымдылығын алмастырмайды. Өндірістік суда алдын ала сүзу, pH бақылауы және металлға бай десорбатты қауіпсіз өңдеу қажет.

Қорытынды

Көміртекті наноматериалдар ауыр металл иондарын судан бөлуге мүмкіндік береді. Тиімді таңдау үшін беттік функционалдық топтар, ерітінді pH-ы, иондық құрам, кинетика және регенерация қасиеттері бірлесіп зерттелуі тиіс. Тұндыру құбылысын сорбциядан ажырату — нәтижені дұрыс түсіндірудің негізгі шарты.

Бақылау сұрақтары

1. GO және функционалданған CNT металл иондарын қандай топтармен байланыстырады? 2. pH сорбцияға не себепті әсер етеді? 3. Сорбция мен тұндырудың айырмашылығы қандай? 4. q_e және R қалай есептеледі? 5. Неге күрделі ағынды суда бәсекелес иондарды зерттеу қажет?

Ұсынылатын әдебиеттер

1. Carbon nanotubes and graphene-based materials for adsorptive removal of metal ions. Applied Surface Science Advances. 2023, 16, 100431. DOI: 10.1016/j.apsadv.2023.100431. 2. Nanomaterials for the removal and detection of heavy metals: a review. Environmental Science: Nano. 2025. DOI: 10.1039/D4EN01041H.