

Амангелді А. А., Сағынтай М. Р., академик Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, химия факультеті, гр Хе-21, студенттер
(Ғылыми жетекшісі - х.ғ.д., профессор Амерханова Ш. К)

АЦЕТИЛАЦЕТОНМЕН ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН БЕЛСЕНДЕНДІРІЛГЕН АҒАШ КӨМІР СОРБЕНТІНДЕ ЛАНТАН (III) ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛЫҚ КОНЦЕНТРЕЛЕУ

Экономиканың бәсекеге қабілеттілігін ғылыми – техникалық прогресс, ең алдымен, жоғары технологиялық салалардың жағдайы мен дамуымен анықтайды. Қазіргі кезде қандай болмасын экономикада ең негізгі көрсеткіш болып түрлі сферадағы елдің тұтынуындағы сирек жер элементтері болып табылады. Бұл материалдар өндірілетін өнімнің қасиетін өзгертеді.

Сорбциялық концентрлеу жоғары коэффициентті концентрлеуді қамтамасыз етеді, сандық шығару, үлгінің компоненттерін тез бөліп алу, сондай-ақ талдаудың (анализдің) ағындық жүйесінде қолдануға ең қолайлы болып табылады.

Соңғы жағдайда сирек жер элементтерінің иондарын ерітіндіден гидрофобты комплекс түрінде органикалық реагенттермен бөліп алады. Сирек кездесетін элементтерді бөлу олардың химиялық қасиеттерінің жақындығына байланысты ерекше ғылыми қызығушылық тудыруда[1]. Сирек жер элементтер тобының салыстырмалы анық, химиялық ерекшелігіне қарамастан күрделі құрамды ерітінділерден лантаноидтарды бөліп алу қарапайым тапсырма болып табылмайды. Жұмыстың өзектілігі қатты сорбент бетінде лантаноидтың сорбциясына байланысты жаңа термодинамикалық мәліметтер алынған мәліметтер бойынша сирек жер элементтерін бөліп алуды қолданысқа енгізу.

Жұмыстың мақсаты - лантан (III) иондарын ацетилацетонмен түрлендірілген белсендендірілген ағаш көмір сорбенті арқылы концентрлеу.

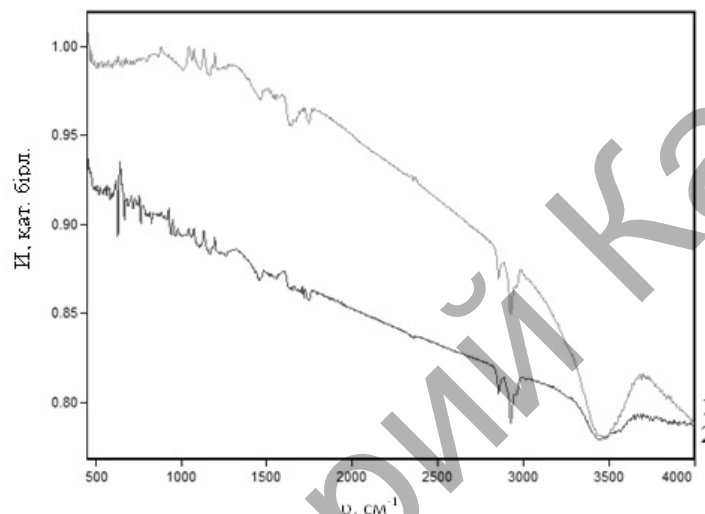
Лантан (III) иондарын ацетилацетонмен түрлендірілген белсендендірілген ағаш көмір сорбентінде сорбциясын зерттеу үшін матрица арқылы алдын-ала жоспарлау әдісі қолданылды[2]. Негіз ретінде 3-факторлы 5-деңгейлі матрица алынды: $T = 298-318$ К, $C(LaCl_3 \cdot 6H_2O) = 5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}$, $pH = 4-8,1$ - кестеде тәжірибені жүргізу шарттары көрсетілген.

Кесте 1. Сорбция процесін жүргізу шарттары

№	T, (K)	C_{Me} (моль/л)	pH
1	298	$5 \cdot 10^{-3}$	4
2	298	10^{-3}	5
3	298	$5 \cdot 10^{-4}$	6
4	298	10^{-4}	7
5	298	$5 \cdot 10^{-5}$	8
6	303	$5 \cdot 10^{-3}$	5
7	303	10^{-3}	6
8	303	$5 \cdot 10^{-4}$	7
9	303	10^{-4}	8
10	303	$5 \cdot 10^{-5}$	4
11	308	$5 \cdot 10^{-3}$	6
12	308	10^{-3}	7
13	308	$5 \cdot 10^{-4}$	8
14	308	10^{-4}	4
15	308	$5 \cdot 10^{-5}$	5
16	313	$5 \cdot 10^{-3}$	7
17	313	10^{-3}	8
18	313	$5 \cdot 10^{-4}$	4

19	313	10^{-4}	5
20	313	$5 \cdot 10^{-5}$	6
21	318	$5 \cdot 10^{-3}$	8
22	318	10^{-3}	4
23	318	$5 \cdot 10^{-4}$	5
24	318	10^{-4}	6
25	318	$5 \cdot 10^{-5}$	7

Белсендендірілген ағаш көмір сорбенті концентрленген $c=10^{-3}$ моль/л ацетилацетон ерітіндісімен түрлендірілді. Сорбенттің меншікті бетінде әсер ететін топтарды анықтау мақсатында сорбенттің түрлендіруге дейінгі және түрлендіруден кейінгі үлгілеріне ИҚ-Фурье-спектроскопиялық анализ әдістері жүргізілді (1 сурет).



1 сурет. 1- Ацетилацетонмен түрлендірілген белсендендірілген ағаш көмір сорбентінің, 2- бастапқы белсендірілген ағаш көмір сорбентінің ИҚ-Фурье-спектрлері

ИҚ-Фурье-спектрінде 1661см^{-1} , 3471см^{-1} ерекше жұтылу аймақтары байқалады. $1660\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ аралығындағы жолақтар $\text{C}=\text{O}$ (алкил) тобының бар екендігін көрсетеді. Яғни органикалық түрлендіргіштің иондары сорбент бетіне орналасқан.

Статикалық режим бойынша сорбциялау процесінен кейінгі металлдың концентрациясы спектрофотометрлік әдіс арқылы анықталды.

Сапалық адсорбцияда A мәні белгіленген шектен артығымен алынған фазалармен салыстырғандағы ерітіндідегі тепе-теңдік санымен анықталады. Салыстыру мәні берілген ерітіндідегі жұмсалған катионның концентрациясын металл ионымен және сорбент ерітіндісімен араластыру кезінде, зерттелетін ион мен сорбенттің адсорбциялық қабілеті байқалады.

Тәжірибелік A адсорбция ұзақтығын қатты сорбентте ерітілген ерітіндінің бөлу дәрежесін келесі теңдеу арқылы анықтайды. Сорбцияны (A , моль/г) металл иондарының бастапқы $C_{\text{баст}}$ және соңғы $C_{\text{соңғы}}$ концентрациясының шамасымен, ерітінді көлемін және сорбент массасын m ескере отырып, формула бойынша анықталады:

$$a = \frac{(C_{\text{баст}} - C_{\text{соңғы}}) \cdot V_e}{m_{\text{сорб}}} = \frac{C_{\text{тепе-теңдік}} \cdot V_e}{m_{\text{сорб}}}$$

мұндағы, $C_{\text{баст}}$ – ерітіндінің бастапқы концентрациясы, моль/л, $C_{\text{соңғы}}$ – сорбциядан кейінгі ерітіндідегі иондардың концентрациясы, моль/л, $m_{\text{сорб}}$ – сорбент массасы, г, V_e – ерітінді көлемі, л., $C_{\text{тепе-теңдік}} = C_{\text{баст}} - C_{\text{соңғы}}$ – тепе теңдік концентрациясы

Статикалық режимде адсорбциялану процесін зерттеудегі тәжірибелер математикалық жоспарлау әдісімен есептелді, нәтижесінде реакцияға әсер ететін барлық факторларды: рН, ерітіндінің бастапқы концентрациясы, температура сипаттайтын Протодьяконовтың жалпы теңдеуі шығарылды:

$$Y_{(a, \text{жалпы})} = \frac{(-7 \cdot 10^{-9} \cdot pH^3 + 7 \cdot 10^{-7} \cdot pH^2 - 2 \cdot 10^{-5} \cdot pH + 8 \cdot 10^4)}{1,1 \cdot 10^4} \cdot \frac{(0,42 \cdot C_{Me} - 4 \cdot 10^{-5})}{1}$$

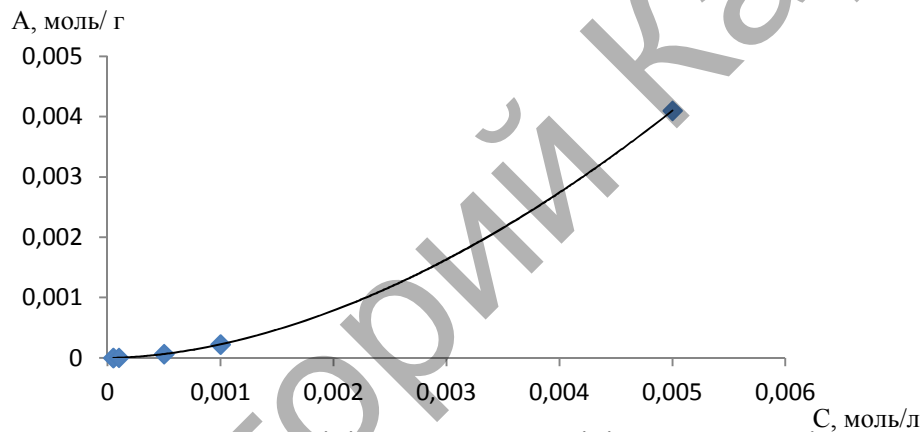
$$\cdot \frac{(-7 \cdot 10^8 \cdot T^3 + 7 \cdot 10^6 \cdot T^2 - 2 \cdot 10^4 \cdot T + 8,2 \cdot 10^{-3})}{1}$$

$$Y_{(C_{\text{тепе-теңд}}, \text{жалпы})} = \frac{(-6 \cdot 10^{-4} \cdot pH^2 + 6,9 \cdot 10^{-3} \cdot pH - 0,01)}{1,1 \cdot 10^3} \cdot \frac{(4,16 \cdot C_{Me} - 4 \cdot 10^{-4})}{1}$$

$$\cdot \frac{(-7 \cdot 10^8 \cdot T^3 + 7 \cdot 10^6 \cdot T^2 - 2 \cdot 10^4 \cdot T + 8,2 \cdot 10^{-3})}{1}$$

Берілген теңдеулер жоғарыда көрсетілген факторлардың сорбция процесіне әсерін бағалауға мүмкіндік береді.

Лантан (III) иондарын статикалық режимде ацетилацетонмен түрлендірілген белсендендірілген ағаш көмір сорбентімен сорбциялағаннан кейінгі адсорбциялық изотермасы келесісуретте берілген (2 сурет).



2 сурет. Ацетилацетонмен түрлендірілген белсендендірілген ағаш көмір сорбентінде лантан (III) иондарының адсорбциялық изотермасы

2 суретте көрсетілгендей бастапқы ерітіндінің концентрациясы $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л болғанда адсорбция көрсеткіші жоғары шаманы көрсетеді, яғни сорбциялану процесі жақсы жүреді.

Лантан (III) адсорбциясының эксперименталдық изотермаларын сипаттау үшін Ленгмюр, Фрейндлих, БЭТ (Брунауэр, Эммет және Теллер) және ГАБ (Гуггенгейм, Андерсон, де Бур) адсорбциялық модельдерінің берілген жүйеге қолданылуы зерттелді. Лантан (III) иондарын ацетилацетонмен түрлендірілген белсендендірілген көмір сорбентінде сорбциясын сипаттауда ГАБ моделін қолдану жоғары көрсеткіштер көрсетеді.

$$F(\text{ГАБ}) = \frac{a_0}{(1 - ka_0)V(a_0)} = \frac{1}{C_G k V_{mG}} + \frac{C_G - 1}{C_G V_{mG}} a_0$$

мұндағы, $V(a_0) - a_0 = p/p_s$ кезіндегі бір грамм адсорбент бетіндегі адсорбат көлемі, V_{mG} -адсорбциялық қабаттың сыйымдылығы, C_G – ГАБ тұрақтылық теңдеуі, C_G – БЭТ тұрақтысы.

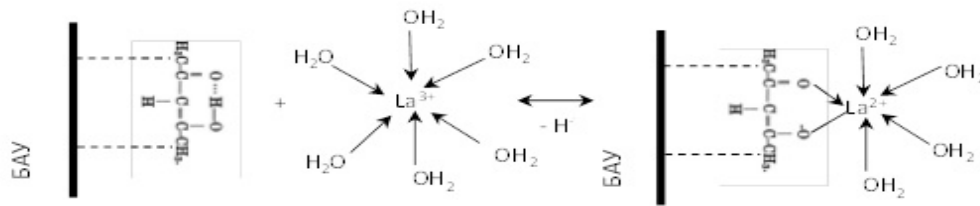
Теңдеу бойынша тепе-теңдік константлары есептеліп, термодинамикалық параметрлері анықталды[3]. Адсорбция үрдісін жүргізу кезіндегі әртүрлі температурадағы айырмашылықтар сорбцияның термодинамикалық сипаттамаларын есептеуге мүмкіндік берді: энтальпия (ΔH), Гиббс энергиясы (ΔG) және энтропия (ΔS) өзгерісі, олар сорбция механизімін дәлелдеу үшін қажет. 2-кестеделантан (III) иондарының ацетилацетонментүрлендірілген белсендендірілген ағаш көмір сорбентімен сорбциясының термодинамикалық параметрлері көрсетілген.

Кесте 2. Лантан (III) ионының ацетилацетонмен модифицирленген белсендендірілген ағаш көмір сорбентімен сорбциясының термодинамикалық параметрлері.

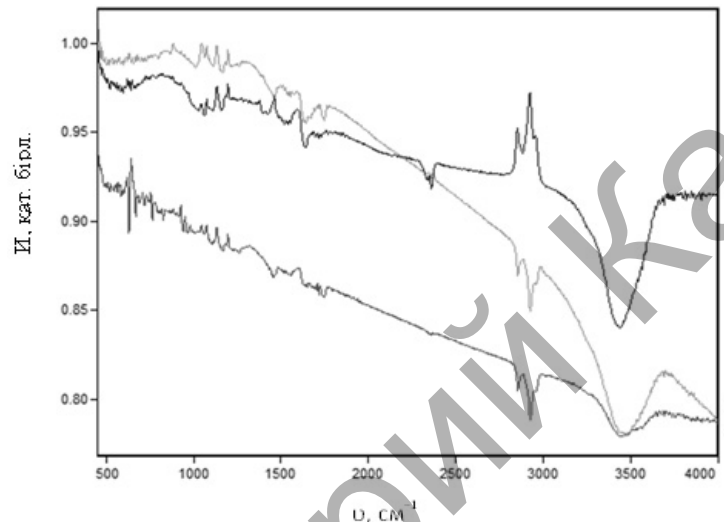
T, K	298	303	308	313	318
pH	$\Delta_r H_T^\circ, \text{кДж/моль}$				
4	-6,30	-6,30	-6,29	-6,29	-6,29
5	-4,66	-4,66	-4,65	-4,65	-4,65
6	-6,35	-5,53	-4,72	-3,90	-3,08
7	-9,61	-7,19	-4,77	-2,34	0,07
8	-16,12	-12,06	-7,99	-3,93	0,12
	$-\Delta_r G_T^\circ, \text{кДж/моль}$				
4	13,94	13,83	13,73	13,63	13,54
5	12,82	12,74	12,66	12,59	12,52
6	12,62	12,52	12,47	11,13	12,32
7	13,07	12,93	12,86	12,80	12,76
8	14,91	14,68	14,55	14,47	14,40
	$\Delta_r S_T^\circ, \text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}$				
4	25,62	-24,86	-24,14	-23,45	-22,80
5	27,37	-26,68	-26,01	-25,37	-24,76
6	21,04	-23,06	-25,17	-23,10	-29,05
7	-11,59	-19,26	-27,14	-35,09	-43,09
8	4,04	-8,80	-22,01	-35,34	-48,74

Кестедегі мәліметтерге сүйенсек айтарлықтай тұрақты сорбциялық комплекстер pH=8 шамасында түзіледі, бұл лиганда құрылысының өзгеруіне, яғни кето- формадан енолдық күйге ауысуына байланысты. Әдебиет мәліметтері бойынша ацетилацетон әр түрлі pH шамасында үш түрлі формада болатыны белгілі $AAK \leftrightarrow AAE \leftrightarrow AAE^- + H^+$, кетон, енол және енолат-ион. pH 1-ден 7 шамасы аралығында кето формада және енолдық формада болады, алайда ерітіндінің pH жоғарылаған сайын енолдық форманың тұрақтылығы жоғарылайды, сондықтан металл иондарымен реакцияға түсу нәтижесінде протонның ыдырау мүмкіндігі жоғарылайды, сонымен қатар температураның бұзушы әсері де күшейе түседі[4]. Лантан ионының ацетилацетонмен түзілетін комплексі хелатты болып табылады, бұны pH шамасы 8 және 298 K температурасында айқын байқалады, яғни сорбцияның энтропия өзгерісі оң шамаға өзгерген. Әлсіз қышқыл ортада температураның жоғарылауы энтальпияның өзгеруіне аса әсер етпейді, pH > 7 шамаларында сорбциялық комплекс пайда болу процесіне Гиббс энергиясының энтальпиялық құрушысының өзгерісі үлкен әсер ете бастайды, мұндай эффект T=318 K және pH=7 кезінде байқалады. Төменгі температурада комплекстің Гиббс энергиясына лантан – оттегі байланысының электростатикалық құраушылары, ал жоғары температурада – ковалентті құраушылары әсер ететіні белгілі.

Сондықтан, pH =8 шамасында ацетилацетон және белсендендірілген ағаш көмірі сорбентінде сорбцияланған лантан (III) иондарының әрекеттесуі келесі сызба бойынша жүреді:



3 сурет. Ацетилацетонмен түрлендірілген белсендендірілген ағаш көмірі (БАУ) сорбенті бетіндегі лантан (III) ионының адсорбциясының сызбасы



4 сурет. 1- Ацетилацетонмен түрлендірілген белсендендірілген ағаш көмір сорбентімен лантан (III) ионын концентрлегеннен кейінгі сорбенттің, 2- ацетилацетонагентімен модифицирленген белсендірілген көмір сорбентінің, 3- бастапқы белсендірілген көмір сорбентінің ИҚ-Фурье-спектрлері

Лантан (III) иондарын концентрлегеннен кейінгі сорбенттің ИҚ-Фурье-спектрінде 2364cm^{-1} және 2927cm^{-1} жұтылу аймақтары айқын байқалған (4 сурет). Әдебиет мәліметтеріне сүйеніп, 2927cm^{-1} жұтылу аймағында лантан ионын көрсететінін болжауға болады [5].

Лантан (III) ионының ацетилацетон арқылы модифицирленген белсендірілген ағаш көмір сорбентімен концентрлеуін зерттеуде термодинамикалық көрсеткіштер және ИҚ-Фурье спектроскопия анализі жүргізілді. Нәтижелерді қорытындылағанда, лантан (III) иондарын берілген сорбентпен концентрлеу мүмкін, әрі тиімді. Лантан (III) иондарын ацетилацетонмен түрлендірілген белсендендірілген ағаш көмір сорбентімен концентрлеу температура шамасы 298K және $\text{pH} = 8$ кезінде жоғары нәтижелер көрсетеді.

Әдебиеттер:

1. Терещенкова А.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Сорбционное концентрирование лантана на модифицированных малополярных сорбентах. -Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 54. № 4. 2013. -203-209 с.

2. Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. Алматы: Наука, 1977. -37 с.

3. Зеленцов В.И., Дацко Т.Я. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия фтор // Журн. Электронная обработка материалов. № 6. 2012. -65-73 с.

4. R. K. Broszkiewicz, T. Söylemez, D. Schulte-Frohlinde. Reactions of OH Radicals with Acetylacetone in Aqueous Solution. A Pulse Radiolysis and Electron Spin Resonance Study. Z. Naturforsch. 37b. 1982. - 368-375p.

Аманкелді Д.Б., академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, математика және ақпараттық технологиялар факультеті, МИнф-67 тобы, студент
(*ғылыми жетекші – ф.-м.ғ.к, доцент Омаров А.М.*)

КОМПЬЮТЕРЛІК МОДЕЛЬДЕУ – ҚАЗІРГІ ЗАМАНҒЫ ҒЫЛЫМИ ТАНЫМНЫҢ БАСҚАРУШЫ ПРИНЦИПІ

Ерте заманда модельдеу түсінігі құрылыс және архитектура саласында қолданылса кейін жаратылыстану ғылымдарында, келе-келе қоғамдық гуманитарлық ғылымдарға да енді. Модельдеу – адамның өз іс-әрекетін алдын-ала жоспарлап, дұрыс шешім қабылдауына әсер етеді.

Модель объектінің қандай да бір қасиеттеріне ие болуы керек. Бірақ модель объектінің толық көшermесі бола алмайды. Оның қандай болатыны бастапқы объектіні не үшін зерттеп жатқанымызға байланысты. Сондықтан бір объектінің зерттеу мақсатына қарай бірнеше модельдері бола алады.

Модельге мысал ретінде әдеби шығарманы, ғимараттың макетін немесе қағаздағы сызбасын, киім үлгісін, адам қаңқасын, глобусты, тартылыс күші формауласы тағы басқаларын айтуға болады.

Модельдер көрсетілуіне қарай екі үлкен топқа бөлінеді – материалдық және ақпараттық. Материалдық модельді заттық немесе физикалық деп айтуға болады. Олар түпнұсқаның геометриялық немесе физикалық қасиеттерін көрсетеді. Материалдық модельге мысал ретінде қарапайым балалардың ойыншығын алуға болады. Олардың көмегімен балалар қоршаған орта жөнінде түсінік алады.

Ал ақпараттық модель деп объектінің, процестің, құбылыстың қасиеттері мен күйін және сыртқы әлеммен өзара байланысын сипаттайтын ақпараттар жиынтығын айтамыз. Ақпараттық модельдің өзі вербальдік және таңбалық деп бөлінеді. Вербальдік модель дегеніміз ойша немесе әңгіме түріндегі ақпараттық модель.

Мысалы адам жолда келе жатып бағдаршам түсіне немесе келе жатқан көліктерге қарап ойша алдын-ала жолды қиып өту жоспарын құрады – бұл вербалдік модель [1, 47-49 б.].

Таңбалық модель деп арнайы таңбалармен, яғни кез-келген жасанды тіл құралдарымен көрсетілген ақпараттық модельді айтады. Таңбалық модельге – сурет, график, сызба, мәтін мысал бола алады. Адамның ойындағы вербальдік модель әртүрлі таңбалар арқылы көрсетілуі мүмкін.

Көрсету түріне (таңбаға) қарай ақпараттық модельді мынандай топтарға жіктеуге болады:

Геометриялық модель – графикалық пішіндер мен көлемді конструкциялар

Ауызша модель – ауызша және жазбаша сипаттаулар

Математикалық модель – математикалық формулалар арқылы беру

Құрылымдық модельдер – схема, графиктер мен кестелер тағы басқа.

Компьютерлік модельдеу – қазіргі заманғы ғылыми танымның басқарушы принципі. Сондықтан, ғылыми-практикалық зерттеулерде оның атқаратын міндеті аса жоғары. Қазіргі кезде ғылыми-практикалық зерттеулерде компьютерлік модельдеу танымның негізгі құралдарының бірі болып табылады. Ол инженер мамандардың білуге тиісті жобалау, талдау, сараптау іс-әрекетінде маңызды міндет атқаратын таным құралдарының ең қуаттыларының қатарына жатады. Компьютерлік модельдеудің мән-мағынасы, маманның нақты объектіні практикада толық зерттеу мүмкін емес жағдайда, оны есептеу алгоритмдерінің көмегімен компьютер арқылы іске асыратын, сол нақты объектіні математикалық модельмен алмастыру болып табылады.