«Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті» Ке АҚ

ӘОЖ: 661.183.2 Қолжазба құқығында

ДИЯРОВА БАНУ МАРАЛБЕКҚЫЗЫ

Ағынды суларды тазарту үшін күріш пен мұнай қалдықтарынан жаңа сорбенттер синтезі және физика-химиялық зерттеулері

8D05301 – Химия

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілері
хим. ғыл. докт., проф.
Джиембаев Б.Ж.
Хим. Ғыл.канд., проф.
Аппазов Н.О.

Португалия, Лиссабон, Nova de Lisboa университеті, Departamento de qumica faculdade ciencies e technologia докторы, профессор Lygina Olena

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2024

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі стандарттарға сәйкес сілтемелер пайдаланылған:

МемСТ 7.1-2003 Ақпарат, кітапхана және баспа стандарттары жүйесі. Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттама. Құрастырудың жалпы

талаптары мен ережелері.

МемСТ 7.32-2001 Ақпарат, кітапхана және баспа стандарттары жүйесі. Ғылыми-зерттеу жұмысы туралы есеп. Дизайн құрылымы мен ережелері.

МемСТ 8.417-81 Өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Физикалық шамалардың бірліктері.

МемСТ 7.1-84 Дереккөздерге сілтемелер.

МемСТ 125-97 Белсендірілген көмірдің сорбциялық қасиетін анықтау әдісі

МемСТ 16190-70 Үйінділік тығыздығын анықтау әдісі

МемСТ 17219 -71* Су бойынша жалпы кеуектер көлемін анықтау әдісі

МемСТМемСТ 6217-74 Йод бойынша адсорбциялық белсенділікті анықтау

МемСТ 4453-74 Метилен көгі бойынша адсорбциялық белсенділікті анықтау

МемСТ18164-72 Құрғақ қалдықты анықтау әдісі

МемСТМемСТ 57164-2016 Иіс, дәм және лайлықты анықтау әдістері

МемСТ 18190-72 Бос қалдық хлорды анықтау әдісі

МемСТ18165-2014 Алюминий құрамын анықтау әдістері

МемСТ31957-2012 Карбонаттар мен гидрокарбонаттардың сілтілігі мен массалық концентрациясын анықтау әдістері

МемСТ 4151 Жалпы кермектілікті анықтау әдісі. Карбонат және гидрокарбонатты титриметрия әдісімен анықтау

МемСТ 4011-72 Жалпы темірдің массалық концентрациясын өлшеу әдістері

МемСТ 18165-89 Алюминийдің массалық концентрациясын анықтау әдісі

МемСТ 4388-72 Мыстың массалық концентрациясын анықтау әдістері

МемСТ 33045-2014 Нитраттардың мөлшерін анықтау әдістері

МемСТ 18190-72 Қалдық бос хлордың мөлшерін анықтау әдістері

МемСТ 4245-72 Хлоридтердің мөлшерін анықтау әдістері

МемСТ 4974-2014 Марганецтің мөлшерін фотометриялық әдістермен анықтау

МемСТ 31940-2012 Сульфаттардың мөлшерін анықтау әдістері

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

МАА - мұнай айдауға арналған аппарат
кДж – килоджоуль
м – метр
м. ү. - миллиондық үлес
мкм – микрометр
мПа – мегапаскаль
НҚ - нормативтік құжат
нм – нанометр
см – сантиметр
со – бірлескен
C_{init} - бастапқы концентрация
C_{eql}--тепе-теңдік концентрациясы
Rem % - адсорбция тиімділігі
LV - төмен вакуумдық
SEM – сканерлеуші электронды микроскоп
ПВА – поливинилацетат
БЭТ – Брунауэр-Эммет-Теллер
ТКМ – төмен калориялық мән
ЖКМ – жоғары калориялық мән
КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза
ТЭМ – трансмиссиялық электронды микроскопия

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы

Диссертациялық жұмыста ауылшаруашылық және техногендік қалдықтарды қайта өңдеу арқылы ағын суларды тазалауға арналған екіншілік өнім – адсорбенттер алуға арналған. Күріш және мұнай қалдықтарының со-термолизі арқылы адсорбент алудың әдістері салыстырылып, оңтайлы жағдайлары анықталды. Диссертациялық жұмыста алынған адсорбенттің құрамы мен құрылысына физика-химиялық талдау әдістерімен зерттеулер жүргізілді.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі

Күріш – әлемдегі маңызды азық-түлік өнімдерінің бірі, ол бидайдан кейін өндірісте екінші орынды алады. Күрішті орып жинау кезінде күріш сабаны, дәндерін жармаға айналдыру нәтижесінде кремнийдің ерекше кеуекті қабаттары бар күріш қауызы деп аталатын қалдықтар жиналады. Бұл қалдықтардың – 20% дейін қауыз және 50% дейін сабан болып табылады.

Күріш қалдығынан дүние жүзінде жыл сайын шамамен 485 миллион тонна күріш қауызы өндіріледі. Қызылорда облысында республикада өндірілетін күріштің 85 % астамы өсіріледі. Өңірдегі алқаптарда орта есеппен 500 тонна сабан және 100 тонна қауыз қалдықтар жиналады. Жиналған күріш қалдықтары бірнеше жыл бұрын өртеу әдісімен жойылған. Алайда өртеу кезінде адам денсаулығына зиянды заттар яғни, күріш қауызынан майда дисперсті кремний диоксиді бөлінеді. Қауыз құрамындағы кремний диоксиді жер бетінде ыдырамайды, ауада ұшып жүреді, сондықтан бұл адамда емі жоқ силикоз ауруын тудырады. Силикоз – қайтымсыз және емделмейтін ауру. Бұл ауру туберкулез, бронхит және өкпе эмфиземасы ауруларының қауіпін артады. Қызылорда өңірі желді ауа-райымен ерекшеленеді, бұл өз кезегінде дисперсті кремний диоксидін алыс қашықтарға таратады және адамдар мен жануарлардың денсаулығына қауіп төндіреді.

Қазіргі таңда күріш қалдықтарын жою үшін жем шөп өнімдеріне қосып өңдеу тәсілі қолдынылады. Бұл әдістің тиімсіздігі күріш қауызының құрамындағы лигниннің (латынша lignum - ағаш) болуы, ол өсімдіктердің жасушаларында кездесетін күрделі полимерлі зат. Қауыз құрамының 70 % коректік заттар, 10 % әртүрлі емдік заттар, 20 % лигнин құрайды. Лигниннің зияны – ас қорыту кезінде малдың асқазанын тітіркендіреді және қорытылмайды. Күріш қауызын жоюдың бұл әдісінің де тиімсіздігін байқауымызға болады.

Бұл зерттеу жұмысында кеңінен қолданылатын екіншілік өнім адсорбент – белсендірілген көмір алу үшін күріштің қауызы мен сабанын және мұнай қалдығын пайдалану ұсынылған.

Белсендірілген көмір химиялық технологияның көптеген процестерінде қолданылады. Қалдық газдар мен ағынды суларды тазарту белсендірілген көмірдің адсорбциясымен жүргізіледі. Тек белсендірілген көмір ғана ауыз судың тазалығына үнемі өсіп келе жатқан талаптарды қанағаттандыруға мүмкіндік береді. Заманауи адсорбциялық технологияның сәтті дамуына көбінесе оны өндіру әдістерінің жақсаруына байланысты осы өнімнің сапасын үнемі жақсарту ықпал етеді. Бірқатар процестерде белсендірілген көмірді өнеркәсіптік қолдану тиісті реактивация әдістерін әзірлегеннен кейін ғана мүмкін болады.

Қалдықтарды басқару мен Қазақстан Республикасының тұрақты даму міндеттерін іске асыру мақсатында техногендік шикізатты – қатты және сұйық қалдықтарды экологиялық қауіпсіз және пайдалы қайталама өнімдерге – өнеркәсіптік ағындарды ауыр металдардан және органикалық ластауыштардан тазалауға арналған адсорбенттерге қайта өңдеудің жоғары бәсекелі технологиясын әзірлеу қазіргі таңда өзекті болып табылады.

Қалдықтарды өңдеудің инновациялық технологиясын жасау үшін көміртекті микро және наноқұрылымдарды қалыптастыру үшін көміртегі қаңқасын қайта құру процестері қатты және сұйық органикалық қалдықтардың қоспаларын бірлесіп термиялық өңдеу арқылы жүреді. Қазіргі уақытта бұл аймақ табиғи шикізатты өңдеу және қайталама өнімдерді коммерцияландыру тұрғысынан ең тиімді болып табылады. Алайда, қалдықтардың әртүрлі түрлерін жою үшін сәтті іске асыру тиімді экстракцияны қамтамасыз ету және оларды қайта пайдалану үшін пайдалы қайталама өнімдерді құру үшін қалдықтар қоспаларын бірлесіп қайта өңдеудің инновациялық техникалық әзірлемелерін қажет етеді.

Кластерлік нанофизика және микро- және наноқұрылымдарды қалыптастырумен байланысатын көміртекті қаңқаның құрылымдық-химиялық трансформациясы тәсілдерінің негізінде, құрамында техногендік көміртегі бар қатты және сұйық қалдықтардың, мұнай қалдықтары және құрамында гетероатомдар көп болатын күріш қауызы мен сабаны бірлескен термолизі процесі аралас қалдықтарды өңдеудің инновациялық технологиясын әзірлеуге мүмкіндік береді. Сондай-ақ қалдықтарды өңдеудің басқа тәсілдерімен синтезде баламасы жоқ перспективті кеуекті қайталама өнімдерді жасау үшін қолданылады.

Әдебиетте пиролиз, газдандыру, жағу көміртегі бар шикізатты термиялық өңдеудің қазіргі кездегі әдістері жан-жақты қарастырылып, егжей-тегжейлі ұсынылған. Термолиз процесі үшін компоненттердің термолизінің синергизмін алу және сәйкесінше қайталама сұйық немесе қатты өнімдердің шығымдылығы мен селективтілігін жақсарту үшін көп компонентті қоспалар немесе әртүрлі органикалық материалдар қолданылған кезде, қазіргі кездегі термолиздің ең перспективті әдісі жеке категорияға бөлінген. Термолизді практикада қолдану табиғи және техногендік шикізатты өңдеу саласындағы ең перспективалы бағыттардың бірі екендігі көрсетілген. Құнды қатты, газ немесе сұйық қайталама өнімдерді алу мақсатында пиролиз, газдандыру және күйдіру процестерінің нақты мысалдары келтірілген: металлургияда анизотропты кокс алу кезінде, энергетикалық және отын газдарын алу үшін отын-энергетикалық кешенде, химия өнеркәсібінде сұйық көмірсутектер мен сұйық отынға қоспалар алу әдістерімен жүргізілген.

Сонымен қатар, көміртегі сорбентінің құрылымы туралы идеялар саласындағы кейбір жетістіктерге қарамастан (жеке жұмыстар, оның ішінде осы тақырыпқа арналған шолулар әдебиетте кездеседі), ғылымның қазіргі даму кезеңінде осы салада білімнің жетіспеушілігі байқалады. Мұндай зерттеулердің шектеулі саны осындай зерттеулерді жүргізуге мүмкіндік беретін жабдықтың күрделілігі мен бірегейлігімен байланысты.

Карбонизация және микро- және наноқұрылымдарды (көміртекті сорбенттерді) қалыптастыру процестерін әзірлеуге бағытталған зерттеу бағыттарының бірі бастапқы материалдар ретінде композиттерді – қалдықтарды қоса алғанда, қатты және сұйық органикалық материалдардың қоспаларын пайдалануға, сондай-ақ байланыстырушы, катализатор қоспалары бар шикізатты және алдын-ала химиялық түрлендірілген шикізатты пайдалануға негізделген. Қазіргі уақытта бұл бағыт табиғи шикізатты өңдеу, қалдықтарды кәдеге жарату және экономикалық айналымға экологиялық таза қайталама өнімдерді тарту тұрғысынан ең перспективалы болып көрінеді, алайда оны сәтті жүзеге асыру үшін алынған сорбенттердің құрылымын анықтаумен және көміртегі қаңқасының құрылымдық-химиялық түрленуі кезінде микро- және наноқұрылымдарды қалыптастыру процесін басқарумен байланысты бірқатар міндеттерді шешу қажет.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты мен міндеттері

Жұмыстың мақсаты – күріш сабаны, қауызы мен мұнай қалдығын со-карбонизациялау және со-термолиздеу арқылы ағынды суларды тазалауға арналған жаңа көміртекті сорбенттерді алу және зерттеу.

Осы мақсатқа жету үшін келесі **міндеттер** қойылды:

- күріш сабаны және қауызынан биочар (көмір тыңайтқышы) және жаңа көміртекті сорбенттерді алу;
- күріш сабаны мен қауызы және мұнай қалдықтарын со-термолиздеу арқылы жаңа көміртекті сорбенттерді алу;
- химиялық және физика-химиялық талдау әдістері негізінде оңтайлы жағдайларда алынған жаңа көміртекті сорбенттердің қасиеттері мен құрылымын зерттеу;
- ағынды суларды жаңа жаңа көміртекті сорбенттермен ластанудан тазарту бойынша талдау жұмыстарын жүргізу.

Зерттеу нысандары: Қызылорда облысынан жиналған күріш сабаны мен қауызы және «Петро Қазақстан Құмкөл Ресорсиз» АҚ резервуарларынан алынған мұнай қалдықтары.

Зерттеу жұмысының теориялық және практикалық маңызы

Әдебиеттер термолиз, газдану және жануды қамтитын құрамында көміртегі бар шикізатты термиялық өңдеудің қазіргі кездегі қолданыстағы әдістерін жан-жақты қарастырады және егжей-тегжейлі ұсынады. Қолданыстағы әдістердің ішіндегі ең тиімдісі – термолиз процесі үшін компоненттердің термолизінің синергизмін алу және сәйкесінше шығымдылықты жақсарту мақсатында термолиз процесі үшін көп компонентті қоспалар немесе табиғатта әр түрлі органикалық материалдар композиттер со-термолиз қолданылған. Қайталама қатты өнімдердің селективтілігі со-термолизді іс жүзінде қолдану табиғи және техногендік шикізатты өңдеудегі ең тиімді бағыттардың бірі екендігі көрсетілген. Қатты, газ тәрізді немесе сұйық екінші ретті өнімдерді алу үшін со-пиролиз, со-газдану және бірлесіп сұйылту процестерінің нақты мысалдары келтірілген.

Карбонизация процестерін дамытуға және микро- және наноқұрылымдарды (көміртекті сорбенттер) қалыптастыруға бағытталған зерттеу бағыттарының бірі композиттерді бастапқы материалдар ретінде пайдалануға негізделген – қатты және сұйық органикалық материалдар қоспалары, соның ішінде қалдықтар, сонымен қатар байланыстырушы заттармен, катализатор қоспаларымен және алдын ала химиялық түрлендірілген шикізатты қолдану қарастырылған. Қазіргі уақытта бұл бағыт табиғи шикізатты қайта өңдеу, қалдықтарды шығару және экологиялық таза екінші деңгейлі өнімді экономикалық айналымға тарту тұрғысынан ең тиімді болып көрінеді, дегенмен оны ойдағыдай жүзеге асыру үшін алынған сорбенттердің құрылымын анықтауға және көміртегі қаңқасының құрылымдық және химиялық өзгерістері кезінде микро- және наноқұрылымдарды қалыптастыру процесін басқаруға байланысты бірқатар мәселелерді шешу қажет.

Диссертация тақырыбының ғылымның басым бағыттарымен байланысы

Зерттеулер «Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті» КеАҚ, Жаратылыстану институты, Химия кафедрасының жоспарына сәйкес, сондай-ақ, Қорқыт Ата атындағы Қызылорда университеті, «Физика-химиялық талдау әдістері» инженерлік бейімдегі зертханасында BR21882415 «Қызылорда облысында су тапшылығы жағдайында мал азықтық дақылдары мен ағаш екпелерін суару үшін сарқынды суларды қауіпсіз утилизациялау технологиясын әзірлеу» 2024-2025 жылдарға арналған бағдарламалы-нысаналы қаржыландыру және AP05134356 «Қатты және сұйық қалдықтарды біріктіріп өңдеудегі инновациялық жол және оларды ағынды суларды тазартуға арналған адсорбент ретінде пайдалану» 2018-2020 ж.ж. ҚР ҒЖБМ, Ғылым Комитетінің жобасына сәйкес және Universidade Nova de Lisboa, Departamento de qumica faculdade ciencies e tecnologia бірге орындалған.

Ғылыми-зерттеу жұмысы жүргізілген нысандар

Адсорбент және биочар алу BR-12 NFT сериялы жоғары температуралы вакуумдық түтікті пеште (Қорқыт Ата атындағы ҚУ) жүргізілді. Биочардың жану жылуы Қорқыт Ата атындағы ҚУ C2000 Ika-Werke (Германия) C2000 калориметрінде, адсорбенттің құрылымы мен құрылысы Қорқыт Ата атындағы ҚУ

JSM-6510 LV сканерлеуші электронды микроскопия және Назарбаев университетінде трансмиссиялық электронды микроскопиялық талдау әдістері, элементтік құрамы Қ.И. Сатпаев атындағы ҚазҰТЗУ JSM - 6490LA-JEOL компаниясы әзірлеген, EDS әдісімен бақылау мен талдауды жеңілдететін кірістірілген рентгендік анализаторы (EDS) бар өнімділігі жоғары сканерлеуші электронды микроскопия әдісімен зерттеу жұмыстары жүргізілді. Адсорбенттердің және биочардың сорбциялық қасиеттері Қорқыт Ата атындағы ҚУ «Физика-химиялық талдау әдістері» инженерлік бейіндегі зертханасында және Nova de Lisboa университеттерінде анықталды. Адсорбенттің меншіктік беткі ауданы «Жалын» ғылыми өндірістік-техникалық орталығында «Model: 3H-2000PS1» маркалы беттік кеуектілік анализаторында және модификацияланған үлгілердің фазалық құрылымын және құрылысын әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертханасының Раман спектроскопиясында зерттелді.

Ғылыми жаңалығы

Зерттеудің негізгі бағыты өнеркәсіптік ағынды суларды ауыр металдар мен органикалық заттардан тазарту үшін оларды одан әрі қайта пайдалануға бағытталған көміртекті адсорбенттерді - қайталама экологиялық таза пайдалы өнімдерді алу мақсатында төмен сұрыпты қатты және сұйық органикалық қалдықтарды бірлесіп өңдеудің инновациялық технологиясын әзірлеуге бағытталған.

Қалдықтарды қайта өңдеудің инновациялық сызба-нұсқасын әзірлеу үшін көміртекті микро/наноқұрылымдарды қалыптастыру үшін көміртекті қаңқаны қайта құру процестері қатты және сұйық органикалық қалдықтардың қоспаларын бірлескен термиялық өңдеу арқылы жүреді. Қазіргі уақытта бұл сала табиғи шикізатты өңдеу және қайталама өнімдерді коммерцияландыру тұрғысынан ең перспективалы болып табылады. Дегенмен, қалдықтардың әртүрлі түрлерін кәдеге жарату және табысты іске асыру тиімді қалпына келтіруді қамтамасыз ету, оларды қайта пайдалану үшін пайдалы қайталама өнімдерді жасауға қалдықтар қоспаларын бірлесіп қайта өңдеудің инновациялық техникалық әзірлемелерін қажет етеді.

Кластерлік нанофизика, микро және наноқұрылымдардың түзілуімен байланысатын көміртекті қаңқаның құрылымдық-химиялық трансформациясы тәсілдеріне негізделген. Құрамында көміртегі бар қатты және сұйық қалдықтарды (мысалы, мұнай қалдықтары және жоғары құнды шикізат қоспалары бар күріш сабанынан алынатын төмен құнды шикізат-гетероатомдары жоғары күріш қауызы (катализаторлар және немесе байланыстырғыш)) аралас қалдықтарды со-термолиздеу қалпына келтірудің инновациялық сызба нұсқасын жасауға мүмкіндік береді, сондай-ақ, қалдықтарды өңдеудің басқа әдістерімен синтезге ұқсамайтын перспективалы кеуекті қайталама өнімдерді жасау үшін маңызды болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың негізгі апробациясы: Диссертация жұмыстың нәтижелері «Ғылыми шығармашылық зерттеулер тәжірибесі және басым бағыттары» Әбу Насыр әл-Фарабидің 1150 жылдығына арналған XXII республикалық студенттер мен жас ғалымдардың ғылыми конференциясы және «Жаратылыстану білімінің теориялық және қолданбалы аспектілері» Чуваш мемлекеттік педагогикалық университетінің 90 жылдығына арналған Бүкілресейлік ғылыми-практикалық конференцияларында баяндалды.

Жарияланымдар: Диссертация жұмысының нәтижелері бойынша 17 ғылыми жұмыс баспадан шығарылды, оның ішінде 3 мақала Egyptian Journal of Chemistry, V.66(13), pp. 1871 – 1878, December 2023, Q3, 37%, Journal of Composites Science, V.8(9), September 2024, pp.376, Q2, 63%, Bulgarian Chemical Communications, Volume 54, Special Issue B1 (pp. 9-12) 2022 Web of Science және Scopus дереккөздер базасына кіреді, Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім саласында сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынатын ғылыми басылымдарда 5 мақала - Химический журнал Казахстана АО Ордена трудового красного знамени «Институт химических наук» имени А.Б. Бектурова, № 4(68), Октябрь – Декабрь 2019 г. 46-51 сс., Химический журнал Казахстана АО Ордена трудового красного знамени «Институт химических наук» имени А.Б. Бектурова, № 4(68), Октябрь – Декабрь 2019г. 77-83 сс., Нефть и газ, 2020 г., № 3-4 (117-118), 169-179сс., ҚР ҰҒА Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай және катализ және электрохимия институты» АҚ Химия және технология сериясы, 2022ж., №3(452), Шілде-Қыркүйек, 17-25 бб., 4 ҚР Пайдалы модель патенті (Патент № 3821, №4435, № 5759, № 7696), Отандық ғылыми журналда 3 мақала, Халықаралық және республикалық ғылыми-практикалық конференцияларда 2 мақала жарияланды.

Жұмыстың құрылымы мен көлемі: Диссертация үш бөлімнен, қорытындыдан, 189 пайдаланылған әдебиттер тізімінен, 129 беттен 43 суреттен, 26 кестеден, 2 сызба-нұсқадан тұрады.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Ауылшаруашылық және мұнай қалдықтары, оларды утилизациялау жолдары

Әлемдік деңгейдегі мәселелердің бірі – әртүрлі сипаттағы және ірі көлемді жанғыш көміртекті қалдықтарды ұтымды пайдалану және тиімді өңдеу. Оның бірі ретінде ауыл шаруашылығы қалдықтарын айта аламыз. Бұл қалдықтар тиімді түрде кәдеге жаратылмаса органикалық қосылыстары бар қалдықтар қоршаған ортаға зиянды заттардың бөліну көзі және адамдардың өмірі мен денсаулығына қауіп төндіре отырып, тотығуға, шіруге, анаэробты ыдырауға ұшырайтын террикондарға, тұндырғыш алаңдарға, шлам жинағыштарға, сақтау полигондарына, компосттау алаңдарына орналастырылады. Бұл қалдықтар сондай-ақ пайдалы қолданыстағы алынатын үлкен аумақтарды алып жатады.

Қалдықтарды утилизациялау – бұл әртүрлі мақсатта қалдықтарды толықтай жою немесе қайта пайдалану, ол жүзеге асырудың басты қауіпсіздік шарты болып табылады. Қалдықтарды жою нәтижесінде энергия, материалдар, шикізат немесе отын алынады.

Ауылшаруашылық қалдықтарын утилизациялаудың көптеген жолдары бар, мысалы:

- қалдықтарды жинау және аралық сақтау;
- қалдықтарды көму;
- өртеу;
- рециклинг;
- жемшөп өнімдері;
- тыңайтқыштар;
- ауылшаруашылық қалдықтарынан отын өндіру;
- лигноцеллюлоза қалдықтарынан жасанды топырақтар алу;
- биоэнергетика;
- биологиялық ыдырайтын қаптама өндірісі [1-3].

Қазіргі уақытта өсімдік қалдықтары мен көкөніс қалдықтарын жоюдың тиімді әдісі биоконверсия болып табылады. Биоконверсия технологиясының мәні келесідей: құрамында күрделі полисахаридтер бар шикізат компоненттерін пектинді заттар, целлюлоза және гемицеллюлоза негізінде күрделі ферментті препараттар алу. Ферменттер – жасушадан бөлек ақуыз және жасуша мен жеке құрылымдық полисахаридтердің жоюға қабілетті.

Өртеу дегеніміз қалдықтарды залалсыздандыру мен өңдеудің ең тиімді және сенімді әдістерінің бірі. Бұл әдіс қатты, сұйық және газ тәрізді қалдықтарды залалсыздандыруда қолданылады. Егер өртеуге келмейтін қалдықтарды жою қажеттілігі туралы айтатын болсақ, оларды жоғары температурада 1000°С-та жүзеге асырады.

Рециклинг – қалдықтарды тиісті өңдеуден кейін өндірістік циклге қайтару, мысалы күріш қалдықтарын отын өндірісіне жіберу.

Көму − бұл әдісі жоғарыда аталған екі жағдай жүзеге аспаған жағдайда қолданылады, себебі мұндай әдіс қалдықтар көлемін азайтуға мүмкіндік бермейді. Көму арнайы полигондарда жүзеге асырылады. Полигондар қаладан тыс жерде орналасуы және зиянды заттардың табиғатқа енуіне жол бермеуі керек.

Өнеркәсіп қалдықтарының ең көп таралған түрі мұнай шламдары – технологиялық жерлердегі ағынды суларды мұнай өнімдерінен тазарту өнімдері, сондай-ақ мұнайды қайта өңдеу нәтижесі болып табылады. Мұнайды өңдеуден кейін 1 т мұнайдан 7 кг шлам қалады. Бұл ауыр мұнай шөгінділері, олар 30-80% судан, 10-50% мұнай өнімдерінен және 1-ден 40%-ға дейін қатты қоспалардан тұрады. Мұнай өнімдерінің, судың және механикалық қоспалардың арақатынасы кең диапазонда өзгереді: мұнай және мұнай өнімдері 5-90%, су 1-50% және механикалық қоспалар 0,8-65% құрайды. Олардың тығыздығы 830-1700 кг/м^3-ге дейін, қату температурасы минус 3°С-тан +50°С-қа дейін және тұтану температурасы 35-120°С-қа дейін ауытқиды [4].

1.2 Мұнай қалдықтарын утилизациялаудың жолдары

Өртеу – мұнай қалдықтарын термиялық әдіспен қайта өңдеу және кәдеге жаратудың оңтайлы әдістерінің бірі. Мұнай өнімдерінің шамамен 30%-ы болған кезде бұл қалдықтар жану жылуы 13-20 кДж/кг болады. Газ түріндегі мұнай өнімдерінің 10%-ға дейін, мұнай конденсатының 30%-ға дейін және құрамында көмірсутектері жоқ ұнтақ қалдықтардың 50%-ға жуығы отын ретінде пайдаланылуы немесе мұнай өнімдеріне қайта өңделуі мүмкін.

Сүзу – мұнай қалдықтарын тазартудың ұзақ және қымбат процесі. Мұнай қалдықтарының көлемі алдын ала суды бөлу жолымен азайтылады. Ол үшін тұндыру, сүзу, кептіру, мұздату және центрифугалар әдістері қолданылады. Сүзу таспалы және сүзгі престердің көмегімен жүзеге асады. Сығымдайтын құрал арқылы сүзу мұнай шламы екі бөлікке бөледі және қоспаларды сұйық құрамынан бөледі.

Тұндыру дегеніміз тұндырғыштар үшін үлкен алаңды және қымбат химиялық реактивтердің көп мөлшерін талап ететін баяу және тиімсіз процесс болып табылады. Бұл әдіс мұнай қалдықтарын өңдеудің жанама тәсілі. Кәдеге жаратудың басты міндеті кәсіпорындардың жинақтауыштарын тазалау болып табылады, олардың көп бөлігі өткен ғасырдың 50-70-ші жылдарының басында салынған. Уақыт талабы бойынша бұл қоймалар ластанудың тұрақты көзіне айналды. Жоғарыда айтылған өртеу, тұндыру және сүзу әдістерінен басқа, табиғатқа зиянын айтарлықтай азайтуға және бағалы көмірсутектерді қайта тиімді пайдалануға мүмкіндік беретін жаңа заманның көптеген технологиялары ашылуда. Мұнай қалдықтарын қайта өңдеуде центрифугаларды, сепараторларды, декантерлерді, трикантерлерді және т.б. құралдарды пайдалана отырып, олардың физика-химиялық қасиеттеріне байланысты әртүрлі технологиялық үрдістерді қолдануға болады. Тазартудың химиялық және механикалық әдістерін үйлестіру арқылы сұйық тұтқыр консистенциялы мұнай шламдарын мұнай өнімдеріне, суға және механикалық қоспаларға бөлуге болады. Бұл фазалық бөлу мұнай өнімдерін алу және оларды тікелей мақсаты бойынша пайдалану, мұнайды тиісті нұсқа бойынша өңдеу үшін (отын, май немесе кешенді) жүргізіледі.

Құрамында мұнай бар қалдықтарды өртеуге арналған қондырғылар белгілі баламаларымен салыстырғанда, атап айтқанда, бірқатар даусыз артықшылықтарға ие:

- қондырғылар құрылымының қарапайымдылығы қызмет көрсететін қызметкерге қойылатын талаптарды айтарлықтай төмендетеді және ең аз дайындықпен қызметкерге жабдықтарға қызмет көрсету мен пайдалануды жүргізуге мүмкіндік береді;
- бастапқы шикізатты өңдеудің жоғары өнімділігі және энергия ресурстарындағы талаптардың төмендігі пайдаланушы ұйымның пайдалану шығындарын төмендету есебінен жоғары экономикалық тиімділік алуына мүмкіндік береді.

Резервуарлық мұнай қалдықтарының әртүрлі құрамы мен қасиеттеріне байланысты қалдықтарды тазарту және өңдеу процестерінде олардың физика-механикалық сипаттамаларына байланысты түрлі технологиялық тәсілдер қолданылуы мүмкін. Көп жағдайда резервуарлық мұнай қалдықтарының негізгі бөлігі органикалық және судың жоғары құрамы және механикалық аз мөлшерде қоспалары бар сұйық тұтқыр өнімдерден тұрады. Гель тәрізді жүйелер, әдетте, сыйымдылықтар бойынша құрылады. Резервуарларды мұнай қалдықтарынан тазартудың тәсілдері негізінде жуу ерітіндісі мен мұнай өнімінің толық бөлінуін қамтамасыз ететін жоғары физика-химиялық ерекшеліктері бар деэмульгациялайтын қабілеттілікке ие жуу құралдары қолданылады. Тазалаудың көрсетілген физикалық-химиялық принциптерін нақты тәжірибелік іске асыру, негізгі құрам ретінде натрий тұзының полиакрил қышқылы, электролит және су кіретін жуу құралдары болып табылады. Мұндай құрамдар мұнай, мазут, май және басқа да мұнай өнімдерінің көлемі 120 $м^3$-ге дейін темір жол цистерналары мен ыдыстарын тазарту кезінде жоғары тиімділікті көрсетеді. Сұйық тұтқыр мұнай шламдарын фазалық бөлудің 2 жолы бар – механикалық және химиялық. Мұнай өнімдерін терең тазарту үшін кейде кешенді технологияға жүгінеді. Сұйық тұтқыр мұнай қалдықтарын фазааралық бөлу үрдісін жүзеге асыру үшін қазіргі уақытта сепараторларды, центрифугаларды, түрлі құрылымдағы гидроциклондарды қоса алғанда, технологиялық қондырғылардың көбі әзірленді. Жиі кері эмульсияларды механикалық бөлудің тиімді тәсілі ретінде сүзу әдісі қолданылады. Кері эмульсиялардың фазаларын механикалық бөлудің технологиялық тәсілдерінің көп түрлілігіне қарамастан, оларды кеңінен іс жүзінде қолдану экономикалық тұрғыдан негізделмеген:

- сұйық тұтқыр мұнай қалдықтарының фазаларын бөлу технологиясы күрделі және экономикалық тиімсіз, өйткені мұнай өнімдерін регенерациялауға кететін шығындар сұйық жанғыш (бензин, май және т.б.) пайдаланудың жоспарланған әсерімен салыстырылмайды.
- мұнай өнімдерін қосымша тазарту үшін көптеген технологиялық қондырғыларда су буларын немесе ыстық суды пайдалану ағынды суларды эмульгаторлар мен флокулянттардан міндетті түрде кейіннен тазартуды және залалсыздандыруды көздейді.
- мұнайдың жеңіл көмірсутекті фракцияларын бөлумен сұйық тұтқыр мұнай шламдарын бөлу өрт қаупімен байланысты, демек, өндіріс қауіпсіздігі бойынша қосымша шараларды қамтамасыз етуді талап етеді. Мұнай өнімдерінің қалдықтарын сөндірілмеген әкпен бірге залалсыздандыру мақсатында май және сульфоқышқылдар класынан, сондай-ақ басқа да жоғары молекулалы табиғи және синтетикалық заттардан биологиялық белсенді заттарды пайдаланылады.

1.3 Биочар, алу жолдары, қолданылатын шикізаттар

Биочар – органикалық материалдың төмен немесе нөлдік оттегі жағдайында жүргізілген термолиз өнімі. Термолиз жағдайында топырақ қоспасы ретінде қолдануға жарамды тұрақты жоғары көміртекті қосылыс пайда болады. Биочар алу үшін шикізат ретінде мал шаруашылығы, ауыл шаруашылығы және ағынды сулардың қалдықтары және т.б. шикізат көздерін қолданылады [5].

Биочар өте тұрақты материал және оны ұзақ уақыт бойы топырақта сақтауға болады. Биочарды қолданған кезде топырақтың кеуектілігі, топырақтағы кальций, магний, фосфор және калийдің мөлшері, топырақтың ылғалға төзімділігі, аэрация жоғарылайды, бұл өсімдіктің тамыр жүйесіне өте қолайлы және өсімдіктердің өсуін тездетуге көмектеседі. Биочарды өнімнің өзі немесе аралас өнімнің қоспасы ретінде пайдалануға және топырақты жақсартуда, ресурстарды пайдалану тиімділігін арттыруда, қоршаған ортаны белгілі бір ластанудан сақтау немесе қорғауда, сондай-ақ парниктік газдар үшін арна ретінде қолдануға болады [6].

Биочар – бұл ғылымдағы жаңа бағыт, оны органикалық қалдықтардан алудың алғашқы еңбектері 2000 жылдардың басында жарық көрді, бірақ негізінен жаңартылатын отын мен адсорбенттерді алу үшін [7-9], ауыл шаруашылығында биочарды тыңайтқыш ретінде қолданудың алғашқы еңбектері 2006-2007 жылдары пайда болды [10-12]. Ғылыми мақалаларда авторлар өсімдік қалдықтарын термиялық өңдеуден өткізіп, олардан жоғары сорбциялық сипаттамаларға ие биочар мен көмір сорбенттері алынды [13]. Биочардың сапасы термолиз температурасына, оның ұзақтығына, қыздыру жылдамдығына байланысты. Термолиз – бұл 300-900°C температура диапазонында оттексіз жағдайда органикалық материалдардың ыдырауының процесі [14]. Қыздыру кезінде биомассадағы целлюлоза, гемицеллюлоза және лигнин белгілі бір ыдырау жолынан өтеді, оның ішінде қосылыс, деполимеризация және оның температурасында фрагментация, қатты, сұйық және газ тәрізді өнімдер пайда болады. Қатты және сұйық өнімдер сәйкесінше биочар және биомасса деп аталады, ал құрамында CO, CO_2, H_2 және C_1-C_2 көмірсутектері бар газ қоспасы синтез газы деп аталады. Термолиз өнімдерінің өнімділігі биомасса сипаттамаларына және термолиз процесіне байланысты. Кейбір әдеби деректерде термолиз температурасы жоғарылағанда, биочар шығымы төмендейді және синтез-газ шығымы артатындығы айтылған [15]. Термолиз процесі температураның жоғарылау жылдамдығына байланысты баяу және жылдам термолизге бөлінеді [16]. Баяу термолиз төмен және орташа температураны қажет етеді (350-ден 700°C-қа дейін), салыстырмалы түрде ұзақ тұру уақыты, әдетте бірнеше сағат немесе күн (пештің мөлшеріне байланысты). Жылдам термолиз – бұл жоғары температуралы процесс, онда биомасса шикізаты тез (~300°C/мин) оттексіз 450-600°C дейін қыздырылады [17]. Айта кету керек, құрғақ термолиз әдісі (яғни, оттексіз пиролиз) кеңінен қолданылуда және қатты органикалық қалдықтарды кәдеге жаратудың және олардан ғылым мен техника дамуының қазіргі заманғы кезеңінде бағалы компоненттерді алудың ең тиімді тәсілдерінің бірі болып табылады.

Басқа да әдеби деректерде термолиз температурасының жоғарылауымен биочардағы көміртегі мөлшері артып, сутегі мен оттегі азайған (сол себепті биочардың полюстілігі төмендейді). 400-ден 700°C-қа дейін термолиз температурасының жоғарылауы биочардың гидрофобтылығының жоғарылауына, сондай-ақ сорбциялық бетінің нақты ауданы мен кеуектілік көлемі жоғарылауына әсер еткен. Жоғары температурада алынған биочар бетінің ауданы мен микро-кеуектілік жоғары, ал төменгі температурада алынған биочар төмен адсорбциялық қабілетті көрсеткен [18].Kołodyńska D, Masiello, C.A., Zhang A. және Sun, L.Y. авторлардың [19-22] зерттеу жұмыстарында биочармен мен қышқыл функционалды топтардың шығымы термолиз температурасының жоғарылауымен төмендеген, ал керсінше күлі, pH мәні және көміртегі тұрақтылығы артқан. Термолиз температурасының жоғарылауымен pH мәнінің жоғарылауы -COOH және -OH сияқты органикалық функционалды топтардың қалпына келуімен түсіндірген. Юань және басқа да авторлар топыраққа 10 г/кг 9 түрлі биочар түрлерін енгізіп, 60 күннен кейін топырақтың pH-ы қолданылған биочарға байланысты 0,59-1,05-ке артқанын анықталған. Сонымен қатар, күріш егуде биочарды азот тыңайтқыштарымен бірге пайдалану күріштің өнімділігін 44,4%-ға дейін арттыратыны туралы деректер келтірілген [22,p. 17016-17022]. Күріш сабанынан алынған биочар қышқыл топырақтың pH-ын қалыпқа келтіреді, қоршаған ортаға

N_2O шығарылымын 83% төмендетеді және минералды азотты белсендіреді [23]. Авторлар әртүрлі термолиз температураларында (300, 450, 600°С) күріш қауызы мен сабанынан алынған биочардың биомочевинаның сорбция/десорбция сипатын зерттеді. Мочевинаның максималды адсорбциясы 450°С термолиз температурасында алынған күріш сабаны мен қауызының биочарын көрсеткен және бұл композиттер азотты тиімді пайдалану арқылы дақылдардың өнімділігін арттыру қасиетіне ие екені анықталған. Сондай-ақ, авторлар биочарды топыраққа бір рет енгізу 500-750 жыл биочар қоспай осы топырақты пайдалануға мүмкіндік береді деп болжам жасаған [24].

Xu X.T. және басқа автор еңбектерінде [25] майлы камелия мен күріш сабанының тұқым қабығынан алынған биочардың күріштің N_2O азотпен ұрықтандырылған топырақтарының шығарылуына және олардың су өткізгіштік қабілетіне салыстырмалы талдау жасалған. Күріш сабанынан алынған биочармен өңделген топырақ N_2O шығарылымын 363%-ға, майлы камелия тұқымының қабығынан алынған биочарды 200%-ға төмендетеді, ал олардың су өткізгіштік қабілеті сәйкесінше 120% және 70% құрайды. Биочар тыңайтқыштарын мұнаймен ластанған топырақты тазарту үшін пайдаланған, бұл өз кезегінде көлемдік тығыздықты азайтуға, ауа алмасуды жақсартуға, микробтық белсенділік үшін қолайлы жағдай жасауға мүмкіндік берген, сондықтан биочар қоспай тыңайтқышпен өңделген мұнаймен ластанған топырақ 230 күнде, биочармен өңделген топырақ 30 күнде тазартылған [26-27].

Топырақты 10 т/га биочармен өңделген және өңделмеген топырақпен салыстырғанда органикалық көміртегі мөлшері 45%-ға, азоттың жалпы қол жетімді қоры 30%-ға, су өткізбейтін агрегаттардың орташа массалық диаметрі 25%-ға, микробтық биомасса азоты мен ферменттердің белсенділігі 30%-ға артты, көлемдік тығыздығы төмендеді, күріш өнімділігі 10%-ға жоғары болды [28]. Топырақты биочармен 4,5-тен 40 т/га дейінгі мөлшерде өңдеген кезде топырақтың жылу өткізгіштігінің айтарлықтай төмендеуі байқалады, бұл өз кезегінде өсімдіктердің өсуіне және дамуына оң әсер етеді [29]. Топырақта кадмийді биочармен иммобилизациялау бойынша деректер бар, сондықтан топырақты модификацияланбаған және КОН модификацияланған биочармен 30 г/кг мөлшерде өңдеу кезінде кадмийдің еритін фракциясының 30,3% және 27,4%-ға, био қолжетімді кадмийдің 32,4%-ға және 25,2%-ға төмендеуі байқалады [30]. Күзде, көктемде және аралас маусымдарда топыраққа 6-12 кг/м^2 мөлшерінде биочар енгізу бойынша зерттеулер жүргізілген және соның өсуі мен өнімділігіне әсері зерттелген, сондықтан топыраққа биочар қолданылған кезде 9 кг/м^2 соя өсіруге қолайлы, биіктігі артады, метаболизм жеделдетіледі және сабақтың диаметрі байқалмайды [31]. Биочармен өңделген топырақтың тұзды сумен суару кезінде күріштің өсуіне әсері туралы мәліметтер бар. Топыраққа 33,75 т/га, 67,5 т/га және 101,25 т/га қатынасында биочар енгізумен үш тәжірибе жүргізілген, зерттеу нәтижелері бойынша биочар қосу судағы натрий иондарын едәуір төмендеткен, бірақ сонымен бірге калий иондары өзгеріссіз қалған, хлорофилл көрсеткіші, күріш биомассасының жоғарылауы және сәйкесінше күріш өнімділігі сияқты көрсеткіштер жақсарған. Ең жақсы көрсеткіштерге 67,5 т/га нормада қол жеткізілген [32]. Күріш сабанынан, сиыр көңінен жасалған биочардың және олардың комбинацияларының ластанған ағынды сулармен ұзақ уақыт суарылатын ауыл шаруашылығы алқаптарында өсірілетін күнбағыстың шығымдылығына 8 т/га нормадағы ZnO нанобөлшектерімен модификацияланған әсерін зерттеу жүргізілген. Ең жақсы көрсеткіштер күріш сабаны:сиыр көңі=50:50 биочарлар көрсеткен, топырақта Pb, Cr, Cu және Cd сияқты ауыр металдардың болуы өңделмеген жерлерге қарағанда сәйкесінше 78,6%, 115,3%, 153,3% және 178,5% төмендеген. Сондай-ақ, өсімдіктердегі Pb, Cr, Cu және Cd құрамы 1,13, 5,19, 3,88 және 0,26 мг/кг құрғақ затқа азайған, бастағы тұқым саны 50,4%-ға артқан [33]. Ылғал және құрғақ цикл кезінде грек жаңғағынан алынған биочардың топырақтағы микробтық қауымдастыққа әсері де зерттелген. Биочар топырақтың pH-ын ылғалдылық арқылы арттырады, топырақтың микробтық қауымдастығын тұрақтандырады [34].

Біз өз зерттеулерімізде күріш қалдықтарын биочарға қайта өңдеуді және оны топырақтың сипаттамаларын жақсарту үшін қолдану бағытын зерттейміз.

1.4 Белсендірілген көмір алу жолдары, қолданылатын шикізаттар

Белсендірілген көмірлер әмбебап адсорбенттер болып табылады. Олардың адсорбциялық қасиеттері сорбциялық бетінің ауданына, микрокеуекті құрылымына және бетінің реактивтілігі дәрежесіне байланысты. Осы қасиеттеріне байланысты олар газдар мен сұйық ерітінділерден зиянды компоненттерді қалпына келтіру және сүзу, жою немесе өзгерту мақсатында тазарту, түссіздендіру, дезодорация, хлорсыздандыру, бөлу және шоғырландыру үшін қолданылады. Демек, белсендірілген көмірдің адсорбциясы экономиканың көптеген секторлары үшін қызығушылық тудырады және тамақ, фармацевтика, химия, мұнай, атом, автомобиль және өндірістік түтін газдары вакуум өнеркәсібі, сондай-ақ ауыз суды, өнеркәсіптік және қалалық ағынды суларды тазарту сияқты әртүрлі салаларға әсер етеді. Ертеректе белсендірілген көмір әдетте көміртектің аморфты түрі деп қабылданған. Гофманның рентгендік дифракциялық талдауының арқасында [2,с. 51] белсендірілген көмір қазіргі уақытта көміртектің микрокристалды сорттарының тобына жатқызылады. Белсендірілген көмірдің графит құрылымын химиялық растау қосылыстардың түзілу мүмкіндігін көрсетеді.

Белсендірілген көмірді көміртекті макрокеуекті адсорбенттерге жатқызуға болады, олар жоғары молекулалы кеуекті көміртекті материалдардың класы болып табылады, олар арнайы беті дамыған және газ, бу-газ және сұйық орталардан әртүрлі химиялық табиғаттағы заттардың молекулаларын тиімді және таңдамалы түрде сіңіру қабілеті бар. Көміртекті адсорбенттер басқа жоғары кеуекті материалдардан, мысалы, кокс, пемза және графиттен микрокеуектер мен супермикрокеуектерде айтарлықтай ерекшеленеді. Бөлшектердің мөлшері аз болғандықтан, көміртегі қаңқасының меншікті бетінің ауданы жоғары (100 $м^2/г$ дейін) және көміртекті нанокеуекті адсорбенттерге жатады.

Көміртекті адсорбенттердің барлық түрлерінің маңызды көрсеткіштерінің бірі олардың кеуекті құрылымы болып табылады. Көміртекті адсорбенттердегі адсорбцияның теориялық негіздерін академик М.М. Дубинин жасаған. Көміртекті адсорбенттердің кеуекті құрылымының ұсынылған және дәлелденген моделі [5,р. 198] көміртекті материалдарды сіңірудің оңтайландырылған кеуекті құрылымы туралы түсінік алуға мүмкіндік береді.

Көміртекті шикізатты белсендірудің бу-газ және химиялық әдістері бар. Шетелдік тәжірибеде белсендіруші агент ретінде мырыш хлориді, күкірт қышқылы және сілті сульфидтерін қолданатын белсендіру әдістері бірдей дамып келеді. Бұл химиялық әдістердің кеуекті құрылымының қатаң белгіленген параметрлері және жоғары адсорбциялық қасиеттері бар адсорбенттер алуға мүмкіндік береді [11,р. 2348].Белсендірілген көмір – жоғары кеуекті құрылымды, беттік жоғары белсенділігі және катиондардың көп мөлшерін алмастыру мүмкіндігі негізінде ерекше сипаттамалары бар көміртекке бай қатты зат [35]. Бұл қасиеттер негізінен шикізат түріне және өндіріс әдісіне байланысты [36].

Белсендірілген көмір алу үшін жиі қолданылатын шикізаттар – ауылшаруашылық және ағаш қалдықтары, ағынды сулар, пластикалық қалдықтар, микро балдырлар, көмір, пайдаланылған шиналар мен көң [37]. Көп жағдайда экологиялық таза табиғаты, ауылшаруашылық және орман шаруашылығы арқылы жаңартылатын қалдықтар қол жетімділігіне байланысты белсендірілген көмір өндіру үшін кеңінен қолданылатын шикізат [38]. Олар негізінен целлюлоза, гемицеллюлоза және лигниннен тұратын лигноцеллюлоза биомассасының маңызды көзі болып табылады [39].

Қазіргі уақытта белсендірілген көмір құрамында көміртегі бар шикізаттың барлық түрлерінен алынады (сурет 1).

Сурет 1 – Құрамында көміртегісі бар шикізат көздерінен белсендірілген көмірге өңдеудің принципті сызба-нұсқасы

Белсендірілген көмірді газдандыру, гидротермалды карбонизация өндіру және термолиз сияқты көптеген технологиялар қолданылды [40]. Термолиз үрдісінде шикізат құрамындағы оттегі шектеулі ортада химиялық компоненттерге термиялық ыдырайды [41]. Қыздыру жылдамдығына байланысты термолиз процестері баяу және жылдам болып бөлінеді. Баяу үрдіс белсендірілген көмірді өндіру үшін тиімді қолданылады [42]. Алайда, термолиздің белгілі бір әдістерімен алынған белсендірілген көмірдің өнімділігі мен сипаттамалары әдетте шикізаттың қасиеттеріне байланысты болады [43]. Мысалы, көңнен алынған белсендірілген көмір ауылшаруашылық қалдықтарынан алынған белсендірілген көмірге қарағанда көбірек күл, жоғары pH, көміртегінің төмен шығымы және төмен калориялық құндылыққа ие. Сонымен қатар, өсімдік негізіндегі белсендірілген көмірлер салыстырмалы түрде жоғары кеуектілікке ие және катиондардың алмасу қабілеті төмен болады [44]. Осылайша, әртүрлі шикізаттан жасалған белсендірілген көмірдің кемшіліктерін жеңу үшін бірлескен термолиз тұрғысынан термолиздің жаңа технологиясы жасалды. Co-термолиз – бұл қарапайым термолиздің бір операциялық жүйесінде екі немесе одан да көп шикізат өңделетін процесс [45]. Осылайша, ол шикізаттың қолайлы қасиеттерін тиімді біріктіріп, белсендірілген көмірдің сипаттамаларын жақсарта алады [46]. Бұл тұрғыда қарағай конусын қосқаннан кейін өсімдік қалдықтарының бірлескен термолизі күлдің төмен шығымы, көміртегі жоғары шығымы, өсімдік қалдықтарымен салыстырғанда кеуектіліктің жоғары сипаттамалары тұрғысынан жоғары сапалы белсендірілген көмір алынған [47]. Белсендірілген көмірдің аралас шикізат сапасының жоғарылауы жеке белсендірілген көмірмен салыстырғанда әртүрлі ластаушы заттарға жоғары адсорбциялық қабілетімен байланысты [48,49]. Жарияланған зерттеулерге сәйкес, ең көп зерттелген ластаушы заттар – синтетикалық бояғыштар мен ауыр металдар, одан кейін фенолдар, пестицидтер және басқа да заттар [50]. Co-термолиздің негізгі артықшылығы қатты қалдықтар мен жанама өнімдерді құнды өнімдерге айналдыру [51], бұл процесс қалдықтарды азайтуда маңызды рөл атқарады, өйткені шикізат ретінде әртүрлі аралас қалдықтар қолданылады [43,p. 562-568].

Белсендірілген көмір кеуектерінің қасиеттері сорбциялық беткі ауданы бойынша, кеуектердің жалпы көлемі және орташа мөлшері адсорбенттер немесе катализаторлар ретінде оның сипаттамаларына айтарлықтай әсер етеді [44,p. 344]. Үлкен беткі қабатқа ие адсорбент әдетте адсорбция процестеріне арналған белсенді орталықтардың көптігіне байланысты жоғары сипаттамалар көрсетеді [52]. Алайда, сорбциялық өте кішкентай кеуектері бар бетінің үлкен ауданы үлкен молекулалардың өтуіне кедергі келтіруі мүмкін. Бұл жағдайда беткі аймақтан басқа кеуектерінің жалпы көлемі мен орташа мөлшері анықталуы керек маңызды факторлар болып табылады [53]. Кеуектің 50 нм, 2-50 нм және 2 нм өлшеміне байланысты макропорлар, мезопорлар және микропоралар ретінде анықталады

[54]. Кеуек қасиеттерін Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) теориясын қолдана отырып, N_2 адсорбция арқылы бақылауға болады [55]. Белсендірілген көмірдің элементтік құрамына негізінен көміртегі, сутегі, оттегі, азот және күкірт кіреді [56]. Элементтердің молярлық қатынасы (O P N)/C немесе O/C және H/C сәйкесінше белсендірілген көмірдің полюстілігі мен хош иісін анықтайды [57]. H/C төмен көрсеткіші жоғары хош иістілікті немесе карбонизацияның жоғары дәрежесін көрсетеді. Төмен O/C қатынасы жоғары гидрофобты және төмен полюстілікті көрсетеді. Гидрофобты белсендірілген көмір негізінен ерімейтін ластағыштарды тартады [58]. O/C және H/C төмен қатынасы тұрақты белсендірілген көмірді растайды. O/C қатынасы 0,2 жартылай шығарылу кезеңі 1000 жыл белсендірілген көмір жоғары тұрақтылық көрсетеді [59]. Соңғы зерттеулер элементтік анализатор арқылы жүзеге асырылады [60]. Белсендірілген көмірдің құрамына шамамен күл, байланысқан көміртек, ұшпа заттар және ылғал кіреді [61]. Күл – бұл үлгінің толығымен жанғаннан кейін қалған қатты қалдықтың мөлшері [62]. Күлдің көп мөлшері, әдетте, белсендірілген көмірдің кеуектерін жабады және белсенді орталықтардың санын азайтатын минералдардың көп болуына байланысты қолайсыз болады [49,р. 327-335]. Ұшпа заттар шығарылғаннан кейін белсендірілген көмірде болатын көміртек байланысқан көміртек ретінде байланыстар анықталады. Бекітілген көміртектің жоғары мөлшері карбонизацияның жоғары дәрежесін және ұшпа заттардың төмен мөлшерін көрсетеді [47,р. 1145-1149]. Көптеген алдын ала зерттеулер термолиз кезінде ылғалдың толық кетуіне байланысты процесс құрғақ негізде жасалады. Екі калориялық мәні бар, атап айтқанда төменгі калориялық мәні және жоғары калориялық мәні [50,р. 65-72]. Белсендірілген көмірдің жоғары калориялық мәні әдетте калориметрімен анықталады [43,р. 564]. Белсендірілген көмірдің pH-ы оның сапасына айтарлықтай әсер ететін негізгі қасиет [51,р. 74]. Жоғары pH карбонизацияның жоғары дәрежесін көрсетеді [46]. Әртүрлі шикізаттан алынған белсендірілген көмірдің pH мөлшері әдетте 7-ден асады, бұл белсендірілген көмірдің негізгі сипатын көрсетеді [63]. Катион алмасу қабілеті – катиондарды органикалық немесе бейорганикалық заттармен алмастыру қабілетінің өлшемі. Белсендірілген көмір катион алмасу қабілеті жоғары көрсетеді [51,р. 75]. Катион алмасу қабілетінің мәнін теріс беттік зарядтармен байланысты табиғи катиондардың саны бойынша анықтауға болады (мысалы, Ca, Na, K, Mg) [46,р. 149]. Электр өткізгіштігі белсендірілген көмір құрылымындағы еритін тұздың құрамы туралы түсінік алуға мүмкіндік береді [64]. Калориялық құндылық – бұл үлгінің толық жануы кезінде өндірілген энергия мөлшері. Жоғары C/H қатынасы және төменгі күл белсендірілген көмір жоғары калориялық құндылықты көрсетеді [65]. Белсендірілген көмірдің екі калориялық мәні бар, атап айтқанда төменгі калориялық мәні (ТКМ) және жоғары калориялық мәні (ЖКМ) [50,р. 64]. ЖКМ белсендірілген көмірде әдетте калориметрмен анықталады [44,р. 346-350]. Сканерлеуші электронды микроскоптың (СЭМ) көмегімен морфологиялық зерттеу

– белсендірілген көмір құрылымының тағы бір сипаттамасы белсендірілген көмірдің сорбциялық беткі ауданын көрсетеді және кеуектердің дамуын нақтылайды [49,p. 336-337]. Сонымен қатар, белсендірілген көмірдің бетіндегі функционалды топтарды түрлендіруі бар Инфрақызыл-Фурье спектроскопия спектрлері арқылы анықтауға болады [41,p. 598]. Беттік функционалды топтарға негізінен оттегі, азот, сутегі, галоген және т.б. кіреді, олардың ішінде O_2 мен N_2 топтары белсендірілген көмірдің адсорбциялық қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді [45,p. 647-649].

Белсендірілген көмірдің массалық құрамы немесе шығымы –белсендірілген көмір өнімінің бастапқы шикізатқа массалық қатынасына байланысты [32,c. 372-375]. Ылғалдылығы жоғары шикізаттан төменгі сапалы өнім алынады, сондықтан ол белсендірілген көмір үшін қолайсыз шикізат болып табылады. Сонымен қатар, күлдің көп мөлшері бар шикізат үлкен өнім береді [53,p. 470-475]. Лигнин мөлшері жоғары лигноцеллюлоза шикізаты белсендірілген көмірдің жоғары шығымдылығын және төмен ұшпа заттарды көрсетеді [42,p. 180-183]. Белсендірілген көмірдің өнімділігі мен физика-химиялық қасиеттері негізінен шикізат түріне және өндіріс әдісіне байланысты.

1.5 Ауылшаруашылық және техногенді қалдықтарды бірге өңдеу арқылы адсорбенттер алу

Термолиз термині негізінен термохимиялық процесс ретінде анықталған, онда шикізат инертті атмосферада немесе оттегі аз атмосферада белсендірілген көмір, биомасса және конденсацияланбаған газдар түзеді [66]. Термолизді баяу және жылдам деп бөлуге болады. Жылдам процесс негізінен 300^0С-ден жоғары жылу жылдамдығымен және 10°C-тан аз қысқа мерзімде жанама өнім ретінде биомұнай шығарады, ал баяу процесс төмен жылу жылдамдығымен және салыстырмалы түрде ұзақ болу уақытымен био мұнай шығымдылығы төмен негізгі өнім ретінде белсендірілген көмір береді [67]. Осы кемшіліктерді жою және сапалы белсендірілген көмірді өндіру үшін бірлескен термолиз қолданылады. Бірлескен термолиз процесі шикізаттың екі немесе көп компонентті қоспаларын өңдейді. Бұл жүйе кәдімгі термолизбен бірдей. Процесс негізінен жабық реакторда қалыпты температурада және оттегінің шектеулі мөлшерінде жүреді [68]. Қарапайым термолизбен салыстырғанда, бірлескен термолиз тиімді, себебі белсендірілген көмір өндіру үшін тиімді әзірленген процесс ретінде танылған [69]. Со-термолиздің тиімділігі, ең алдымен, бастапқы шикізат арасындағы өзара әрекеттесу нәтижесінде пайда болатын синергетикалық әсермен байланысты. Синергетикалық әсер оң немесе теріс деп жіктеледі [70]. Оң синергетикалық әсер екі немесе одан да көп бастапқы материалдардың өзара әрекеттесуі жеке бастапқы материалдар үшін есептелген мәндердің қосындысынан асатын жалпы мәнді берген кезде пайда болады. Бұл белсендірілген көмірдің шығымы мен сапасының артуына немесе аралас шикізаттың немесе белсендірілген көмірдің кез-келген қасиеттерінің нашарлауына әкеледі [40,p. 301-307]. Бірлескен термолиздегі синергетикалық әсер негізінен шикізат түріне, қоспа компоненттерінің қатынасына, термолиз температурасы мен ұстау уақытына байланысты болады. Қарапайым термолизбен салыстырғанда бірлескен термолиз қоспаның құрамдас бөліктерінің қатынасы тұрғысынан ерекше және маңызды айнымалыға ие бола алады. Әртүрлі аралас бастапқы материалдардың бірлескен термолизі кезінде алынған белсендірілген көмірдің шығымы мен физикалық-химиялық қасиеттерін қорытындылайды. Со-термолиз процесі белсендірілген көмірдің өнімділігі мен сапасын арттыруы мүмкін. Мысалы, бірлескен термолиз арқылы алынған белсендірілген көмірдің шығымдылығы, беткі ауданы, калориялық мәні және күл мөлшері әдеттегі термолиз процесі нәтижесінде алынған белсендірілген көмірге қарағанда 1.38, 43.36, 1.16 және 0.49 есе көп.

1.6 Күріш дақылының қалдықтары, оларды утилизациялау жолдары және белсендірілген көмірге өңдеу

Белсендірілген көмірді күріш сабаны мен қауызынан екі жолмен алуға болады: бу-газ немесе химиялық белсендіру. Бу-газбен салыстырғанда химиялық белсендірудің екі негізгі артықшылығы бар: белсендіру температурасы төмен және өнімнің жоғары өнімділігі [71]. Белсендірілген көмір сонымен қатар екі сатылы процесте алынады, ол қажетті сапа мен сипаттамалары бар өнімді алу үшін химиялық және бу-газды белсендіруді біріктіреді.

Бу-газды белсендіру көбінесе көміртегі мөлшері жоғары және ұшпайтын және улы қосылыстардың аз мөлшері бар материалдарды белсендіру үшін қолданылады. Оттегі мен сутегі мөлшері жоғары материалдарды белсендірген кезде, материал көміртегі құрамын жоғарылату және кейінгі белсендіру кезеңі үшін кеуекті құрылым жасау үшін алдын-ала карбонизацияға ұшырайды.

Бу-газды белсендіру, яғни көміртегі бар материалдарды тотығу агенттерімен термиялық өңдеу кезінде көміртектің бір бөлігі беткі аймақты дамыта отырып, көміртегі матрицасынан ұшпа газдармен шығарылады. Белсендіргіштер ретінде көмірқышқыл газы, су буы, ауа және оттегі сияқты тотығу газдары жиі қолданылады. Көміртектің белсендіру агентімен реакция жылдамдығының тұрақтылық қатары жоғарылайды: көмірқышқыл газы-су буы-оттегі.

Белсендіру энергиясы 279, 168, 117 кДж/моль құрайды [72]. Көмірқышқыл газын пайдалану кезінде 850-900°C, су буында – 650-700°C және оттегіде – 350-450°C белсендіру температуралары сақталады.

Ауаның оттегі, тіпті одан да таза оттегі, қарқынды тотығу қабілетіне ие, тіпті төмен температурада да көміртегі фазасымен белсенді әрекеттеседі. Алынған белсендірілген көмірдің нақты бетінің ауданы төмен және негізінен макропоралар бар, өйткені кішкентай кеуектерінің дамуына уақыт болмайды. Сондықтан оттегі мен белсендіру ауасы көмірқышқыл газы мен су буына қарағанда өнеркәсіпте аз қолданылады.

Көмірқышқыл газы мен су буымен материалды бу-газ белсендіру процесі келесі реакция теңдеулерімен сипатталады:

$$H_2O + C \rightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H= + 117 \text{ кДж}$$
$$2H_2O + C \rightarrow CO_2 +2H_2 \qquad \Delta H= + 75 \text{ кДж}$$
$$CO_2 + C \rightarrow 2CO \qquad \Delta H= + 159 \text{ кДж}$$

Жоғарыда аталған реакциялар эндотермиялық болып табылады. Көміртек пен белсендіргіш газ (бу) арасындағы жылу алмасу коэффициенті тиімді белсендіру процесінде маңызды параметр болып табылады. Жақсы жылу алмасуды қамтамасыз ету үшін белсендіру процесін айналмалы пештерде немесе қайнаған қабат пештерінде жүргізу ұсынылады.

Реакцияларға сәйкес белсенденділіру кезінде пайда болған газдарды жағу арқылы жылу алмасуды едәуір арттыруға болады:

$$H_2 +1/2O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H= - 238 \text{ кДж}$$
$$CO +1/2O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H= - 285 \text{ кДж}$$

Көміртек оксиді мен сутегі белсендіру жылдамдығын бәсеңдетеді, белсендіретін газдардың көміртегі матрицасының орталығына кіруіне жол бермейді, бұл процестің тиімділігіне теріс әсер етеді. Сонымен қатар, көміртегі оксиді мен сутектің тотығуы кезінде көміртегі диоксиді мен су буы пайда болады, олар белсендіру процесінде қажетті бастапқы реактивтер болып табылады (оң әсер).

Көміртектің көмірқышқыл газымен әрекеттесуін зерттеу үшін екі механизм ұсынылған [73].

1-механизм:

$$CO_2 + C \rightarrow C(O) + CO$$
$$C(O) \rightarrow CO$$
$$CO + C \rightarrow C\ (CO)$$

2-механизм:

$$CO_2 + C \rightarrow C(O) +CO$$
$$C(O) \rightarrow CO$$

1-механизм бойынша көміртегі диоксиді алдымен көміртекпен әрекеттесіп, C(O) беттік оксидтерін түзеді, содан кейін бұл беттік оксидтер көміртегі моноксидіне айналады, осы реакция CO арқылы көміртегі бетінде жинақтауға болады, бұл белсендендіру процесін баяулатады. 2-механизм 1-механизмнен ерекшеленеді, өйткені СО шығатын газдармен бетінен шығарылады.

Су буымен белсендірілген кезде процесті келесі процестердің жылдамдығын өзгерту арқылы көп немесе аз дәрежеде басқаруға болады: газ қабаты (қоршаған орта) арқылы масса алмасу, кеуектерде диффузия және кеуектердің бетіндегі белсендіру реакциясы. Төмен температура диапазонында реакция жылдамдығына негізінен қатты материалдың химиялық белсенділігі әсер етеді, ал орташа және жоғары температурада жылдамдық көмір қоспасындағы су буының құрамымен бақыланады.

Бу-газды белсендіру кезінде қолданылатын шикізаттың танымал түрлері өсімдік биомассасы (ағаш және оның қалдықтары, күріш қауызы, жеміс сүйектері), полимерлер, қиын өңделетін мұнай өнімдері, қазба көмірлері, шымтезек.

Зерттеулерде [74,75] жүгері собығы белсендірілген көмірді өндіру үшін шикізат ретінде пайдаланылған. Белсендіру көміртек диоксидін пайдалана отырып температурасы 800-900°С, уақыт іске қосу 20-120 минут 1-71% дәрежеде өртеу жүргізілді. Нәтижесінде нақты бетінің ауданы 405-тен 1705 $м^2$/г-ға дейінгі белсендірілген көмір алынды. Жалпы көлем мәнінен кеуектердің көлемі 50%-дан астам бөлігін алады.

Көмірқышқыл газы, кофе өндірісінің қалдықтары [76-78], зәйтүн сүйектері [79], бадам қабығы [80], кокос қабығы [81] және басқалары сияқты биомассаның басқа түрлерін белсендіру үшін де қолданылады. Кейбір әдеби деректерде көмірқышқыл газын қолдана отырып 800-900°С температурада белсендіру ұсынылған. Алынған көмірдің белсенденіру уақыты мен беріктігі шикізаттың қасиеттеріне байланысты – материалдың мөлшері мен тығыздығы неғұрлым көп болса, белсендендіру процесі соғұрлым ұзақ болуы керек.

Карбонизацияланған күріш қауызын бу-газды белсендіру арқылы белсендірілген көмірді алу көрсетілген. Manoj Kumar Reddy [82] жұмысында ұсынылған зерттеулерге сәйкес белсендірілген көмір күріш қауызының карбонизация өнімдерін көмірқышқыл газымен, су буымен немесе дымқыл көмірқышқыл газымен белсендіру арқылы алынған. Күріш қауызы иондалған сумен жуылған, содан кейін 5 сағат ішінде N_2 атмосферасында 900°С температурада карбонизацияланған және карбонизат озонмен өңделген. Нәтижелерін қарастыратын болсақ, барлық жағдайларда белсендіру алдында озондау өңделмеген үлгілерге қарағанда белгілі бір бетінің ауданы бар белсендірілген көмірді алуға мүмкіндік береді. Ылғалды көмірқышқыл газымен белсендірілген кезде нақты беттің максималды ауданы 417 $м^2$/г-ға жеткен.

Jon A. [83] зерттеу жұмысында карбонизацияланған күріш қауызынан кремний диоксидін бөлу үшін натрий карбонатымен шаймаланады. Карбонизаттан кремний диоксиді шығарылғаннан кейін алынған көміртегі өнімі 800°С температурада көміртегі диоксиді мен су буының көмегімен белсендірілді, нәтижесінде меншікті беттік ауданы 1514 және 1365 $м^2$/г мәніне тең белсендірілген көмір алынды.

1-кестеде өсімдік шикізатының кейбір түрлерін бу-газды белсендіру нәтижелері келтірілген. Белсендіру процесіне әртүрлі параметрлер әсер етеді: пиролиз және белсендіру температурасы, экспозиция уақыты, белсендіргіштің табиғаты. Осы параметрлердің өзгеруіне байланысты нақты бетінің ауданы 250-ден 2000 $м^2$/г дейін белсендірілген көмір алуға болады, сонымен бірге әртүрлі авторлар ұсынған нәтижелер көбінесе бір-біріне сәйкес келмейтіні байқалады. Мұның себебі, ең алдымен, процестердің келісілген және қайталанатын жағдайларының жоқтығынан, сондай-ақ оларды жүзеге асыру үшін шикізаттың әртүрлі түрлерін қолданудан көрінеді (кесте 1).

Кесте 1 – Өсімдік шикізатының кейбір түрлерін бу-газды белсендіру нәтижелері

Материал	Термолиз температурасы, °C	Термолиз уақыты, сағат	Белсендіруші агент	Белсендірудің оңтайлы жағдайы				Әдебиет
				Температура, ^{0}C	Уақыт, сағат	$S_{БҚ}$, $м^2$/г	Йод саны, мг/г	
Пекан (қабық)	700	1	Су буы	900	6	917		84
Жержаңғақ қабығы	750	2	Су буы	800	12	478		85
Жүгері собығы	500	2	Су буы	700	2	786		86
Бадам қабығы	-	-	Су буы	800	1	998		87
Күріш қауызы	700	0,5	Су буы	750	1	244		88
Кебек	850	1	CO_2	850	1,5	260	150	89
Зәйтүн сүйегі	850	1	Су буы	850	2	680		90
Зәйтүн күнжара	500	-	Су буы	900	0,75	1106	500	91
Бадам қабығы	400	1	CO_2	800	3	1138		92
Мақта сабағы	-	-	CO_2	850	0,5	2053		93
Зәйтүн дәндері	800	0,75	Су буы + CO_2	970	2,5	1200		94

1.6.1 Химиялық белсендіру процесі

Химиялық белсендіру – кеуекті материалдарды алудың бір сатылы әдісі. Белсендіру процесі бастапқы шикізатқа, қолданылатын белсендіргіштерге және кейінгі қыздыру процестеріне байланысты 24 сағатқа дейін созылатын белсендіргіш агентімен сіңдіруді қамтиды.

Химиялық белсендіргіштер прекурсорларды сусыздандыру және ыдырату арқылы белсендірілген көмірдің кеуекті құрылымын дамытуға көмектеседі. Шикізат пен белсендіргіш агент қоспасы, әдетте, бу-газ белсенуіне қарағанда төмен температурада термиялық өңделеді. Химиялық белсендіруге аз уақыт кетеді, белсендірілген көмірге шығымы жоғары болады. Химиялық белсендірудің кемшілігі – алынған көмірді химиялық белсендіргіш қалдықтарынан сумен жуу немесе сулы және минералды қышқыл ерітінділерімен жуу арқылы тазарту қажеттілігі.

Белсендіргіш ретінде көбінесе сілтілі металл оксидтері, гидроксидтері ($NaOH$, KOH, K_2CO_3, Na_2CO_3, Na_2O, K_2O) және карбонаттары немесе фосфор қышқылы (H_3PO_4), мырыш хлориді ($ZnCl_2$) сияқты қышқылды төмендететін агенттер қолданылады. Кейбір басқа белсенді заттар аз қолданылады: калий сульфиді (K_2S), алюминий хлориді ($AlCl_3$), темір (III) хлориді ($FeCl_3$), мырыш хлориді ($ZnCl_2$) және басқалары [84-95].

Foo K.Y., Hameed B.H. жүргізген зерттеу жұмыстарының нәтижесінде [96] микротолқынды пеште калий гидроксиді мен калий карбонаты бар күріш қауызын термиялық өңдеу арқылы белсендірілген көмір алынған. Кептірілген қабықтың үлгісі таза азот тогында 700°C температурада карбонизацияланған. KOH/көмір 1:0.75 массалық сіңдіру қатынасында K_2O және K_2CO_3 ерітінділерімен өнім (немесе K_2CO_3/көмір) өңделген. Белсендіру кезеңі сәулелену уақыты 7 минут болған кезде қуаты 600 Вт құбырлы шыны реакторда жүргізілген. Белсендірілген көмір деионизацияланған сумен және 0,1 Н тұз қышқылымен pH мәні 6-7 болғанша ерітіндісімен жуылған. Нәтижесінде Foo K.Y., Hameed B.H. зерттеу жұмыстарында сәйкесінше KOH және K_2CO_3 іске қосылған кезде меншікті бетінің ауданы 752 және 1165 м^2/г мәніне тең белсендірілген көмір алынған. Микрокеуектердің көлемі жалпы көлемнің 50%-дан астамын алады. Авторлардың пікірінше, алынған белсендірілген көмірді катализатор ретінде пайдалануға болады.

McKee D.W. [97] зерттеу жұмысында көмірді калий гидроксидімен белсендіру механизмі ұсынылған, ол келесі реакцияға негізделген:

$$6KOH + 2C = 2K + 3H_2 + 2K_2CO_3.$$

Белсендіру кезеңінде пайда болған калий карбонаты көміртегі матрицасының ішкі құрылымына таралады, қолданыстағы кеуекті кеңейтеді және келесі реакциялар арқылы газ фазасының пайда болуымен жаңа кеуектер жасайды:

$$K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$$
$$K_2CO_3 = K_2O + CO_2$$
$$K_2O + 2C = 2K + CO$$

Әдістің кемшіліктеріне процесті жүргізу үшін сыртқы энергияны пайдалану, кремний диоксидінің едәуір мөлшері жойылмауы, көп мөлшерде таза азотты тұтынылуы жатады.

Үш сатылы процедура бойынша күріш қауызынан мезокеуекті құрылымы дамыған белсендірілген көмірді [98] зерттеу жұмысында алынған. Бірінші кезеңде күріш қауызы 450-600°C температурада қайнаған катализатор қабатының реакторында карбонизацияға немесе 400-700°C температурада азот атмосферасында пиролизге ұшырады. Көрсетілген жағдайларда карбонизацияланған өнім құрамында кремнийі бар көміртекті-силикатты композициялық материал (C/SiO_2) көрсетеді және оның мөлшері карбонизация режимдеріне байланысты болады. Кремний диоксидін бөлу үшін композициялық материал ұнтақ тәрізді K_2CO_3 және Na_2CO_3 эквимолярлық қоспасымен араластырылып, кейіннен карбонаттар қоспасының балқу температурасынан (750-1000°C) жоғары температурада азот атмосферасында сілтісіздендіріліп, қыздырылды. Карбонаттар қоспасын қолдану жеке карбонаттармен салыстырғанда балқу температурасын төмендетуге мүмкіндік береді.

Жұмыста сілтілердің пайда болуы мүмкін гидролизді болдырмас үшін карбонаттарды еріту үшін су пайдаланылмады, оларды қолдану микрокеуекті көмірдің пайда болуына әкеледі. Алынған көмірлердің меншікті бетінің ауданы 1676 $м^2/г$ дейін және кеуектердің жалпы көлемі 1,54 $см^3/г$ дейін болады, оның 80%-дан астамы мезокеуектерге тиесілі.

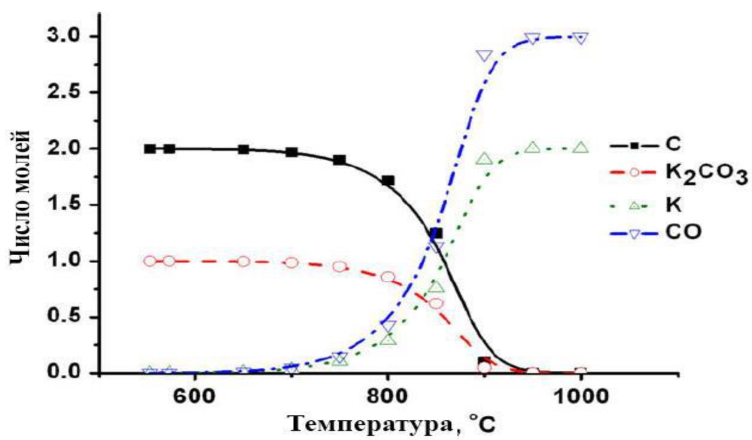
Алынған көмірдің кеуектілігі тиісті реакциялармен сипатталатын калий мен натрий карбонаттары, кремний диоксиді және көміртектің өзара әрекеттесуі арқылы дамиды. Калий карбонатын қолдану мысалын қолдануға болады:

$$K_2CO_3+SiO_2 =K_2SiO_3 +CO_2$$

$$CO_2 +C=2CO$$

$$K_2CO_3+2C=2K+3CO$$

Калий карбонаты мен көміртегі арасындағы реакция 700-950°C температура аралығында өте қарқынды жүреді, бұл 2-суретте айқын көрсетеді.



Сурет 2 – Калий карбонатының көміртекпен реакциясындағы реагенттер мен өнімдердің моль санының өзгеруінің температураға тәуелді

Бұл әдіс кемшіліктеріне карбонизация кезінде катализаторды қолдану қажеттілігі және бұл процес қаржылық шығындарын арттырады, сонымен қатар карбонизация үшін сыртқы энергия көзін қолдану қажеттілігін тудырды. Сонымен қатар кремний диоксидінің едәуір мөлшері жойылмайды.

Фосфор қышқылының (H_3PO_4) көмегімен белсендіру арқылы күріш қауызынан алынған белсендірілген көмірлер әртүрлі ластағыштарды жою үшін сыналған [99-101], бірақ бұл көмірдің қасиеттері туралы ақпарат жеткіліксіз. Салыстырмалы түрде төмен беткі ауданы мен кеуектердің жалпы көлемі бар мезокеуекті көмірлер екі сатылы процесте күріш қауызынан алынған (алдын-ала карбонизация, содан кейін H_3PO_4 700-900°C температура диапазонында белсендірілген) [102].

Меншікті бетінің ауданы БЭТ 874 $м^2/г$ және 0,713 $см^3/г$ тең кеуектердің жалпы көлемі бар белсендірілген көмір H_3PO_4 белсендіру арқылы күріш қауызынан алынған.

Khalil L.B. зерттеуінде [103] бір сатылы процесте фосфор қышқылымен белсендіру әдісімен күріш қауызынан белсендірілген көмір алу туралы деректер жарияланған. Белсендіру 170-450°C температура аралығында жүргізілді. Ұсынылған нәтижелер кеуектілік 300°C-тан төмен температура аралығында аздап дамығанын және температураның 300-ден 400°C-қа дейін көтерілуімен күрт өскенін көрсетті. Температура 170-тен 300°C-қа дейін көтерілген кезде күлдің мөлшері бастапқы массасы 21,03-тен 4,89 %-ға дейін төмендеді, содан кейін массасы 8,72% дейін өсті. Температура 300-ден 350°C-қа дейін жоғарылауымен қышқыл беттік топтардың концентрациясы төмендеді, ал 350 °C-тан жоғары температурада олардың санының өзгеруі шамалы болған. Бимодальды кеуекті құрылымы бар үлгі (кеуек көлемі<1 нм және кеуек көлемі >1 нм) және нақты бетінің максималды мәні (1295 $м^2/г$) 450°C кезінде алынған, өкінішке орай, жұмыста пайдаланылған қышқылдың концентрациясы және белсендіру уақыты, сондай-ақ қыздыру кезінде өнімнің күлділігінің төмендеу себептері туралы ақпарат жоқ.

Y. Guo және D.A. Rockstraw [104] зерттеу жұмыстарында фосфор қышқылы мен натрий гидроксиді ерітінділерімен біріктірілген сіңіруді қолдана отырып, күріш қауызын карбонизациялау арқылы белсендірілген көмір алу процесін ұсынған және зерттеген. Нәтижелер белсендірілген көмірді алуға болатындығын көрсеткен, оның адсорбциялық қабілеті фосфор қышқылымен алдын-ала өңделген 500°C температурада күріш қауызының карбонизациясының коммерциялық өнімімен салыстырылған. Сонымен қатар, жұмыста алынған көмірдің кеуекті құрылымының сипаттамалары туралы ақпарат жоқ.

Kalderisa D., Koutoulakisa D., Paraskevaa P., Diamadopoulosa E., Otalb E., Valleb J.O.D., Pereirab C.F. [105] авторларының зерттеу жұмыстарында күріш қауызы мен қант қамысына мырыш хлоридін сіңдіріп, 700°C температурада 30 минут ішінде карбонизацияланған. Нәтижесінде меншікті бетінің ауданы тиісінше 811 және 984 $м^2/г$ болатын белсендірілген көмір алынған. Өнімнің кеуекті құрылымы негізінен микрокеуектермен ұсынылған және авторлардың пікірінше, материал фенол үшін жақсы адсорбент болып табылады. Фенолды жою дәрежесі тепе-теңдік кезінде 4 сағат ішінде 80% жетуі мүмкін. Фенолдан басқа, алынған белсендірілген көмір мышьяк пен гумин қышқылдарын судан шығару үшін тиімді адсорбент болып табылады.

2-кестеде әр түрлі белсендіруші агенттермен химиялық белсендіру жолымен күріш қауызынан алынған белсендірілген көмірдің сипаттамалары (БЭТ ($S_{БҚ}$) бойынша меншіктік бетінің ауданы, кеуектердің жалпы көлемі (V_{Σ}), кеуектердің орташа диаметрі (d), көлемдік тығыздық, күлділік және шығымы көрсетілген. 2-кестеде сілтілік белсендірушілерді (NaOH, Na_2CO_3, K_2CO_3) пайдалану арқылы алынған көмірлер $S_{БҚ}$ және V_{Σ} ең үлкен мәндерімен сипатталған. Бұл жағдайда белсендіру температурасы 750ºС-тан аспайды, ал белсендірілген көмірдің шығымы массасы 32-37% аралығында өзгерген (кесте 2).

Кесте 2 – Химиялық белсендіру әдісімен күріш қауызынан алынған белсендірілген көмірдің сипаттамасы

Белсендіру температурасы	Белсендіргіштер	$S_{БҚ}$, м^2/г	V_{Σ}, см^3/г	d, нм	Тығыздық, г/см^3	Күл құрамы, % мас.	Көмір шығымы, % мас.	Әдебиеттер
600	KOH	280	0,206	-	0,328	42,6	33,40	106
650	$CaCI_2$	171	-	-	0,504	40,5		107
200	$HNO_3+K_2CO_3$	542		1076				108
900	H_3PO_4	438.90	0.387	35.28			37.69	102
700	$ZnCI_2$	750	0.380	2.04		25.7	17.70	109
650	$ZnCI_2$	180.50	2.700	31.58				110
900	H_3PO_4	420		3.528	0.405		37.68	111
300	HNO_3	17		51.30				112
750	NaOH	2952	1.880	2.95	-	-	-	113 p.1646
750	Na_2CO_3	600	0.286	-	-	9.7		113 p. 1647
750	K_2CO_3	1100	0.536	-	-	6.2	-	112 p.50
500	H_3PO_4	352	0.416	2.36	-	3.3	3.3	100 p.32

Күріш қауызынан басқа, химиялық белсендіруді қолдана отырып белсендірілген көмір өсімдік материалдарының басқа түрлерінен де алынады. Сонымен қатар, қазірдің өзінде қарастырылған химиялық қосылыстар белсендіру агенттері ретінде қолданылады. Өнімнің сипаттамалары 3-кестеде келтірілген.

Кесте 3 – Химиялық белсендіру арқылы шикізаттың әр түрінен алынған белсендірілген көмірдің сипаттамалары

Шикізат	Белсендір уші агент	Ортасы	Белсендірудің оңтайлы жағдайы			Әдебиет
			Температура, ^oC	Уақыт, сағ.	S $_{БК}$, м^2/г	
Пекан (қабық)	H_3PO_4	N_2	450	1	1250	114
Орман жаңғағы	$ZnCl_2$	N_2	750	10	793	115
Жүгері собығы	KOH	N_2	550	1	1320	116
Бадам қабығы	H_3PO_4		450	1	1340	117
Кокос жаңғағы	NaOH	N_2	700	1.5	2825	118
Пальма қабықтары	K_2CO_3	N_2	800	2	1170	119
Қант қамысы	$ZnCl_2$	N_2	700	1.5	1826	120
Жаңғақ қабығы	$ZnCl_2$	Вакуум	450	1	1800	121

Бу-газ және химиялық белсендіру әдісімен алынған белсендірілген көмірдің сипаттамаларын салыстыра отырып, химиялық реагенттерді белсендіргіш ретінде қолдану арқылы жоғары меншікті бетінің ауданы бар белсендірілген көмір алынған.

Күріш қауызын өңдеудің жоғарыда аталған әдістерінің кемшіліктері белсендірілген көмірді немесе кремний диоксидін жеке алу болып табылады. Мәселен, күріш қауызы белсендірілген көмірге өңделетін әдістерде кремний диоксидінің едәуір мөлшері көбінесе бөлінбейді немесе оны одан әрі өңдеу жолдары көрсетілмейді. Соңғы өнім кремний диоксиді болып табылатын жұмыстарда күріш қауызының көміртегі бар бөлігі толығымен күйіп кетеді, бұл экологиялық мәселені ушықтырып қана қоймай, күріш қауызын өңдеудің экономикалық тиімділігін төмендетеді.

1.7 Күріш және мұнай қалдықтарын бірге өңдеу арқылы белсендірілген көмір алу жолдары

Күріш – әлемдегі егіншіліктің маңызды тағамдарының бірі. Қазіргі уақытта күріштің әлемдік өндірісі жылына 720 млн. тоннадан асады. «Қазагромаркетинг» АҚ деректері бойынша Қазақстан Республикасында күріш егетін аймақтар Қызылорда, Алматы және Түркістан облыстары болып табылады. Қызылорда облысы еліміздің жетекші күріш өсіретін өңірі (өнімнің 85%-дан астамы).

Күрішті жинау және өнеркәсіптік өңдеу кезінде қауыз (массаның 20%-на дейін) және сабан (массаның 50%-на дейін) түрінде қалдықтар көп мөлшерде түзіледі. Бүгінгі таңда сабан мен қауызды кәдеге жарату күріш өсірушілердің басты мәселесі болып табылады. Күріш қауызы мен сабанның негізгі мөлшері өртеледі, бұл экологиялық жағдайдың нашарлауына әкеледі. Экологиялық және технологиялық міндеттерді бірлесіп шешу күріш қауызы мен сабанды кәдеге жарату, сондай-ақ сұранысқа ие қатты өнімдерді өндіру бүгінгі күні өзекті болып табылады.

Әдебиеттерде күріш қауызын термиялық өңдеу және одан фенолы бар өнімдерді алу бойынша жұмыстар бар [106-123].

Кеңінен қолданылатын адсорбент – белсендірілген көмір алу үшін күріш қауызы мен сабанды пайдалану ұсынылады. Белсендірілген көмір құрамында көміртегісі бар әртүрлі органикалық материалдардан алынады: көмір (БАУ, ДАК және т.б. маркалары) [124], көмір коксы (АГ, АР және т. б. белсендірілген көмір маркалары) [125], мұнай коксы, кокос қабығы, жеміс тұқымдары, ауылшаруашылық қалдықтары, қағаз қалдықтары, қоқыс, ағынды сулар, тозған резеңке шиналар, синтетикалық полимерлер өндірісінің қалдықтары және т. б. [126-131].

Белсендірілген көмір алу үшін ауылшаруашылық қалдықтарын пайдалану экологиялық маңызды, себебі ағашты шикізат ретінде пайдалану азаяды, бұл өз кезегінде орманды кесуге жол бермейді, сондай-ақ ауылшаруашылық қалдықтарын ұтымды пайдалануға мүмкіндік береді. Белсендірілген көмірді арпа қалдықтарын ыстық ауада алдын ала кептіру арқылы және цилиндрлік реакторда 7-15 минут ішінде 290-320^{o}С температурада бір сатылы карбонизациялау әдісі арқылы [132], сонымен қатар белсендірілген көмір рапс сабанынан 450-500^{o}С температурада инертті атмосферада карбонизациялау және 820-850^{o}С температурада су буымен белсендіру арқылы алынған [133].

Hanum F. және басқа да авторлардың зерттеу жұмыстарда [134,135] қорғасын иондарына селективті сорбциялық белсенділігі бар күріш қауызынан жоғары кеуекті белсендірілген көмір алынған. Yeru Liang зерттеу жұмысында [136] күріш қауызын политетрафторэтиленмен бірлесіп өңдеу арқылы жоғары кеуекті құрылым көрсетеді.

Аралас шикізаттан белсендірілген көмірге дейінгі бірлескен термолиз оның сапасын жақсарту, қалдықтарды азайту және қалдықтармен байланысты экологиялық проблемалардың алдын алу үшін осы процестің маңыздылығына байланысты бірнеше зерттеулерге енгізілді. Бұл зерттеу аймағының маңыздылығы органикалық және бейорганикалық ластаушы заттарды тазарту үшін адсорбент ретінде белсендірілген көмірді қолданумен де түсіндіріледі. Дегенмен, шикізат бөлшектерінің мөлшері, қыздыру жылдамдығы және азот газының ағынының жылдамдығы сияқты басқа термолиз жүйелердің белсендірілген көмірдің шығымы мен сапасына әсерін сынау арқылы басқа жұмыс әлі де қажет, көбірек термолиз нәтижесінде алынған белсендірілген көмірлер бойынша қосымша зерттеулер жүргізу, екі шикізатқа қарағанда, сапаны салыстыру аралас шикізатты бірлескен термолиздеу жолымен алынған белсендірілген көмірдің сапасымен, сол жағдайларда жекелеген араластыру жолымен алынған белсендірілген көмірдің, оның накты ағынды суларды адсорбциялық тазартуды зерттеу, белсендірілген көмірді катализатор немесе топырақты жақсарту ретінде қолдану және белсендірілген көмірдің қалпына келу қабілетін зерттеу.

Бұл саладағы бір қатар жетістіктерге қарамастан, негізгі мәселелерінің бірі сұйық және қатты қалдықтар қоспасы алынған өнімнің қайта өңдеу және қайта пайдалануын сақтайды. Органикалық сұйық және қатты ағындылардың күрделі құрамымен, сондай-ақ көміртекті қалдықтарды термиялық өңдеумен қатар және де параллельді жүретін көптеген реакциялар қиындық туғызады. Бұл модельді дәл көрсетуге қиындық тудырады, ол бірлескен термолиз процестерінде көміртекті матрицаның құрылымдық және химиялық трансформациясын сипаттайды, осылайша, пайдалы әрі қайталама өнімдерді қайта пайдалану үшін қатты және сұйық қалдықтардың қоспаларын бірлесіп өңдеу арқылы адсорбенттер алу.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Күріш қауызы мен сабанын термолиздеу арқылы биочар алу

Қажетті құрал-жабдықтар: BR-12 NFT сериялы жоғары температуралы вакуумдық түтікті пеш, N_2 газы.

Зерттеуге дайындық

Күріш (сабаны мен қауызы) қалдығы зертханада жуылады және суға 15 минутқа қалдырылады. Күріш қалдығы 1 тәулікке бөлме температурасында кептіріледі. Кептірілген қалдықтар зертханада 0,25 мм бөлшектер өлшеміне дейін ұнтақталады.

Зерттеу жүргізу

BR-12 NFT сериялы жоғары температуралы вакуумдық түтікті пешке 30 г күріш қауызы немесе сабаны салынады, герметизацияланады, түтік цилиндрден шығатын N_2 газымен толтырылады. Термолиз процесін минутына 10ºС-тан 300-500ºС-қа дейін көтеріп, осы температурада 30-60 минут BR-12 NFT сериялы жоғары температуралы вакуумдық түтікті пеште жүргізіледі [137-138].

2.2 Күріш қауызын және сабанын термолиздеу

Қажетті құрал-жабдықтар реактивтер: BR-12 NFT сериялы жоғары температуралы вакуумдық түтікті пеш, N_2 газы, дистилденген су.

Зерттеуге дайындық

Күріш (сабаны мен қауызы) қалдығы зертханада жуылады және суға 15 минутқа қалдырылады. Күріш қалдығы 1 тәулікке бөлме температурасында кептіріледі. Кептірілген қалдықтар зертханада 0,25 мм бөлшектер өлшеміне дейін ұнтақталады.

Зерттеу жүргізу

BR-12 NFT сериялы жоғары температуралы вакуумдық түтікті пешке 10 г шикізат салынады, герметизацияланады және минутына 10ºС-тан температураны көтеру жылдамдығымен 500ºС-та карбонизацияланды және осы температурада 100 минут ұсталады. Содан соң түтікті пешке карбонизат массасына 2:1 қатынасында су буын жіберетін ыдыс қосылады. Белсендіру 800ºС температурада жүзеге асырылды [139-140].

2.3 Мұнай шламының реалогиялық қасиетін зерттеу

Мұнай шламы – бұл қатты фазамен тұрақтандырылған судағы мұнай өнімдерінің эмульсиясы, ол негізінен қатты құмды, сазды бөлшектерден, металл гидроксиді бөлшектерінен, сілтілі жер карбонаттарынан, темір сульфидтерінен, қарапайым күкірттен тұрады. Мұнай шламын мұнай құятын резервуарларда ұзақ уақыт сақтау кезінде күрделі құрамның тұрақты су-мұнай эмульсиясы пайда болуы мүмкін, сондықтан оның құрамы уақыт өте келе жаңа шламның құрамынан ерекшеленеді. Су-мұнай эмульсиясының тұрақтылығы қоймаға кіретін немесе мұнай шламын сақтау кезінде физика-химиялық процестердің нәтижесінде пайда болатын беттік белсенді заттардың болуына байланысты. Сондықтан өңдеу әдісін таңдау мұнай шламының сандық және сапалық құрамына байланысты.

Қызылорда облысының аумағында орналасқан «Петро Қазақстан Құмкөл Ресорсиз» АҚ Құмкөл резервуарларынан мұнай шламдарына талдау жүргізілді.

Ұзақ сақтау кезінде тұзақ (резервуарлық) және қамба мұнай шламдары уақыт өте келе олардың әрқайсысына тән қасиеттері бар бірнеше қабатқа бөлінетіні анықталды:

- жоғарғы қабат – мұнай өнімдерінің сумен және механикалық қоспалармен бөлінуі қиын эмульсиясы, қабат тереңдігімен мұнай өнімдері мен қоспалардың мөлшері азаяды;
- ортаңғы қабат – мұнай өнімдерімен және қалқыма бөлшектермен ластанған ағартылған су;
- төменгі қабат – мұнай өнімдері мен суға малынған қатты фазадан тұратын төменгі тұнба;
- мұнай өнімдерінің мөлшері салыстырмалы түрде тұрақты, механикалық қоспалардың мөлшері тереңдікте өседі.

Жинағыштар босаған кезде төменгі қабат сумен жуылады және қатты қалдықтарды көму полигонына шығарылады. Мұнай шламының көмірсутек құрамын зерттеу Agilent 7890A/5975C (АҚШ) газды хромато-масс спектрометрінің көмегімен жүргізілді.

Зерттелетін мұнай шламының тығыздығы ареометрді сыналатын өнімге батыру және анықтау температурасы кезінде Ареометр шкаласы бойынша көрсеткіштерді алу және нәтижелерді 20^0С температура кезінде тығыздыққа қайта есептеу арқылы анықталды.

Зерттелетін мұнай шламының фракциялық құрамы сыналатын үлгінің 100 мл араластыра отырып, АРН-ЛАБ-02 аспабының көмегімен және термометр көрсеткіштері мен конденсат көлеміне тұрақты бақылау жүргізу арқылы анықталды.

Зерттелетін мұнай шламындағы күкірттің массалық үлесі зерттелетін үлгіні рентген сәулелерімен сәулелендіру кезінде қозатын күкірттің флюоресцентті сәулеленуінің қарқындылығын өлшеу арқылы Gf2e (Ресей) Спектроскан-Макс құрылғысында анықталды.

Зерттелетін үлгінің жану жылуы IKA-Werke (Германия) фирмасының С2000 калориметрінде сығылған оттегі ортасында колориметриялық бомбада алдын ала өлшенген масса толық жанған кезде және жану кезінде бөлінетін жылу мөлшері мен қосымша заттар өлшенген кезде анықталды.

2.4 Күріш қауызы мен сабанын және мұнай қалдықтарын со-термолиздеу

Қажетті құрал-жабдықтар реактивтер: BR-12 NFT сериялы жоғары температуралы вакуумдық түтікті пеш, N_2 газы, дистилденген су.

Зерттеуге дайындық

Күріш (сабаны мен қауызы) қалдығы зертханада жуылады және суға 15 минутқа қалдырылады. Күріш қалдығы 1 тәулікке бөлме температурасында кептіріледі. Кептірілген қалдықтар зертханада 0,25 мм бөлшектер өлшеміне дейін ұнтақталады.

Зерттеу жүргізу

BR-12 NFT сериялы жоғары температуралы вакуумдық түтікті пешке 10 г шикізат салынады, герметизацияланады және минутына 10ºС-тан температураны көтеру жылдамдығымен 500ºС-та карбонизацияланды және осы температурада 100 минут ұсталады. Содан соң түтікті пешке карбонизат массасына 2:1 қатынаста су буын жіберетін ыдыс қосылады. Белсендіру 800ºС температурада жүзеге асырылды [141-148].

2.5 Әртүрлі байланыстырушыларды пайдалану арқылы түйіршіктелген белсендірілген көмір алу

Қажетті құрал-жабдықтар реактивтер: BR-12 NFT сериялы жоғары температуралы вакуумдық түтікті пеш, N_2 газы, крахмал, карбоксиметилцеллюлоза, лигносульфонат, желатин, поливинилацетат, ұн.

Зерттеуге дайындық

Күріш (сабаны мен қауызы) қалдығы зертханада жуып, суға 15 минутқа қалдырылады. Күріш қалдығы 1 тәулікке бөлме температурасында кептіріледі. Кептірілген қалдықтар зертханада 0,25 мм бөлшектер өлшеміне дейін ұнтақталады. Ұнтақталған күріш қалдығымен (қауыз бен сабан) мұнай шламына байланыстырушыны 9:1, 9:1:1.1, 9:1:1.25, 9:1:2 қатынастарда қосу арқылы түйіршіктелді.

Зерттеу жүргізу: Алынған түйіршіктерді карбонизациялау N_2 атмосферасында 500°С температурада, ал белсендіру 850°С температурада су буымен BR-12 NFT сериялы жоғары температуралы вакуумдық түтікті пеште жүргізіледі [149-154].

2.6 Алынған адсорбенттердің сапасын зерттеу

Қажетті құрал-жабдықтар реактивтер:

А) ОМ-3, ОМ-150 немесе Ш-0,05 үлгісіндегі электрлі кептіргіш шкаф; МемСТ 25336-82 бойынша өлшеуге арналған СВ-14/8, СВ-19/9 немесе СН-34/12 типті шыны стақандар. Шыны стақандар нөмірлеп, кептіріліп, өлшеніп, хлоркальцийлі немесе силикагель бар эксикаторда сақталуы керек. Үлгіні салмастан бұрын стақанның массасын өлшейді; МемСТ 27544-87 бойынша сынапты шыны термометр. Термометрдің сынап резервуары температураны өлшеу кезінде кептіргіш шкафта орнатылған үлгісі бар стақандар қажетті деңгейінде болуы тиіс; МемСТ 24104-88 бойынша өлшеудің ең жоғары шегі 200г дәлдіктегі зертханалық аналитикалық таразылар; МемСТ 3956-76 бойынша түйіршіктелген хлоркальцийлі немесе силикагелі бар МемСТ 25336-82 бойынша эксикатор. Хлоркальций мезгіл-мезгіл жаңартылып отырады. Силикагель 180-200°С температурада кальцийленеді;

Үлгілерді алуға арналған құрал жабдықтар: қасықтар немесе қалақшалар, тигельді қысқыштар.

Зерттеу жүргізу: шыны бюксты қақпағымен бірге кептіріп және өлшеп алады. Содан соң шамамен төртінші ондық белгіге дейінгі дәлдікпен грамммен 1 г үлгі өлшеніп алынады. Үлгісі бар шыны бюксты алдын ала 105-110°С дейін қыздырылған кептіргіш шкафқа орналастырады және осы температурада 1 сағат бойы ұстайды. Үлгісі бар шыны бюксты шкафтан алады, эксикаторда салқындатады, өлшенеді. Үлгісі бар шыны бюксты кептіргіш шкафтың ішінде тұрғанда қақпақтары ашулы болуы тиіс, ал эксикаторда салқындатқан кезде және өлшеген кезде жабық болуы тиіс. Зерттеу барысында екі үлгі қатар жүргізіледі. Өлшеу нәтижелері төртінші ондық белгіге дейінгі дәлдікпен граммен жазылады.

Әрбір кептірудің ұзақтығы шыны бюксты орналастырғаннан кейін кептіргіш шкафтың температурасы 105-110°С-қа жеткен сәттен бастап есептеледі.

Нәтижелерді өңдеу: Судың массалық үлесі (X) пайызбен 1-формула бойынша есептеледі:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100 \tag{1}$$

m – қақпағы бар шыны бюкстың салмағы, г;

m_1 – кептіргенге дейінгі қақпағы мен үлгісі бар шыны бюкстың массасы, г;

m_2 – кептіруден кейінгі қақпағы мен үлгісі бар шыны бюкстың массасы, г.

Зерттеу нәтижесі үшін 0,1%-ға дейін ортақтанған екі параллель анықтаманың арифметикалық ортасы алынады.

Өнімдегі ылғалдың екі параллель анықтамасының нәтижелері арасындағы рұқсат етілген айырмашылықтар аспауы керек:

ылғалдылығы 1% дейін өнім үшін – 0,2%;

ылғалдылығы 1-ден 10%-ға дейін өнім үшін – 0 ,3%;

ылғалдылығы 10-нан 25%-ға дейін өнім үшін – 0,4%;

ылғалдылығы 25-тен 50%-ға дейінгі өнім үшін – 0,6% [155].

2.6.1 Үйінділік тығыздығын анықтау әдісі

Қажетті құрал-жабдықтар: өлшеуіш цилиндр, қалақша, аналитикалық таразы.

Зерттеуге дайындық: үйінділік тығыздығын анықтау үлгіден 120-140 $см^3$ сынама алынады. Өлшеуіш цилиндр және үлгіні кептіргіш шкафта 105-110^{0}С 1 сағат бойы кептіріледі.

Зерттеу жүргізу: үлгінің үйінділік тығыздығын анықтау үшін алдымен өлшеуіш цилиндрдің салмағын өлшеп алынады. Өлшенген өлшеуіш цилиндрге белгілі бір көлемдегі үлгі нормалап нығыздалады. Нығыздалған үлгінің массасы аналитикалық таразыда өлшенеді. Бұл процесс бір үлгіге үш рет қайталанып, есептеуге ортақ арифметикалық мәні алынады.

Нәтижелерді өңдеу: үйінділік тығыздық – бұл сорбент массасының нормаланған тығындаумен алынған көлемге қатынасы.

Тұрақты массаға г/$дм^3$ дейін кептірілген сорбенттің үйінділік тығыздығын 2-формула бойынша есептейді:

$$\rho_1 = \frac{\rho(100-W)}{10} \tag{2}$$

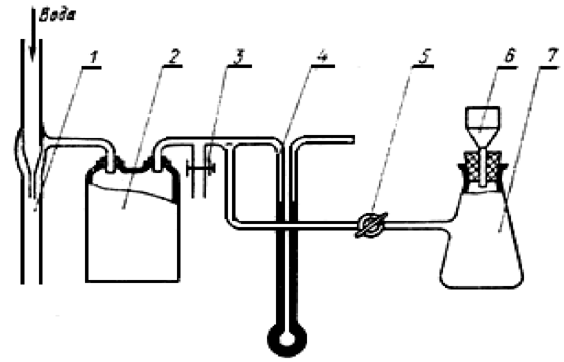
мұндағы анықталған массаға санмен тең ауа құрғақ сорбенттің үйінділік тығыздығы.

Анықтаманың соңғы нәтижесі үшін үш анықтаманың арифметикалық орта мәні алынады Анықтамалар арасындағы рұқсат етілген алшақтық алынған нәтижелердің орташа арифметикалық мәнінен 1,5 % абс.-тан аспауы тиіс [156].

2.6.2 Су бойынша жалпы кеуектер көлемін анықтау әдісі

Қажетті құрал-жабдықтар: МемСТ 25336-82 бойынша 1-250 колба; МемСТ 9147-80 бойынша N 2 Бюхнер құйғысы; МемСТ 9933-75 бойынша ашық сынапты манометр немесе мановакуумметр; МемСТ 7995-80 бойынша диаметрі 6-8 мм саңылауы бар жалғайтын шыны кран; МемСТ 25336-82 бойынша су ағынды сорғы (вакуумдық сорғы болмаған жағдайда); МемСТ 25336-82 бойынша сыйымдылығы 250 $см^3$ конустық колбалар; МЕМСТ 1770-74 бойынша сыйымдылығы 10 және 100 $см^3$ өлшеуіш цилиндрлер; МемСТ 5072-79 бойынша секундомер; МемСТ 25336-82 бойынша өлшеуге арналған стақан; МемСТ 23932-79 бойынша фарфор қалақша, қысқыш; С2Г-500 склянка; МемСТ 12026-76 бойынша зертханалық сүзгі қағаз; МемСТ 6709-72 бойынша дистилденген су.

Зерттеуге дайындық: сынақ жүргізу үшін алдымен құрылғы жиналады, оның жалпы көрінісі 3-суретте көрсетілген.



1-су ағынды сорғы; 2-қос басты колба; 3-қысқыш, 4-манометр; 5-кран қосқышы; 6-құйғы; 7-соруға арналған колба

Сурет 3 – Жалпы кеуектер көлемін анықтау әдісінің жалпы көрініс сызбасы

Вакуумдық сорғы болған кезде су ағынды сорғы (1) алынып тасталады, ал қалған жүйе вакуумдық сорғыға қосылады. Қысқыш (3) сору жүйедегі ауаны жіберу үшін, ал форвакуумдық сорғыны пайдаланған кезде қысымды реттеу үшін, сондай-ақ манометрмен (4) өлшегенде пайдаланады. Су ағынды сорғымен жұмыс жасау барысында қысымды су құбыры кранымен су бағытымен реттейді. Колба (2) буферлік сыйымдылық ретінде қызмет етеді. Кран (5) өшіру үшін қолданылады.

МемСТ 16189-70 бойынша орташаланған және қысқартылған шамамен 25см^3 көлемге дейінгі белсендірілген көмір сынамасын N 0,05 електе шаңнан тазартады және 1 сағат бойы 110±5°C 5 мм-ден аспайтын кептіргіш шкафта кептіреді.

Кептірілген үлгіден 10±0,1 см^3 көмірді әлсіз сілкілеу арқылы өлшеуіш цилиндрге салады, көмірді алдын ала өлшенген бюкске алмастырады, қақпағын жабады және 0,01 г аспайтын қателікпен өлшейді.

Зерттеу жүргізу: көмірді құйғы арқылы конустық колбаға салады, үстіне 100 см^3 су құяды және оның деңгейін белгілейді.

Көмірі бар колбаны 15±1 мин бойы қайнатады, содан соң бастапқы көлемге жеткенше суық дистилденген су қосады және колбаның сыртқы бетін бөлме температурасына түскенше кран сумен салқындатады.

Құйғының (6) түбіне сүзгі қағаз қояды және сумен сулайды. Кранды (5) жабу арқылы жүйеде қысым жасайды 60±5 мм сын. бағ., содан соң кранды (5) бұрағанда колбада қысым пайда болады, одан кейін кран қайтадан өшіріледі. Сору кезінде сүзгі қағаз құйғының түбіне мықтап жабысуын және қосылатын шлангтардың бүгілмеуін қамтамасыз ету керек.

Конустық колбаның ішіндегісін сорып алу үшін құйғыға құяды және сүзгі бетіндегі көмірді қалақшамен тегістейді. Кранды бұру арқылы сору басталады және 60±5 мм сын. бағ. қысымда ұстайды. Бір уақытта секундомерді іске қосады.

3 минуттан кейін алдында өлшеу жүргізілген көмірді бюкске салады, ол үшін құйығыға судың түспейтініне көз жеткізіп, колбаны ашық кранда ақырындап еңкейтеді. Сүзгі қағазда қалған көмірді қалақшамен алады, бюкске шығынсыз ауыстырады және қақпақпен жабады.

Ылғал көмір салынған бюксті сору аяқталғаннан кейін 3 минуттан кешіктірмей 0,01 г аспайтын қателікпен өлшенеді.

Кранды жабады, сүзгі қағазды құйғыдан алады, колбадағы суды құйып алады және құрылғыны келесі сынаққа дайындайды.

*Нәтижелерді өңдеу: с*у бойынша жалпы кеуектер көлемі (V_{Σ}) см^3/г 3-формула бойынша есептеледі:

$$V_{\Sigma}=\frac{m1-m}{m\cdot\rho} \tag{3}$$

мұндағы, m – құрғақ көмірдің массасы, г;

m_1 – ылғал көмірдің массасы, г;

ρ – судың тығыздығы, см^3.

Судың тығыздығы 35°С-қа дейінгі кез-келген бөлме температурасы үшін 1 г/см^3-ге тең болады [157].

2.6.3 Йод бойынша адсорбциялық белсенділікті анықтау

Қажетті құрал-жабдықтар және ерітінділер: МемСТ 1770 сыйымдылығы 100 см^3 цилиндр; МемСТ 29227 бойынша сыйымдылығы 10 см^3 және 2 см^3 тамшуырлар; МемСТ 25336 бойынша сыйымдылығы 50 және 250 см^3 конусты колбалар; МемСТ 1770 бойынша сыйымдылығы 1000 см^3 өлшеуіш колба; Минутына тербеліс жиілігі 100-ден кем емес ыдыстардағы сұйықтықты сілкілеуге арналған АВУ-1 немесе АВУ-БС типті немесе ұқсас типті аппарат; МемСТ 27068 бойынша ($Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$) = 0,1 моль/дм^3 (0,1 Н) концентрациядағы 5 сулы натрий тиосульфаты ерітіндісі; МемСТ 10163 бойынша салмақтық үлесі 0,5 % крахмал ерітіндісі; МемСТ 6709 бойынша дистилденген су; МемСТ 4232 бойынша калий йодиді; МемСТ 4159 сәйкес йод, (1/2 J_2) = 0,1 моль/дм^3 (0,1 Н) концентрациядағы калий йодидіндегі йод ерітіндісі келесідей дайындалады: өлшеуіш колбада 25 г калий йодиді 50-100 см^3 дистилденген суда ерітіледі, үстіне 12,7 г йод қосылады және колбаның құрамы йод толығымен ерігенше араластырылады. Содан кейін ерітіндінің көлемі өлшеуіш колбаның белгісіне дейін дистилденген сумен толтырылады.

Зерттеуге алынған көмірді кептіргіш шкафта 110-115°С температурада немесе инфрақызыл шамның астында тұрақты массаға дейін кептіреді. Шамамен 1 г кептірілген көмірді өлшейді (өлшеу нәтижесі төртінші ондық белгіге дейінгі дәлдікпен жазылады), сыйымдылығы 250 см^3 конустық колбаға салады, калий йодидіндегі йод ерітіндісінен 100 см^3 қосады, тығынмен жабады және әр минут сайын қолмен 30 минут бойы шайқайды немесе механикалық шайқау аппараты болған жағдайда шайқау минутына 100-125 тербеліс жиілігімен 15 мин бойы үздіксіз жүргізіледі. Содан соң ерітіндіні тұндырады және көмір бөлшектері түспеуі үшін пипеткамен абайлап 10 см^3 ерітінді алынады, сыйымдылығы 50 см^3 конустық колбаға құяды және натрий тиосульфатының ерітіндісімен титрлейді. Титрлеудің соңында 1 см^3 крахмал ерітіндісі қосылып, көк түс жойылғанша титрлейді. Сонымен қатар, ерітіндідегі йодтың бастапқы құрамын анықтау жүргізіледі, ол үшін 10 см^3 калий йодидіндегі йод ерітіндісі таңдайды және титрлеудің соңында крахмал ерітіндісін қосып, натрий тиосульфатының ерітіндісімен титрленеді.

Нәтижелерді өңдеу: көмірдің йод бойынша адсорбциялық белсенділігін (X) пайызбен мына 4-формула бойынша есептейді:

$$X=\frac{(V1-V2)\cdot 0{,}0127\cdot 100\cdot 100}{10\cdot m} \quad (4)$$

мұндағы,

V_1 – 10 см^3 калий йодидіндегі йод ерітіндісін титрлеуге жұмсалған 0,1 моль/дм^3 (0,1 Н) натрий тиосульфаты ерітіндісінің көлемі, см^3;

V_2 – көмірмен өңделгеннен кейінгі 10 см^3 калий йодидіндегі йод ерітіндісін титрлеуге жұмсалған 0,1 моль/дм^3 (0,1 Н) натрий тиосульфаты ерітіндісінің көлемі, см^3;

0,0127 – 0,1 моль/дм^3 (0,1 Н) концентрациясындағы 1 см^3 натрий тиосульфаты ерітіндісіне сәйкес келетін йодтың салмағы, г;

100 – көмірмен ағарту үшін алынған калий йодидіндегі йод ерітіндісінің көлемі, см^3;

m – көмір массасы, г.

Зерттеу нәтижесі ретінде екі параллель анықтамалардың нәтижелерінің орташа арифметикалық мәні алынады, олардың арасындағы абсолютті алшақтық 3%-ға рұқсат етілген алшақтықтан аспау керек [158].

2.6.4 Метилен көгі бойынша адсорбциялық белсенділікті анықтау

Қажетті құрал-жабдықтар:

Shimadzu UV-VIS 1800 спектрометрі; Қалыңдығы 10 мм жарық сіңіретін қабаты бар кюветтер; ЦУМ-1 типті шағын көлемді бұрыштық центрифуга немесе фотоэлектроколориметрдің көмегімен анықталатын көмірді центрифугалаудан кейін дистилденген судың және су сығындысының оптикалық тығыздығының теңдігі бойынша белгіленетін фазалардың толық бөлінуін қамтамасыз ететін басқа да центрифуга; АВУ-1 типті немесе ыдыстардағы сұйықтықты сілкуге арналған аппарат; Минутына 135-140 тербеліс жиілігімен АВУ-БС; МемСТ 1770-74 бойынша 1(2)-25-2 өлшеуіш колба; МемСТ 1770-74 бойынша 1(2)-50-2 өлшеуіш колба; МемСТ 1770-74 бойынша 1(2)-1000-2 өлшеуіш колба; МемСТ 25336-82 бойынша-2-100-29/32 кн колба; МемСТ 20292-74 бойынша 1(4; 5)-2-1 тамшуыр; МемСТ 20292-74 бойынша 2(6)-2-5 тамшуыр; МемСТ 20292-74 бойынша 2(6)-2-10 тамшуыр; МемСТ 20292-74 бойынша 2(6)-2-25 тамшуыр; МемСТ 25336-82 бойынша СВ-14/8 өлшеуге арналған стақан; МемСТ 6709-72 бойынша дистилденген су; Метилен көгі (индикатор), 1500 мг/дм^3 массалық концентрациядағы ерітіндісі.

Градуирлеу графигін құру: 0,15 г метилен көгі индикаторы өлшенеді (өлшеу нәтижесі граммен үшінші ондық белгіге дейін жазылады), сыйымдылығы 1000 см^3 өлшеуіш колбаға салынады және 200 см^3 ыстық дистилденген суда ерітіледі, содан соң ерітінді салқындатылады, дистилденген сумен белгіге дейін жеткізіледі (150 мг/дм^3 массалық концентрацияның жұмыс ерітіндісі алынады). Жұмыс ерітіндісін герметикалық жабылған қара шыны ыдыста екі аптадан артық сақтауға болмайды.

Бағалау кестесін құру үшін салыстыру шешімдері дайындалады. Ол үшін әрқайсысының сыйымдылығы 100 см^3 болатын 10 өлшеуіш колбаға 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 дм^3 метилен көгі 150 мг/дм^3 массалық концентрациясының жұмыс ерітіндісінен қосады, содан кейін көлемі сумен 20±2°С температурада белгіге дейін жеткізіледі. Алынған ерітінділерде сәйкесінше 1 дм^3 0,75; 1,50; 3,; 4,50; 6; 7,50; 9; 10,50; 12; 13,50 мг/дм^3 метилен көгі болады.

Салыстыру үшін дайындалған ерітінділердің оптикалық тығыздығын фотоэлектроколориметрде толқын ұзындығы (К) 390-нан 410 нм-ге дейін жарық сіңіретін қабаттың қалыңдығы 10 мм кюветтерде жарық сүзгісін пайдалана отырып өлшейді.

Бақылау ерітіндісі ретінде дистилденген су қолданылды.

Алынған мәліметтерге сәйкес оптикалық тығыздықтың салыстыру ерітіндісінің массалық концентрациясына тәуелділігінің градуирлеу графигі жасалады.

Зерттеу жүргізу: зерттеу жүргізу үшін 1500 мг/дм^3 массалық концентрацияда индикатор ерітіндісі дайындалады, 1,5 г индикатор өлшенеді (өлшеу нәтижесі граммен үшінші ондық белгіге дейін жазылады), сыйымдылығы 1000 см^3 өлшеуіш колбаға салынады және 200 см^3 ыстық суда (70-80°С) ерітіледі. Содан кейін ерітінді салқындатылады, ерітіндінің көлемін белгі деңгейіне дейін жеткізеді және араластырады.

МемСТ 12597-67 бойынша алдын ала кептірілген салмағы 0,09-0,11 г көмір үлгісін өлшейді (өлшеу нәтижесі граммен үшінші ондық белгіге дейін жазылады).

Көмір үлгісін сыйымдылығы 100 см^3 конустық колбаға орналастырады, 1500 мг/дм^3 метилен көгінің массалық концентрациясынан 25 см^3 ерітіндісін қосады, тығынмен жабады және ыдыстардағы сұйықтықты шайқауға арналған аппаратта 20 минут бойы шайқайды. Шайқалғаннан кейін көмір суспензиясын центрифугалау үшін сынауықтарға ауыстырады және 15 минут бойы центрифугалайды. Колбадағы ерітінді дистилденген сумен белгі деңгейіне дейін сұйылтады. Сұйылтқаннан кейін ерітіндінің оптикалық тығыздығы 0,1-ден 0,8-ге дейін оптикалық бірлік болуы тиіс. Бұл жағдайда сұйылту коэффициенті 5 немесе 10 болады.

Алынған оптикалық тығыздық мәні бойынша градуирлеу графигін пайдалана отырып, дистилденген ерітіндідегі индикатордың қалдық массалық концентрациясын анықтайды.

Нәтижелерді өңдеу: 1 г өнімге миллиграмм (*X*) индикаторы бойынша адсорбциялық белсенділікті 5-формула бойынша есептейді:

$$X=\frac{(C1-C2K)\cdot 0{,}025}{m} \tag{5}$$

мұндағы, C_1 – индикатордың бастапқы ерітіндісінің массалық концентрациясы, мг/дм^3;

C_2 – белсендірілген көмірмен жанасқаннан кейін ерітіндінің массалық концентрациясы, мг/дм^3;

К – белсендірілген көмірмен жанасқаннан кейін зерттеу үшін алынған ерітіндінің сұйылту коэффициенті;

m – белсендірілген көмір үлгісінің салмағы, г;

0,025 – жарықтандыру үшін алынған индикатор ерітіндісінің көлемі, дм^3.

Зерттеу нәтижесі ретінде екі параллель анықтамалардың нәтижелерінің орташа арифметикалық мәні алынады, олардың арасындағы абсолютті алшақтық өнімнің 1 г үшін 10 мг-ға рұқсат етілген алшақтықтан аспайды [159].

2.6.5 Алынған адсорбенттердің сапасын зерттеу

2.6.5.1 Құрғақ қалдықты анықтау әдісі

Қажетті құрал-жабдықтар, реактивтер және ерітінділер: термо реттегіші бар кептіргіш шкаф; Су моншасы; МемСТ 1770 бойынша зертханалық шыны өлшеуіш ыдыс, сыйымдылығы; 250 және 500 см^3 өлшеуіш колбалар; 50-100 см^3 буландыруға арналған фарфор табақшасы; МемСТ 25336 бойынша эксикаторлар; МемСТ 6709 бойынша дистилденген су; 1 см^3 ерітіндінің құрамында 10 мг сода бар;

Зерттеу жүргізу: құрғақ қалдықты анықтау (сынама алу күні жүргізіледі). 250-500 см^3 сүзілген су алдын ала кептірілген фарфор табақшасында буланады. Булану дистилденген сумен су моншасында жүзеге асырылады. Содан кейін құрғақ қалдық қалған фарфор табақшаны термостатқа 110°С температурада салынады және тұрақты массаға дейін кептіріледі.

Нәтижелерді өңдеу:

Құрғақ қалдық (*X*), мг/дм^3, 6-формула бойынша есептеледі:

$$X=\frac{(m-m1)\cdot 1000}{V} \qquad (6)$$

мұндағы, m – құрғақ қалдығы бар фарфор табақша массасы мг;

m_1 – бос фарфор табақшаның массасы, мг;

V – зерттеуге алынған судың көлемі, см^3 [160].

2.6.6 Иіс, дәм және лайлылықты анықтау әдістері

2.6.6.1 Иісін анықтау

Иіс сипаты: Су иісінің сипаты қабылданатын иіс сезімімен анықталады.

Иісті жіктеу табиғи шығуы арқылы анықталады, мысалы, 4-кестеде келтірілген. Жасанды шыққан иістер, мысалы, химиялық, хлор фенол, камфора, бензин, хлор, мұнай және т. б. иісі бар заттардың атымен жіктеледі.

*Иіс қарқындылығы:*су иісінің қарқындылығын 4-кестенің талаптарына сәйкес бес балдық жүйе бойынша бағалайды.

Кесте 4 – Иістердің қарқындылығы

Иіс қарқындылығы	Иістің көрінісі	Иіс қарқындылығын бағалау, балл
Жоқ	Иісі сезілмейді	0
Өте әлсіз	Иісі өте әлсіз	1
Әлсіз	Иісі әлсіз және су туралы жағымсыз пікір тудырмайды	2
Белгілі	Иіс оңай байқалады және су туралы жағымсыз пікір тудырады	3
Айқын	Иісі айқын, су туралы жағымсыз пікір тудырады және ішуден бас тартуға мәжбүр етеді	4
Өте күшті	Иісі соншалықты күшті, ол суды жарамсыз етеді	5

20°С кезінде иісті анықтау

а) зерттеуді бастамас бұрын судың температурасын өлшенеді. Егер су сынамалары зертханаға бір мезгілде бір су құбыры жүйесінен жеткізілсе, онда судың температурасын бір үлгіден өлшеуге жол беріледі.

Алынған сынама нәтижесіне байланысты:

- 20±2°С температураға дейін қыздырады, оларды бөлме температурасында ұстайды (бірақ белгіленген сақтау уақытынан аспайды) немесе су моншасын пайдаланады;
- ағынды су астында немесе мұз салынған ыдыста немесе тоңазытқышта 20±2°С температураға дейін салқындатады.

Бұл ретте сынамалары бар ыдыстар тығыз жабылуы тиіс.

б) шамамен 100 $см^3$ сынама судың сыйымдылығы 250-350 $см^3$ колбаға құйылады, колбаны тығынмен жабады, ішіндегісін шайқамай айналмалы қозғалыстармен бірнеше рет араластырады, содан кейін колбаны ашады және иістің сипаты мен қарқындылығын анықтайды.

Иісті анықтаған кезде ұзақ емес, қысқа дем алу ұсынылады және сіздің сезімдеріңізді әлсіретпеу үшін иісті бірнеше рет деммен жұту қажет емес. Иісті заттардың мұрын шырышты қабығымен ұзақ уақыт байланыста болған кезде бейімделу пайда болады, бұл сезімталдықтың төмендеуіне әкеледі.

Ескертпелер:

1. Егер зерттеуге арналған колбаларда су көлемін бағалау үшін бөліністер болмаса, онда зертханаларға колбаға өлшеуіш цилиндрмен немесе сыйымдылығы 100 $см^3$ мензуркамен өлшенген дистилденген судың деңгейін таңбалау арқылы колбаларды калибрлеуді дербес жүргізуге рұқсат етіледі;

2. Судың иісін тікелей үлгіден алынған ыдыстарда анықтауға болады. 60°С кезінде иісті анықтау;

Сыйымдылығы 250-350$см^3$ болатын колбаға шамамен 100 $см^3$ сыналатын су орналастырылады. Колбаның мойнын сағат шынысымен жабады, колбаны 60±5°С температураға дейін қыздырылған су моншасына орналастырады және қажетті уақытқа шыдайды. Әдетте, бұл үшін шамамен 10 минут жеткілікті.

2.6.6.2 Дәм мен дәм сипатын анықтау

Судың дәмі мен дәмінің сипаты қабылданған дәм мен дәм сипатымен анықталады. Дәмі келесі классификациямен анықталады: тұзды, ащы, тәтті, қышқыл. Судың дәмі мен дәмінің сипатын 5-кестенің талаптарына сәйкес бес балдық жүйе бойынша бағаланады.

Кесте 5 – Дәм мен дәмнің сипаты

Дәм мен дәмнің сипатын	Дәм мен дәмнің сипаты	Дәм мен дәмнің сипатын бағалау, балл
Жоқ	Дәмі мен дәмінің сипаты сезілмейді	0
Өте әлсіз	Дәмі мен дәмінің сипаты өте әлсіз	1
Әлсіз	Дәмі мен дәмінің сипаты әлсіз, бірақ су туралы жағымсыз пікір тудырмайды	2
Белгілі	Дәмі мен дәмінің сипаты оңай байқалады және су туралы жағымсыз пікір тудырады	3
Айқын	Дәмі мен дәмінің сипаты айқын, су туралы жағымсыз пікір тудырады және ішуден бас тартуға мәжбүр етеді	4
Өте айқын	Дәмі мен дәмінің сипаты соншалықты күшті, бұл суды жарамсыз етеді	5

Зерттеуге дайындалған зерттелетін судың шамамен 30 $см^3$ сыйымдылығы 50-100 $см^3$ болатын стақанға құйылады. Зерттелетін суды ауыз қуысына кішкене бөліктерде (шамамен 15 $см^3$), жұтпай, 3-5 с ұстап, түкіреді. Орындаушылар зерттеуді асықпай орындайды, сынамалар арасындағы интервал шамамен 30 с құрайды.

Дәмі мен дәмінің сипатын анықтаған кезде, сіздің сезімдеріңізді әлсіретпеу үшін суды бірнеше рет сынап көру ұсынылмайды. Айқын дәмі (дәмінің сипаты) бар заттардың ауыздың шырышты қабығымен ұзақ уақыт байланыста болған кезде бейімделу пайда болады, бұл сезімталдықтың төмендеуіне әкеледі.

Ескерту: сумен бірге пісірілген күріш пен ақ нан дәмін жоюға арналған бейтараптандырғыш заттар болуы мүмкін.

Нәтижелерді өңдеу: Зерттелетін су үлгісінде қарқындылығы 1 баллдан астам иіс, дәм және дәмінің сипаты байқалса, зерттеу жүргізуге екінші үлгіні алу ұсынылады. Егер орындаушылар иістің, дәм мен дәмінің сипатының қарқындылығын бағалау мәндері алшақтаса, үшінші сынамаға зерттеу жүргізеді. Егер үшінші сынаманы алу мүмкін болмаса, онда соңғы нәтиже ретінде екі үлгіден алынған үлкен мән алынады.

Егер үшінші үлгіден алған нәтиже алдыңғы нәтижелердің біріне сәйкес келсе, онда бұл нәтиже түпкілікті болып саналады. Егер үшінші нәтиже бұрын алынған кез-келген нәтижеге сәйкес келмесе, онда медиан түпкілікті нәтиже ретінде қабылданады.

2.6.6.3 Лайлылықты анықтау

Жалпы қағидалар

Лайлылықты анықтау сәулеленудің спектрдің көрінетін немесе жақын инфрақызыл аймағында қалқыма бөлшектері бар су сынамасы арқылы өтуі кезінде пайда болатын шашыраңқы сәулеленуді тіркеуге (нефелометриялық әдіс) немесе суспензиясы бар су үлгісі арқылы өтетін сәулеленудің әлсіреуін тіркеуге (турбидиметриялық әдіс) негізделген.

Шашыраған сәулеленудің қарқындылығы оқиға сәулесінің толқын ұзындығына, өлшеу бұрышына, формасына, оптикалық сипаттамаларына және суда тоқтатылған бөлшектердің гранулометриялық құрамына байланысты. Әртүрлі аспаптарда алынған нәтижелерді салыстыру осы стандартқа сәйкес алынған және бірдей толқын ұзындығында бірдей өлшеу әдісі қолданылған жағдайда ғана мүмкін болады. Лайлылық әр түрлі формазиндік бірліктерде (ЕМФ) толқын ұзындығында алынған нәтижелерді салыстыруға болмайды.

Ескертпе: әдетте, нефелометриялық өлшеулер 40 ЕМФ дейінгі диапазонда қолданылады, лайлылықтың неғұрлым жоғары мәндері үшін турбидиметриялық әдіс пайдаланылады.

Қажетті құрал-жабдықтар, реактивтер, материалдар:

Нефелометр мынадай талаптарға сәйкес келетін (мутномер, нефелометриялық лайлықты зерттеуіштер):

а) түсетін сәуленің толқын ұзындығы 860 нм болуы керек;

б) түсетін сәулеленудің спектрлік өткізу жолағының ені 60 нм кем немесе тең болуы тиіс;

в) түсетін сәулеленудің оптикалық осі мен шашыраған сәулеленудің оптикалық осі арасындағы өлшенетін бұрыш 90,0±2,5° құрауы тиіс;

немесе мынадай талаптарға сәйкес келетін турбидиметр (мутномер, турбидиметриялық лайлықты талдауыш) немесе спектрофотометр (фотоколориметр):

а) түскен сәуленің толқын ұзындығы 860 нм болуы керек;

б) түсетін сәулеленудің спектрлік өткізу жолағының ені 60 нм кем немесе тең болуы тиіс;

в) түскен сәулеленудің өлшенетін бұрышы (оптикалық осьтен ауытқуға төзімділік) және шашыраған сәулеленудің бұрышы 0,0±2,5° болуы керек.

Мутномерлердің (лайлықты талдауыштардың) өлшеу диапазонының төменгі шекарасы 1 ЕМФ, өлшеу қателіктері 6.7-ден аспауы тиіс.

Ескертпе: егер зертхана спектрдің жасыл бөлігіндегі судың лайлылығын көпжылдық бақылаулар жүргізген жағдайда, онда жарық сіңіретін қабаттың қалыңдығы 10, 50 және 100 мм кюветтері бар, түсетін сәулеленудің толқын ұзындығы 530 нм-лік спектрофотометрді (фотоколориметрді) пайдалануға жол беріледі.Номиналды мәні 4000 ЕМФ және аттестатталған мәнінің салыстырмалы қателігі ±3%-дан аспайтын формазинді суспензиядан дайындалған су лайлығының стандартты үлгілерімен зерттеледі. Мутномдар (лайлықты өлшейтін талдауыштар) жұмысының тұрақтылығын бақылау үшін лайлылықтың гель стандарттарын, оның ішінде аспап жиынтығына кіретін стандарттарды пайдалануға жол беріледі.

Сүзгі диаметрі 0,1-0,45 мкм болатын мембраналық сүзгі, оны сүзгі өндірушісінің нұсқауларына сәйкес зерттеуге дайындау керек. Мембраналық сүзгілер арқылы сүзуге арналған аспап; МемСТ 1770 бойынша 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-1000-2 өлшеуіш колбалар; Градуирленген 1-1-2-1; 1-1-2-2; 1-1-2-5; 1-1-2-10 немесе МемСТ 29227 бойынша басқа да түрлері мен орындаулары немесе МемСТ 28311 бойынша метрологиялық сипаттамалары бар ауыспалы көлемдегі тамшуыр дозаторлары; МемСТ 1770 бойынша 2-10, 2-100 цилиндрлер немесе мензуркалар; Метрологиялық және техникалық сипаттамалары көрсетілгеннен кем емес басқа өлшеу құралдарын, қосалқы жабдықтар мен реактивтерді пайдалануға жол беріледі. Лайлылықтың стандартты үлгілерін басқа лайлылық мәндерімен пайдалануға рұқсат етіледі.

Градуирлеу ерітінділерін дайындауға арналған су: Лайлылықтың номиналды мәні 20 ЕМФ кем градуирлеу ерітінділерін (суспензияларды) дайындау үшін лайлылықтың мәні 0,2 ЕМФ аспайтын немесе мынадай түрде дайындалған суды қолдану керек: дайындалған мембраналық сүзгі арқылы 250 $см^3$ дистилденген немесе бидистилляцияланған су сүзіліп, су алынады. Содан кейін мембранадан екі литр (немесе одан аз) дистилденген немесе бидистилляцияланған су екі рет өтеді, оны формазин суспензиясының градуирлеу ерітінділерін дайындау үшін сақтайды.

Лайлықтың градуирлеу ерітінділерін дайындау: Мүдделі өлшеу диапазонындағы лайлылық мәндері (ЕМФ) немесе лайлылық мәндері бар градуирлеу ерітінділерін алу үшін лайлылықтың стандартты үлгісін дайындаушының ұсынымдарына сәйкес өлшеу ыдыстары мен тамшуырлар немесе мөлшерлегіштерді пайдалана отырып, сумен араластырады. Бұл суспензиялар бір жұмыс күні ішінде тұрақты.

Өлшеу жүйесі: Жақсы араластырылған үлгіде өлшеу аспапты дайындаушының нұсқаулықтарына сәйкес жүргізіледі. Үлгінің лайлылық мәнін аспаптың градуирлеу сипаттамасын пайдалана отырып анықтайды.

Нәтижелерді өңдеу: өлшеу нәтижесінің сандық мәні екі маңызды саннан аспайтын абсолютті қателік шекараларының мәнімен бірдей санмен аяқталуы керек. 1-ден 15 дейінгі мәндер үшін Р=0,95 кезінде лайлықты өлшеудің салыстырмалы қателігі ±20%-ды, 15 және одан жоғары лайлылық мәндері үшін ±14%-ды құрайды. Егер мутномер үшін өлшеу қателігінің кіші мәндері белгіленсе, онда мутацияны өлшеу нәтижесі түр сипаттамасында көрсетілген қателік шекараларының мәнімен көрсетіледі.

Ескерту: егер өлшеу нәтижелерін $мг/дм^3$-де көрсету қажет болса, онда $мг/дм^3$-ге көшу 1 сандық 0,58 $мг/дм^3$-ге (каолин бойынша) сәйкес келетіндігіне сүйене отырып жүзеге асырылады.

Лайлықты өлшеу нәтижелерінің сапасын бақылау: Өлшеу нәтижелерінің сапасына бақылау жүргізу зерттеу нәтижелерінің сапасын зертхана ішілік бақылау жөніндегі құжаттарға сәйкес және талданатын сынамалардың санына байланысты әрбір зертхана үшін жеке белгілейді.

*Зерттеу нәтижелерін рәсімдеу: з*ерттеу нәтижелері МемСТ 17025 талаптары бойынша рәсімделетін үлгілер хаттамасында тіркеледі, бұл ретте үлгілер хаттамасында мыналар қамтылуға тиіс:

- осы стандартқа сілтеме;
- белгіленген әдістемеден ауытқулар немесе нәтижелерге әсер етуі мүмкін басқа жағдайлар;
- егер лайлылықты өлшеу жарық сәулесінің толқын ұзындығы 530 нм болса, онда бұл міндетті түрде хаттамада көрсетіледі [161].

2.6.7 Бос қалдық хлорды метил қызғылт сары титрлеу арқылы анықтау әдісі

Әдістің мәні: бұл әдіс метил қызғылт сары бос хлормен тотықтыруға негізделген, оның хлор аминдерден айырмашылығы, тотығу потенциалы метил қызыл сарыны бұзу үшін жеткіліксіз.

Қажетті құрал-жабдықтар, материалдар, реактивтер: МемСТ 1770 және МемСТ 29251 бойынша зертханалық өлшеуіш шыны ыдыс, сыйымдылығы: 100 және 1000 см^3 өлшеуіш колбалар, 5см^3 краны бар микробюретка; МемСТ 25336 сәйкес тамшуыр; МемСТ 9147 бойынша буландырғыш фарфор табақшасы; МемСТ 3118 бойынша тұз қышқылы, тығыздығы 1,19 г/см^3; ТШ 6-09-5171 бойынша метил қызыл сары (натрийдің пара-диметиламиноазобензолсульфоқышқылды); МемСТ 6709 бойынша дистилденген су; Зерттеу үшін қолданылатын барлық реактивтер «анализ үшін таза» болуы керек.

Зерттеуге дайындық: 0,005% метил қызыл сары ерітіндісін дайындау: 50 мг метил қызыл сарыны өлшеуіш колбадағы дистилденген суда ерітіледі, дистилденген сумен 1 дм^3 белгіге дейін жеткізіледі, бұл ерітіндінің құрамында 1 см^3 0,0217 мг бос хлорға сәйкес келеді.

Зерттеу жүргізу: 100 см^3 зерттелетін су фарфор табақшасына құйылады, 2-3 тамшы 5 Н тұз қышқылының ерітіндісі қосылады және араластыра отырып, қызғылт түске боялғанға дейін метил қызыл сары ерітіндісімен тез титрлейді.

Нәтижелерді өңдеу: Бос қалдық хлордың құрамы (X), мг/дм^3, 7-формула бойынша есептеледі:

$$X_1 = \frac{0,04+(v \cdot 0,0217)\cdot 1000}{V} \tag{7}$$

Мұндағы, v – титрлеуге жұмсалған 0,005% метил қызыл сары ерітіндісінің мөлшері, см^3;

0,0217 – метил қызыл сары ерітінді титрі;

0,04 – эмпирикалық коэффициент;

V – зерттеу үшін алынған судың көлемін, см^3 [162].

2.6.8 Карбонат және гидрокарбонатты титриметрия әдісімен анықтау

Әдістің мәні – фенолфталеин немесе метил қызыл сары индикаторларының қатысуымен стандартты қышқыл ерітіндісімен сынаманы титрлеу.

Әдістің сезімталдығы 50 мкг-экв/дм^3. Анықталатын мәндердің диапазоны 0,5-тен 20 мг-экв-/л-ге дейін жүргізіледі.

Қажетті құрал-жабдықтар мен материалдар: МемСТ 1770 бойынша 2-1000-2 өлшеуіш колбалар; МемСТ 25336Е бойынша кн-250 колбалары; МемСТ 1770 бойынша сыйымдылығы 100 см^3 өлшеуіш цилиндрлер; МемСТ 23932 бойынша конустық шыны құйғы; МемСТ 29251 бойынша 1-2-25-0,1 бюретка.

Реактивтер: МемСТ 6709 бойынша дистилденген су.

Жинақтың құрамы: Тұз қышқылы, концентрациясы 0,1 г-экв/дм^3 ерітінді дайындауға арналған стандарт титр; МемСТ 4919.1 бойынша 0,1 % метил қызыл сары индикаторы ерітіндісі; МемСТ 4919.1 бойынша фенолфталеин индикаторы, құрғақ қоспа; Жиынтық құрамына кіретін реактивтер қолданыстағы стандарттар мен техникалық шарттардың талаптарына сәйкестігі тексеріледі.

Стандартты ерітінділердің нормасы түзету коэффициенттері 1±0,003 шегінде болады.

Жұмыс ерітінділерін дайындау: Зерттеуді бастамас бұрын тұз қышқылының ерітіндісін дайындау керек. Зерттеуге кететін уақыт шамамен 20 минутты құрайды.

Зерттеу жүргізу: таза конустық колбаға 250 см^3 өлшеуіш цилиндрмен 100 см^3 зерттелетін су өлшеніп, фенолфталеин индикаторы қосылады.

Егер үлгі қызғылт түске ие болса, ол ерітінді түссізденгенге дейін тұз қышқылының стандартты ерітіндісімен титрленеді. Титрлеу нәтижесі журналға енгізіледі. Содан кейін сынамаға метил қызыл сары индикаторының ерітіндісінің 3-4 тамшысы қосылады. Үлгі сары түске боялады.

Егер фенолфталеин үлгісіне қосқаннан кейін бояу пайда болмаса, онда үлгіге бірден метил қызыл сары индикаторының ерітіндісінің 3-4 тамшысын қосу керек. Үлгі сары түске боялады.

Сары түске боялған сынама түсі қызғылт сары түске ауысқанға дейін тұз қышқылының стандартты ерітіндісімен титрленеді.

Сілтілік шамасы 8,9-формулалар бойынша анықталады:

$$C_{ФФ}=(A_{фф} \cdot C \cdot 1000)/V \qquad (8)$$

мұндағы, $C_{ФФ}$ - фенолфталеин бойынша үлгінің сілтілігі, мг-экв./дм^3;

$A_{ФФ}$ - фенолфталеин индикаторымен титрлеуге қышқылдың көлемі, см^3;

C - титрлеу үшін қолданылатын тұз қышқылы ерітіндісінің концентрациясы, г-экв./дм^3 (с=0,1 немесе 0,01);

V - титрлеуге алынған үлгінің көлемі, см^3.

$$C_{МО}=(A_{мо} \cdot C \cdot 1000)/V \qquad (9)$$

мұндағы $C_{МО}$ – метил қызыл сары (жалпы сілтілік) бойынша сынаманың сілтілігі, мг-экв./дм^3;

$A_{МО}$ – метил қызыл сары индикатормен титрлеуге арналған қышқылдың көлемі (жүйелі титрлеу жағдайында метил қызыл сары индикатормен титрлеуге жіберілген қышқылдың көлемі үшін титрлеудің басынан бастап қышқылдың жиынтық шығыны алынады), см^3;

C – титрлеу үшін қолданылатын тұз қышқылы ерітіндісінің концентрациясы, г-экв./дм^3 (С=0,1 немесе 0,01);

V – титрлеуге алынған үлгінің көлемі, см^3.

Сынама аликвотасының құйылатын көлемін, егер қажет болса, 100 см^3 дейін дистилденген сумен жеткізеді, 2 см^3 градуирленген тамшуырмен 8% натрий гидроксидінің ерітіндісін және шамамен 0,25 г индикаторды қосады.

Мурексидті пайдалану кезінде қызғылт түстен қызыл күлгінге немесе аралас индикатормен титрлеу кезінде лас жасылдан көкке ауысқанға дейін трилон Б ерітіндісімен титрленеді. Титрлеуді қайталайды және егер параллель титр арасындағы трилон Б көлемінің алшақтығы белгіленген нормадан аспаса, онда қайталама жедел бақылау жүргізіледі. Қайталануды жедел бақылаудың қанағаттанарлықсыз нәтижесі жағдайында нәтижелердің рұқсат етілген алшақтығын алғанға дейін титрлеуді қайталайды [163].

2.6.9 Жалпы кермектілікті анықтау әдісі

Қажетті құрал-жабдықтар, материалдар және реактивтер:

МемСТ 1770 бойынша зертханалық шыны ыдыс сыйымдылығы: 10, 25, 50 және 100 см^3 бөліниссіз тамшуырлар; 25 см^3 бюретка; МемСТ 25336 бойынша сыйымдылығы 250-300 см^3 конустық колбалар; МемСТ 25336 сәйкес тамшуыр; МемСТ 10652 бойынша Трилон Б (комплексон III, этилендиаминтетрацет қышқылының екі натрий тұзы); МемСТ 3773 бойынша аммоний хлориді; МемСТ 3760 бойынша 25% сулы аммиак ерітіндісі; МемСТ 5456 бойынша тұз қышқылды гидроксиламин; МемСТ 3118 бойынша тұз қышқылы; МемСТ 2053 бойынша күкіртті натрий (натрий сульфиді); МемСТ 4233бойынша натрий хлориді; МемСТ 5962 бойынша этил спирті; Түйіршіктелген метал мырыш; Магний сульфаты – фиксанал; Арнайы ЕТ-00 Хромоген қара (индикатор); Хром қою көк қышқыл (индикатор).

Зерттеу үшін пайдаланылатын барлық реактивтер анализ үшін таза біліктілікке ие болуы тиіс (а.ү.т.).

*Зерттеуге дайындық: з*ерттелетін суды сұйылту үшін шыны құрылғыда екі рет айдалған, дистилденген су қажет.

Буферлік ерітіндіні дайындау: 10 г аммоний хлоридін (NH_4Cl) дистилденген суда ерітіледі, 50 см^3 25% аммиак ерітіндісі қосылады және 500 см^3 дистилденген су құйылады. Аммиактың жойылуын болдырмау үшін ерітіндіні тығыз жабық шыны ыдыста сақтау керек.

Индикаторларды дайындау. 0,5 г индикатор буферлік ерітіндінің 20 см^3-де ерітіліп, этил спиртімен 100 см^3-ге дейін жеткізіледі. Қара көк хром индикаторының ерітіндісі өзгеріссіз ұзақ уақыт сақталуы мүмкін. Қара хромоген индикаторының ерітіндісі 10 күн ішінде тұрақты. Құрғақ индикаторды қолдануға рұқсат етіледі. Ол үшін 0,25 г индикатор 50 г құрғақ натрий хлоридімен араластырылады, алдын ала мұқият үгітіледі.

Күкіртті натрий ерітіндісін дайындау: 5 г күкіртті натрий $Na_2S{\cdot}9H_2O$ немесе 3,7 г $Na_2S{\cdot}5H_2O$ 100 см^3 дистилденген суда ерітіледі. Ерітінді резеңке тығыны бар шыны ыдыста сақталады.

Тұз қышқылды гидроксиламин ерітіндісін дайындау: 1 г тұз қышқылы гидроксиламин $NH_4OH \cdot HCl$ дистилденген суда ерітіліп, 100 см^3-ге дейін жеткізіледі.

0,1Н мырыш хлоридінің ерітіндісін дайындау: түйіршіктелген мырыштың дәл салмағы 3,269 г 1:1 қатынастағы сұйылтылған 30 см^3 тұз қышқылында ериді. Содан кейін өлшемді колбадағы көлем 1 дм^3-ге дейін дистилденген сумен жеткізіледі, дәл 0,1 Н ерітінді алынады. Бұл ерітіндіні екі есе сұйылту арқылы 0,05 Н ерітінді алынады. Егер үлгі дұрыс болмаса онда 0,05 Н ерітіндіні дәл дайындау үшін мырыштың бастапқы ерітіндісінің текше сантиметрінің мөлшері есептеледі, оның құрамында 1 дм^3-де 1,6345 г мырыш болуы керек.

*0,05 Н магний сульфаты ерітіндісін дайындау: е*рітінді судың каттылығын анықтауға арналған және 1 дм^3 0,01 Н дайындауға арналған реактивтер жиынтығына қосылған фиксаналдан дайындалады.

Трилон Б ерітіндісінің қалыптылығына түзету коэффициентін орнату: конустық колбаға 10 см^3 0,05 Н мырыш хлоридінің ерітіндісі немесе 10 см^3 0,05 Н магний сульфатының ерітіндісі енгізіледі, 100 см^3-ге дейін дистилденген сумен сұйылтылады, 5 см^3 буферлік ерітінді, 5-7 тамшы индикатор қосылады және балама нүктеде түс өзгергенге дейін Трилон Б ерітіндісімен қатты шайқау арқылы титрленеді. Қара хромоген индикаторы қосылған кезде түсі күлгін көк және қою көк хромоген индикаторы қосылған кезде жасыл көк болуы керек.

Титрлеуді бақылау үлгілері аясында жүргізу керек, ол аздап артық титрлейтін үлгі болуы мүмкін.

Трилон Б ерітіндісінің қалыптылығына түзету коэффициенті (К) 10- формула бойынша есептеледі:

$$K = \frac{10}{V} \qquad (10)$$

Мұндағы V – титрлеуге жұмсалған трилон Б ерітіндісінің мөлшері, см^3.

Зерттеу жүргізу: Судың жалпы керметілігін анықтауға мыс, мырыш, марганец және көмірқышқыл газы мен бикарбонат тұздарының жоғары мөлшері кедергі келтіреді. Кедергі келтіретін заттардың әсері зерттеу барысында жойылады.

Үлгіні 100 см^3 титрлеу кезіндегі қателік 0,05 моль/м^3 құрайды.

Конустық колбаға 100 см^3 сүзілген зерттелетін су немесе 100 см^3 дистилденген сумен араластырылған аз көлемі енгізіледі. Бұл ретте алынған көлемдегі кальций мен магний иондарының эквивалент затының жиынтық мөлшері 0,5 моль аспауы тиіс. Содан кейін буферлік ерітіндінің 5 см^3, индикатордың 5-7 тамшысы немесе құрғақ натрий хлориді бар қара хромоген индикаторының шамамен 0,1 г құрғақ қоспасы қосылады және 0,05 Н Трилон Б ерітіндісімен балама нүктеде түс өзгергенге дейін қатты шайқалған кезде бірден титрленеді (түсі жасыл түстен көк түске өзгеру керек).

Егер титрлеуге 10 см^3-ден астам 0,05 Н Трилон Б ерітіндісі жұмсалған болса, онда бұл судың өлшенген көлемінде кальций мен магний иондарының эквиваленттіндегі заттың жалпы мөлшері 0,5 моль-ден асатындығын көрсетеді. Мұндай жағдайларда судың аз мөлшерін алып, оны дистилденген сумен 100см^3-ге дейін сұйылту арқылы анықтаманы қайталау керек.

Эквивалентті нүктеде түстің анық емес өзгеруі мыс пен мырыштың болуын көрсетеді. Кедергі келтіретін заттардың әсерін жою үшін титрлеу үшін өлшенген су сынамасына 1-2 см^3 натрий сульфидінің ерітіндісі қосылады, содан кейін жоғарыда айтылғандай сынақ жүргізіледі.

Егер өлшенген судың көлеміне буферлік ерітінді мен индикатор қосылғаннан кейін титрленген ерітінді біртіндеп түссізденіп, сұр түске ие болса, бұл марганецтің болуын көрсетеді, содан кейін бұл жағдайда титрлеу үшін таңдалған судың сынамасына реактивтерді енгізер алдында 1 % гидроксиламин ерітіндісінің бес тамшысын қосып, одан әрі жоғарыда көрсетілгендей қаттылықты анықтау керек.

Егер титрлеу эквивалентті нүктеде тұрақсыз және анық емес түске ие болса судың жоғары сілтілігінде байқалады, оның әсері титрлеу үшін таңдалған судың сынамасына 0,1 Н тұз қышқылының ерітіндісі судың сілтілігін бейтараптандыруға қажетті мөлшерде реактивтерін енгізгенге дейін қосылады, содан кейін ерітіндіні 5 минут ішінде қайнату немесе үрлеу арқылы жойылады.

Нәтижелерді өңдеу:

Судың жалпы керметілігі (X), моль/м^3, 11-формула бойынша есептеледі:

$$X=\frac{\upsilon \cdot 0{,}05 \cdot K \cdot 1000}{V} \tag{11}$$

мұндағы, υ – титрлеуге жұмсалған трилон Б ерітіндісінің мөлшері, см^3;

K – трилон Б ерітіндісінің қалыптылығына түзету коэффициенті;

V – анықтау үшін алынған судың көлемін см^3.

Қайталанған анықтамалар арасындағы алшақтық 2 % қат. аспауы тиіс [164].

2.6.10 Жалпы темірдің массалық концентрациясын өлшеу әдістері

Сульфосалицил қышқылымен жалпы темірдің массалық концентрациясын өлшеу

Әдістің мәні: бұл әдіс сілтілік ортадағы темір иондарының сульфосалицил қышқылымен әрекеттесуіне негізделген, сары түске боялған күрделі қосылыс түзеді. Темірдің массалық концентрациясына пропорционалды түс қарқындылығы толқын ұзындығы 400-430 нм кезінде өлшенеді. Сынаманы сұйылтпай жалпы темірдің массалық концентрациясын өлшеу диапазоны 0,10-2 мг/дм^3 осы аралықта ≤0,95 ықтималдықпен өлшеудің жиынтық қателігі 0,01-0,03 мг/дм^3 шегінде болады.

Қажетті құрал-жабдықтар, реактивтер: күлгін жарық сүзгісі бар кез келген түрдегі фотоколориметр (400-430 нм);

Жұмыс қабатының қалыңдығы 2-5 см^3; МемСТ 1770 бойынша 2-класты сыйымдылығы 50, 100, 1000 см^3 өлшеуіш колбалар; МемСТ 29169 және МемСТ 29227 бойынша 2-класты сыйымдылығы 50 см^3 бөліниссіз өлшегіш тамшуырлар және ең аз бөлу бағамы 0,1-0,05 см^3, сыйымдылығы 1, 5 және 10 см^3 өлшеуіш тамшуырлар; МемСТ 25336 бойынша типті номиналды сыйымдылығы 100 см^3 конустық шыны колбалар; МемСТ 3773 бойынша аммоний хлориді; МемСТ 3760 бойынша 25% сулы аммиак ерітіндісі; Нормативтік-техникалық құжат бойынша темір аммоний алюминийі; МемСТ 3118 бойынша тұз қышқылы; МемСТ 4478 бойынша сульфосалицил қышқылы; МемСТ 6709 бойынша дистилденген су;

Зерттеу үшін пайдаланылатын барлық реактивтер химиялық таза (х.т.) немесе анализ үшін таза (а.ү.т.) біліктіліктері болуы тиіс.

Зерттеуге дайындық: темір-аммоний сульфатының негізгі стандартты ерітіндісін дайындау

0,8636 г $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12HO$ таразы шкаласы бойынша 0,0002 г аспайтын дәлдікпен өлшейді, сыйымдылығы 1 дм^3 өлшеуіш колбада аз мөлшерде дистилденген суда ерітеді, тығыздығы 1,19 г/см^3 2 см^3 тұз қышқылын қосады және белгіге дистилденген сумен жеткізеді. 1 см^3 ерітіндінің құрамында 0,1 мг темір болады.

Темір аммоний алюминийінің стандартты жұмыс ерітіндісін дайындау:

Жұмыс ерітіндісі зерттеу жүргізілген күні негізгі ерітіндіні 20 есе сұйылту арқылы дайындалады. 1 см^3 ерітіндінің құрамында 0,005 мг темір болады.

Зерттеу жүргізу: Жалпы темірдің массалық концентрациясы 2 мг/дм^3-ден аспаған кезде зерттелетін судың 50 см^3 алынады (темірдің массалық концентрациясы үлкен болған кезде сынама дистилденген сумен сұйылтылады) және сыйымдылығы 100 см^3 конустық колбаға салынады. Егер сынама алу кезінде қышқылмен консервіленбесе, онда 50 см^3-ге тығыздығы 1,19 г/см^3 тұз қышқылы 0,20 см^3 қосылады. Су сынамасы қайнағанға дейін қыздырылады және көлемі 35-40 см^3-ге дейін буланады. 2-3 рет 1 см^3 дистилденген сумен шайып, осы бөліктерді бірдей өлшеуіш колбаға құяды. Содан кейін алынған ерітіндіге 1 см^3 аммоний хлориді, 1 см^3 сульфосалицил қышқылы, 1 см^3 аммиак ерітіндісі (1:1) қосылады, әр реагентті қосқаннан кейін мұқият араластырылады. Индикаторлық қағазда ерітіндінің pH мәні анықталады, ол 9 болуы керек. Егер pH=9-дан аз болса, онда pH=9 ға жеткенше 1-2 тамшы аммиак ерітіндісін (1:1) қосады.

Өлшеуіш колбадағы ерітіндінің көлемі дистилденген сумен белгіленеді, бояуды дамыту үшін 5 минут тұруға қалдырылады. Боялған ерітінділердің оптикалық тығыздығын күлгін жарық сүзгісін (400-430 нм) және оптикалық қабатының қалыңдығы 2, 3 немесе 5 см^3 болатын кюветтерді қолдана отырып, сол реактивтер қосылған 50 см^3 дистилденген суға қатысты өлшенеді. Жалпы темірдің массалық концентрациясы кестеге сәйкес анықталады.

Градуирлеу кестесін құру үшін сыйымдылығы 50 см^3 болатын өлшеуіш колбалар қатарына құйылады 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 стандартты ерітіндіні қарайды, дистилденген сумен белгіге жеткізеді, араластырады және зерттелетін су ретінде талданады. Темірдің массалық концентрациясына сәйкес келетін ерітінділер шкаласын алады 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мг/дм^3.

Абсцисса осі бойымен темірдің массалық концентрациясын, ал ордината осі бойымен оптикалық тығыздықтың тиісті мәндерін қою арқылы градуирлеу графигін құрылады. Градуирлеу кестесін құру реактивтердің әрбір партиясы үшін және тоқсанына кемінде бір рет қайталанады.

Нәтижелерді өңдеу: талданатын сынамадағы темірдің (X) массалық концентрациясын, мг/дм^3, сұйылтуды ескере отырып, 12-формула бойынша есептейді:

$$X=\frac{C\cdot 50}{V} \tag{12}$$

Мұндағы c – градуирлеу кестесі бойынша табылған темірдің концентрациясы, мг/дм^3;

V – зерттеу үшін алынған су көлемі, см^3;

50 – сынама сұйылтылған көлем, см^3.

Зерттеудің түпкілікті нәтижесі ретінде екі параллель өлшемнің орташа арифметикалық нәтижелері қабылданады, олардың арасындағы рұқсат етілген айырмашылық шекті рұқсат етілген деңгейде темірдің массалық шоғырлануы кезінде 25% -дан аспауы тиіс. Нәтиже екі маңызды санға дейін дөңгелектенеді [165].

2.6.11 Алюминийдің массалық концентрациясын анықтау әдісі

Қажетті құрал-жабдықтар, материалдар және реактивтер: Толқын ұзындығы 525-540 нм кезінде оптикалық тығыздықты өлшеуді қамтамасыз ететін зертханалық фотоэлектроколориметр немесе спектрофотометр; МемСТ 24104* бойынша дәлдіктің 2-класты 200 және 500 г өлшеудің ең жоғары шегі бар зертханалық таразылар; pH метрі кез-келген модель; МемСТ 14919 бойынша құмды монша немесе электр плитасы; МемСТ 1770 сәйкес 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-1000-2 колбалар; МемСТ 25336 бойынша 2-50 конусты колбалар; МемСТ 29227 бойынша 4-1-1, 4-1-2, 5-1-1, 5-1-2, 6-1-5, 6-1-10, 6-1-25, 7-1-5, 7-1-10, 7-1-25 тамшуырлар; МЕмСТ 1770 сәйкес 2-100, 2-250 цилиндрлер; МемСТ 25336 бойынша В-1-50 ТС стакандары; МемСТ 4329 бойынша алюмокалий; ТУ 6-09-5205*бойынша алюминон (ауринтрикарбон қышқылының аммоний тұзы); МемСТ 3769 бойынша аммоний сульфаты; МемСТ 199 бойынша 3-сулы кристалды натрий ацетаты; МемСТ 27068 бойынша натрий тиосульфаты; МемСТ бойынша сірке қышқылы; МемСТ 20478 бойынша аммоний персульфаты; МемСТ 6709 бойынша дистилденген су.

Зерттеу жүргізу үшін «анализ үшін таза» біліктілігінен төмен емес реактивтер қолданылады; МемСТ 4328 бойынша натрий гидроксиді; ТУ 64-5-96 бойынша аскорбин қышқылы; МемСТ 3118 бойынша тұз қышқылы (тығыздығы 1,19 г/см^3).

Метрологиялық сипаттамалары бар ыдыстар мен аспаптарды және стандартта көрсетілгеннен төмен емес біліктілігі бар реактивтерді пайдалануға жол беріледі.

Зерттеуге дайындық: Алюминийдің массалық концентрациясының 0,1 мг/см^3 негізгі градуирленген ерітіндісін дайындау: 1,758 г алюминийді сыйымдылығы 1000 см^3 болатын өлшеуіш колбада 400-500 см^3 дистилденген суда 3 см^3 концентрацияланған тұз қышқылын қосып ерітіп, ерітіндіні дистилденген сумен белгіге дейін жеткізеді. Ерітінді 3 айдан аспайтын тығыны жақсы тиелген шыны ыдыста сақталады.

Алюминийдің массалық концентрациясының 0,01 мг/см^3 жұмыс градуирлеу ерітіндісін дайындау: Ерітінді негізгі ерітіндіні 10 рет сұйылту арқылы дайындалады. Негізгі ерітіндінің 10 см^3 сыйымдылығы 100 см^3 өлшегіш колбаға орналастырады және ерітіндінің көлемін дистилденген сумен қышқылдандырылған белгіге дейін жеткізеді (1000 см^3 дистилденген суға 3 см^3 концентрацияланған тұз қышқылы).

Концентрленген ацетатты буферлік ерітіндіні дайындау (pH =4,9±0,1)

400 г үш сулы натрий сірке қышқылы сыйымдылығы 1000 см^3 болатын өлшеуіш колбаға салынып, оны 400-500 см^3 дистилденген сумен аздап қыздырғанда ерітеді және салқындатылады. 155 см^3 мұзды сірке қышқылы құйылады және ерітінді көлемі дистилденген сумен белгіге жеткізіледі. Ерітіндінің pH мәні бақыланады және қажет болған жағдайда натрий гидроксидінің немесе сірке қышқылының ерітіндісін кішкене бөліктерде қосылады, pH-ын 4,9-ға дейін жеткізеді. Тоңазытқышта буферлік ерітіндіні сақтау мерзімі 3 айдан аспайды.

Сұйылтылған ацетатты буферлік ерітіндіні дайындау (pH =4,9±0,1)

Концентрацияланған буферлік ерітінді 10 рет дистилденген сумен сұйылтылады. Ерітіндінің pH-пен бақыланады. Қажет болған жағдайда натрий гидроксиді ерітіндісін кішкене бөліктерге қосылады, pH-ын 4,9-ға дейін жеткізеді. Ерітінді тоңазытқышта 1 ай бойы сақтауға болады.

Алюминон ерітіндісін дайындау: 0,500 г алюминон 125 см^3 қайнатылған дистилденген суда ерітіледі, ерітінді бөлме температурасына дейін салқындатылады және 125 см^3 сұйылтылған ацетат буферлік ерітіндісі қосылады. Алюминон ерітіндісі бірден пайдалануға дайын болады.

Аммоний сульфатының ерітіндісін дайындау: 50,0 г аммоний сульфаты 100 см^3 дистилденген суда ерітіледі.

Реакциялық қоспаны дайындау: 1:2:22 қатынасында аммоний сульфаты, алюминон және сұйылтылған ацетатты буферлік ерітінді ерітінділерінің көлемді бөліктері араласады. Қараңғы герметикалық жабық шыны сауыттағы ерітінді 1 айдан кем емес тұрақты болады. Зерттеу күні реакциялық қоспаның қажетті көлемінде аскорбин қышқылы қоспаның әрбір 25 см^3-не 30 мг-ден ерітіледі.

Градуирлеу графигін құру: сыйымдылығы 50 см^3 өлшеуіш колбаларға немесе конустық колбаларға 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,7; 1,0 және 1,4 см^3 стандартты жұмыс ерітіндісі, бұл сәйкес келеді 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 7,0; 10,0 және 14,0 мкг алюминий немесе 25 см^3 талданатын сынамаға есептегенде 0; 0,04; 0,08; 0,16; 0,28; 0,40 сәйкесінше 0,56 мг/дм алюминий қосылады 25; 24,9; 24,8; 24,6; 24,3; 24,0 23,6 см^3 қышқылдандырылған дистилденген су (1000 см^3 дистилденген суға 3 см^3 тұз қышқылы) араластырылып, 25 см^3 реакциялық қоспаға құйылады. Араластырады және 25-30 минуттан кейін ерітінділердің оптикалық тығыздығын кюветте 540 нм кезінде нөлдік ерітіндіге қатысты 30 мм жұмыс беттері арасындағы қашықтықпен өлшейді. Анықтама тағы екі-үш рет қайталанады және әр шешім үшін оптикалық тығыздықтың орташа мәнін есептейді. Алынған мәліметтерге сәйкес ерітінділердің оптикалық тығыздығының алюминий концентрациясына мг/дм^3-ге тәуелділігінің градуирленген графигі жасалады.

Зерттеу жүргізу: ұқсас түсті қосылыс түзетін темірдің (III) кедергі әсері оны аскорбин қышқылымен қалпына келтіру арқылы жойылады. Бұл ретте қалдық хлордың 0,5 мг/дм дейінгі концентрациясы кезіндегі әсері де жойылады.

Суда 0,5 мг/дм^3 артық қалдық хлор болған жағдайда оның әсері натрий сульфаты ерітіндісінің баламалы мөлшерін қосу арқылы жойылады.

Құрамында 0,3 мг/дм^3 және 0,2 мг/дм^3 аспайтын концентрациядағы фторидтер (фосфаттар мен полифосфаттар) бар, сондай-ақ құрамында алюминийді берік кешендерге байланыстыратын органикалық заттар (фульвоқышқылдар, аминополикарбон қышқылдары) жоқ су сынамасында алюминий тікелей анықталады. Ол үшін сыйымдылығы 50 см^3 өлшеуіш колбаға немесе конустық колбаға алдын ала консервацияланған су сынамасының 25 см^3 орналастырылады (егер алюминийдің массалық концентрациясы шекті рұқсат етілгеннен 0,5 мг/дм^3-ге тең болса, онда сынаманы дайындалған қышқылдандырылған дистилденген сумен 25 см^3-ге дейін сұйылтып, зерттеуге 10,0 немесе 5,0 см^3 алынады). 25 см^3 реакциялық қоспаны құйып, ерітіндіні араластырады. Реакция қоспасы болмаған жағдайда сынаманың 25 см^3-ге 1 см^3 аммоний сульфаты құйылады, 30 мг аскорбин қышқылы қосылады, ерітінді араластырылады және 2 см^3 алюминон ерітіндісі құйылады. Ерітінді қайтадан мұқият араластырылып, сұйылтылған ацетатты буферлік ерітіндімен белгіге жеткізіледі.

Бір уақытта нөлдік ерітіндіні дайындайды және одан әрі градуирленген график құру кезінде оптикалық тығыздықты өлшейді.

Құрамында фторидтер 0,3 мг/дм^3, фосфаттар мен полифосфаттар 0,2мг/дм^3 артық болған кезде, сондай-ақ органикалық заттар болған кезде олардың кедергі келтіретін әсерін жою үшін су сынамасын аммоний сульфатымен алдын ала өңдейді. Ол үшін 25,0 см^3 (немесе одан аз) сынаманы сыйымдылығы 50 см^3 ыстыққа төзімді стақанға салады, 0,5 см^3 жаңадан дайындалған аммоний сульфатының ерітіндісін құяды және сынаманы күкірт қышқылының қалың ақ буына дейін буландырады (құрғағанша). Шыны салқындатылып, қабырғалары аз мөлшерде дистилденген сумен құйылады және булану қайталанады. Бөліктерде салқындағаннан кейін дымқыл қалдыққа дайындалған 25 см^3 қышқылданған дистилденген су құйылады. Ерітінді әр уақытта араластырылып, сыйымдылығы 50 см^3 болатын өлшеуіш колбаға немесе конустық колбаға жіберіледі. Артық қышқылдықты натрий гидроксиді ерітіндісімен pH~2-ге дейін бейтараптандырады (әдетте натрий гидроксиді ерітіндісінің 1-2 тамшысы қажет), содан кейін реакциялық қоспаның 25,0 см^3 қосады. Ерітіндінің оптикалық тығыздығы жоғарыда сипатталғандай өлшенеді және алынған нәтижеден бос үлгінің оптикалық тығыздығы алынады. Бос сынама аммоний сульфатымен 25,0 см^3 қышқылданған дистилденген сумен бірдей өңделеді.

Нәтижелерді өңдеу: Градуирлеу графигіне сәйкес (тікелей немесе сұйылтуды ескере отырып, егер көлемі 25,0 см^3-ден аз сынама талданған болса) судағы алюминийдің массалық концентрациясы мг/дм^3 соңғы зерттеу нәтижесі үшін екі параллель анықтаманың орташа арифметикалық нәтижелері алынады.

Алюминий концентрациясы 0,15-0,1 мг/дм^3 және одан төмен болған кезде салыстырмалы орташа квадраттық ауытқу арқылы көрсетілген айқындаудың қателігі 25%-дан аспайды; 0,2 мг/дм және одан жоғары шоғырлану кезінде айқындаудың қателігі сенімділік ықтималдығы 0,95 болған кезде 10%-дан аспайды.

Параллельді сынамаларды зерттеу нәтижелері арасындағы салыстырмалы айырмашылық (Δ_r) пайызбен 13-формула бойынша есептеледі:

$$\Delta_r=\frac{2(C1-C2)}{C1+C2}\cdot 100 \tag{13}$$

C_1 – екі параллель анықтамадан үлкен нәтиже, мг/дм^3;

C_2 – екі параллель анықтамадан аз нәтиже, мг/дм^3.

Егер Δ_r сенімділік ықтималдығына тең салыстырмалы алшақтықтың рұқсат етілген мәндерінен аспаса, нәтиже қанағаттанарлық деп саналады P = 0,95 70% (2,77·25%) алюминий концентрациясы 0,15-0,1 мг/дм^3 кем және 0,2мг/дм^3 және одан жоғары концентрация кезінде 28%-дан (2,77, 10%) жоғары емес (P = 0,95 кезінде 2,77 – стьюдентицияланған құлаштың мәні және қатарлас анықтамалар саны 2).

Қателіктің жүйелі құрамдас бөлігі (%) пайызбен алюминийдің белгілі концентрациясы бар сынамаларды зерттеу арқылы бақыланады және формула бойынша есептеледі [166].

2.6.12 Мыстың массалық концентрациясын анықтау әдістері

Натрий диэтилдитиокарбаматымен мыстың массалық концентрациясын колориметриялық анықтау

Қажетті құрал-жабдықтар, материалдар және реактивтер: Әртүрлі маркалы фотоэлектроколориметр; Қалыңдығы 50 мм кюветалар;

Құм моншасы; МемСТ 29227 бойынша өлшеуіш зертханалық шыны ыдыс, сыйымдылығы: 0,01см^3 және 0,1см^3 бөлімдері бар 5см^3 өлшеуіш тамшуырлар; 50 см^3 белгісі бар колориметриялық шыны цилиндрлер; МемСТ 1770 бойынша 10 см^{3}өлшеуіш цилиндрлер, сыйымдылығы; МемСТ 25336 бойынша зертханалық шыны стақандар; МемСТ 25336 бойынша зертханалық шыны тамшуырлар; МемСТ 3760 бойынша 25% сулы аммиак ерітіндісі; МемСТ 5845 бойынша шарап қышқылды калий натрий; МемСТ 4165 бойынша мыс сульфаты; МемСТ 8864 бойынша натрий *N, N*-диэтилдитиокарбаматы; МемСТ 3118 бойынша тұз қышқылы; МемСТ 4204 бойынша күкірт қышқылы; МемСТ 10163 бойынша 0,25% крахмал ерітіндісі; МемСТ 20478 бойынша аммоний сульфаты.

Зерттеу үшін пайдаланылатын барлық реактивтер анализ үшін таза (а.ү.т.) біліктілікке ие болуы тиіс.

Зерттеуге дайындық: шыны аспапта екі рет айдалған, құрамында мыс жоқ дистилденген су ерітінділерді дайындау және су сынамаларын сұйылту үшін пайдаланылады.

Натрий диэтилдитиокарбаматының 0,1% ерітіндісін дайындау: 1 г натрий диэтилдитиокарбаматының аз мөлшерде дистилденген суда ерітіледі, сүзіледі және ерітінді көлемін 1 дм^3 дейін дистилденген сумен жеткізеді. Қараңғы жерде қара шыны ыдыста сақталады.

Аммиактың сулы ерітіндісін дайындау: ерітіндіні 25% аммиак ерітіндісін 1:4 қатынасында дистилденген сумен сұйылту арқылы дайындалады.

Калий натрий шарап қышқылының ерітіндісін (сегнет тұзын) дайындау: 50 г $KNaC_4H_4O_6 \cdot H_2O$ 50 см^3 дистилденген суда ерітіледі.

Мыс сульфатының негізгі стандартты ерітіндісін дайындау: 0,393 г $CuSO_4$ мыс сульфатын сыйымдылығы 1 дм^3 өлшеуіш колбада аз мөлшерде 1см^3 күкірт қышқылымен қышқылданған дистилденген суда ерітіледі және 1:5 сұйылтылған ерітінді көлемін дистилденген сумен белгіге жеткізеді. 1см^3 ерітіндінің құрамында 0,1 мг Cu^{2+} болады. Ерітіндіні сақтау мерзімі – 3 ай.

Мыс сульфатының стандартты жұмыс ерітіндісін дайындау: Жұмыс ерітіндісі негізгі ерітіндіні 10 рет дистилденген сумен сұйылту арқылы дайындалады. 1 см^3 ерітіндінің құрамында 0,01 мг Cu^{2+} болады. Жаңа дайындалған ерітінді қолданылады.

Аммоний сульфатының 5% ерітіндісін дайындау: 5 г $(NH_4)_2S_2O_8$ 95 см^3 дистилденген суда ерітіледі. Ерітіндінің сақтау мерзімі – 3 ай.

Зерттеу жүргізу: 50 см^3 талданатын су көлемінде мысты 0,02-ден 0,5 мг/дм^3-ге дейінгі концентрацияда анықтауға болады. Мыстың көп мөлшері сәйкесінше судың аз мөлшерін алады. 50 см^3 белгісі бар колориметриялық цилиндрде зерттелетін судың 50 см^3 өлшенеді (мыстың массалық концентрациясы 0,5 мг/дм^3 артық болған кезде зерттелетін судың көлемін азайтады және оны дистилденген сумен 50 см^3 дейін жеткізеді). Егер сынама алу кезінде су қышқылданбаған болса, онда оны 1:1 сұйылтылған тұз қышқылының 1-2 тамшысымен қышқылдандырады, содан кейін 1 см^3 сегнет тұзының ерітіндісі, 5 см^3 аммиак ерітіндісі, 1 см^3 крахмал ерітіндісі және 5 см^3 натрий диэтилдитиокарбаматының ерітіндісі қосылады. Әр реагентті қосқаннан кейін араластыру жүзеге асырылады. Алынған түстің қарқындылығы стандартты ерітінділердің шкаласын қолдана отырып, көзбен немесе фотометриялық түрде өлшенеді. Стандартты ерітінділердің шкаласын дайындау үшін Несслер цилиндрлері 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 3,0 см^3 стандартты жұмыс ерітіндісін іріктеп алады (стандартты ерітінділер шкаласы мыстың массалық концентрациясына тең 0,02; 0,04; 0,1; 0,6 мг/дм^3), зерттелетін сынаманы 50 см^3-ге дейін дистилденген сумен сұйылтылады және өңдегендей өңдейді. Көзбен визуалды анықтау кезінде зерттелетін ерітіндінің бояуын стандартты ерітінділердің шкаласымен салыстыру ақ фонда жүргізіледі (шкаланың ерітінділері 1 сағат бойы тұрақты болады).

Фотометриялық колориметрде көк жарық сүзгісі (ν=430 нм) және жұмыс қабатының қалыңдығы 50 мм кювета қолданылады, зерттелетін сынаманың өлшенген оптикалық тығыздығынан бақылау сынамасының оптикалық тығыздығы шегеріледі.

Градуирлеу графигін құру үшін визуалды анықтау үшін дайындалған боялған стандартты ерітінділердің оптикалық тығыздығы қолданылады. Табылған шамалардан бақылау сынамасының оптикалық тығыздығы алынады. Оптикалық тығыздықтың мыстың мг/дм^3 концентрациясына тәуелділік графигін жасайды.

Түсі 20°С-тан асқан кезде суды аммоний сульфатымен тотығу арқылы түссізденеді, ол үшін зерттелетін судың 50 см^3-ге 2,5 см^3 5% аммоний сульфатының ерітіндісі және 20-30 см^3 дистилденген су қосылады. Сынама бастапқы көлем (50 см^3) алынғанға дейін қайнатылады және одан әрі жоғарыда көрсетілгендей анықтау жүргізіледі

Нәтижелерді өңдеу

Мыстың массалық концентрациясын (X), мг/дм^3, 14-формула бойынша есептейді:

$$X=\frac{C\cdot 50}{V} \qquad (14)$$

Мұндағы C – градуирлеу графигі бойынша немесе стандартты ерітінділер шкаласы бойынша көзбен шолып табылған мыс концентрациясы, мг/дм^3;

V – анықтау үшін алынған сынама көлемі, см^3.

Зерттеудің түпкілікті нәтижесі ретінде екі қатарлас анықтаманың орташа арифметикалық нәтижелері қабылданады, олардың арасындағы жол берілетін алшақтықтар (жинақтылық) ±25%-дан аспауы тиіс. Нәтиже екінші ондық санға дейін дөңгелектенеді.

Нәтижелердің рұқсат етілген алшақтықтары (A) пайызбен 15-формула бойынша есептеледі

$$A=\frac{2(P1-P2)}{P1+P2}\cdot 100 \tag{15}$$

мұндағы, P_1 - екі параллель анықтамадан үлкен нәтиже;

P_2 - екі параллель анықтамадан аз нәтиже.

Мысты анықтаудың жалпы қателігі 0,95 сенімділік ықтималдығы кезінде ±25% аспайды [167].

2.6.13 Нитраттардың мөлшерін анықтау әдістері

Натрий салицил қышқылын пайдалана отырып нитраттардың құрамын анықтаудың фотометриялық әдісі

Қажетті құрал-жабдықтар, материалдар және реактивтер: Фотоэлектроколориметр; Су моншасы; МемСТ 1770, МемСТ 29227 бойынша сыйымдылығы: 50 және 100 см^3 өлшеуіш колбалар, тиісінше 0,01 және 0,1 см^3 бөлімдері бар 1 және 10 см^3 тамшуырлар; тығындалған 10 см^3 белгісі бар сынауықтар; МемСТ 9147 бойынша буландыруға арналған фарфор табақшалар; МемСТ 4204 бойынша күкірт қышқылы; МемСТ 4328 бойынша натрий гидроксиді; МемСТ 4525 бойынша кобальт хлориді; МемСТ 4217 бойынша калий нитраты; МемСТ 5845 бойынша шарап қышқылды калий натрий; МемСТ 6709 бойынша дистилденген су; Натрий салицил қышқылы; Шыны таяқшалар. Барлық реактивтер «анализ үшін таза» (а.ү.т.) біліктілігінде болуы және құрамында нитрат қоспалары болмауы тиіс.

Зерттеуге дайындық: 0,01 мг/см^3 массалық концентрациядағы нитрат иондарының жұмыс ерітіндісін дайындау. 100 см^3 жұмыс ерітіндісін дайындау үшін сыйымдылығы 100 см^3 өлшеуіш колбаға нитрат иондарының сулы ерітінділерінің құрамынан СО 1 см^3 қосылады және колбадағы ерітіндінің көлемін дистилденген сумен белгісіне дейін жеткізіледі.

Шарап қышқылды калий натрий ерітіндісін дайындау: 30 г калий-натрий шарап қышқылы 70 см^3 дистилденген суда ерітіледі.

Калибрлеу графигін құру: Фарфор шыны табақшаларына 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 және 10 см^3 нитрат иондарының жұмыс ерітіндісі (9.3.1) және оның көлемін табақшаларға 10 см^3-ге жеткізіп 10; 9,5; 9,0; 8,0; 7,0; 6,0; 4,0 см^3 дистилденген сумен қосады. Әр табақшаға 1 см^3 натрий салицил қышқылы ерітіндісін қосып, құрғақ қалдық қалғанша су моншасында буландырады. Салқындағаннан кейін әр табақшадағы құрғақ қалдыққа 1 см^3 концентрлі күкірт қышқылымен ылғалдандырылады, оны шыны таяқшамен мұқият сүртіп, 10 минутқа қалдырылады, содан кейін әр табақшаның құрамына 5-10 $см^3$ дистилденген су қосылады және мөлшері 50 $см^3$ болатын өлшеуіш ыдыстарға ауыстырылады. Әр колбаға 7 $см^3$ 40% натрий гидроксиді ерітіндісін қосады, дистилденген сумен көлемін белгіге дейін жеткізіп, араластырады.

Нәтижелерді өңдеу: Нитраттардың құрамы (X), мг/$дм^3$, нитратты азотқа қайта есептегенде 16-формула бойынша есептеледі:

$$X = C \tag{16}$$

мұндағы, C – график бойынша табылған нитраттардың мөлшері, мг/$дм^3$ [168].

2.6.14 Хлоридтердің мөлшерін анықтау әдістері

Күміс нитратымен титрлеу арқылы хлор ионының құрамын анықтау

Қажетті құрал-жабдықтар, материалдар және реактивтер: МемСТ 1770, МемСТ 29169, МемСТ 29227, МемСТ 29251 бойынша зертханалық өлшеуіш шыны ыдыс, сыйымдылығы: бөліниссіз 100, 50 және 10 $см^3$ тамшуырлар; 0,01 $см^3$ арқылы бөлінумен 1 $см^3$ тамшуыр; 100 $см^3$ өлшегіш цилиндр; 25 $см^3$ шыны краны бар бюретка; МемСТ 25336 бойынша сыйымдылығы 250 $см^3$ конустық колбалар; МемСТ 25336 сәйкес тамшуыр; 5 $см^3$ белгісі бар колориметриялық сынауықтар; МемСТ 25336 бойынша шыны құйғылар; Сүзгі қағаздар – «ақ сүзгі қағаз»; МемСТ 1277 бойынша күміс нитраты; МемСТ 4233 бойынша натрий хлориді; МемСТ 4329 бойынша алюмокалийлі квацтар (күкірт қышқылды алюминий калий); МемСТ 4459 бойынша калий хроматы; МемСТ 3760 бойынша 25% сулы аммиак ерітіндісі; МемСТ 6709 бойынша дистилденген су. Зерттеу үшін пайдаланылатын барлық реактивтер анализ үшін таза (а.ү.т.) біліктілікке ие болуы тиіс.

Зерттеуге дайындық: Титрленген күміс нитратының ерітіндісін дайындау. 2,40 г $AgNO_3$ химиялық таза дистилденген суда ерітіледі және ерітіндінің көлемін дистилденген сумен 1 $дм^3$ дейінгі деңгейге жеткізеді. 1 $см^3$ ерітінді 0,5 мг-ға CI^- тең. Ерітінді қара шыны ыдыста сақталады.

Натрий хлоридінің титрленген ерітіндісін дайындау: 0,8245 г химиялық таза NaCI 105 °С температурада кептіріледі, дистилденген суда ерітіледі және ерітіндінің көлемін дистилденген сумен 1 $дм^3$ дейін жеткізеді. 1 $см^3$ ерітіндінің құрамында 0,5 мг CI^- болады .

Алюминий гидроксидінің ерітіндісін дайындау: 125 г $[AlK(SO_4)_2{\cdot}12H_2O]$ 1 $дм^3$ дистилденген суда ерітіліп, 60°С дейін қызады және үнемі араластыра отырып, біртіндеп 55 $см^3$ концентрацияланған аммиак ерітіндісі қосылады. 1 сағат бойы тұндырғаннан кейін тұнба үлкен стаканға ауыстырылады және хлоридтерге реакция жойылғанша дистилденген сумен деканттау арқылы жуылады.

Күміс нитратының ерітіндісіне түзету коэффициентін орнату: Конустық колбаға 10 $см^3$ натрий хлориді ерітіндісі мен 90 $см^3$ дистилденген су тамшуырмен қосылады, 1 $см^3$ калий хромының ерітіндісі қосылады және күміс нитратының ерітіндісімен лайлы ерітіндіні лимон сары сарғыш түстен жоғалып кетпейтін сарыға ауысқанға дейін 15-20^0С ішінде титрленеді. Нәтиже болжамды болып саналады. Өңделген сынама сары түс алғанға дейін 1-2 тамшы натрий хлориді ерітіндісі қосылады. Бұл сынама қайта, дәлірек анықтау кезінде бақылау болып табылады. Ол үшін натрий хлориді ерітіндісінің жаңа бөлігі таңдалады және титрленетін ерітіндідегі әлсіз қызғылт түстен шамалы айырмашылығын алғанға дейін азот қышқылды күміспен титрленеді және бақылау сынамасында сары болады.

Түзету коэффициенті (*К*) 17-формула бойынша есептеледі:

$$K=\frac{10}{V} \tag{17}$$

V – титрлеуге жұмсалған күміс нитратының мөлшері.

Зерттеу жүргізу: Сандық анықтау. Сапалық анықтау нәтижелеріне байланысты сыналатын судың 100 $см^3$ немесе оның аз көлемі (10-50 $см^3$) алынады және дистилденген сумен 100 $см^3$-ге дейін жеткізіледі. Сұйылтусыз 100 мг/$дм^3$ дейінгі концентрациядағы хлоридтер анықталады, титрленетін сынаманың рН 6-10 шегінде болуы тиіс. Егер су лайлы болса, ол ыстық сумен жуылады және сүзгі қағаз арқылы сүзіледі. Егер судың түсі 30°-тан жоғары болса, сынама алюминий гидроксидін қосу арқылы түссізденеді. Ол үшін сынаманың 200 $см^3$-ге алюминий гидроксидінің 6 $см^3$ суспензиясы қосылады, ал қоспа сұйықтық түссізденгенге дейін шайқалады. Содан кейін үлгі сүзгі қағаз арқылы сүзіледі. Фильтраттың алғашқы бөліктері тасталады. Судың өлшенген мөлшері екі конустық колбаға енгізіледі, 1 $см^3$ калий хромының ерітіндісін қосылады. Бір сынама күміс нитратының ерітіндісімен әлсіз қызғылт түс пайда болғанға дейін титрленеді, екінші сынама сынақ ретінде қолданылады. Хлоридтердің едәуір мөлшерімен анықтауға кедергі келтіретін AgCI тұнба пайда болады. Бұл жағдайда NaCI титрленген ерітіндісінің 2-3 тамшысы сарғыш түс жойылғанша титрленген бірінші сынамаға құйылады, содан кейін екінші сынама титрленеді, біріншісін бақылау сынамасы ретінде қолданады.

Нәтижелерді өңдеу: Хлор ионының құрамы (*X*), мг/$дм^3$, 18-формула бойынша есептеледі:

$$X=\frac{v \cdot K \cdot g \cdot 1000}{V} \tag{18}$$

v – титрлеуге жұмсалған күміс нитратының мөлшері, $см^3$;

К – күміс нитраты ерітіндісінің титріне түзету коэффициенті;

g – күміс нитратының ерітіндісінің 1 $см^3$ сәйкес келетін хлор ионының мөлшері, мг;

V – анықтау үшін алынған сынама көлемі, $см^3$.

Cl^- құрамы 20-дан 200 мг/дм^3-2 мг/дм^3 болған кезде қайталама анықтамалар нәтижелері арасындағы алшақтық неғұрлым жоғары құраммен-2 қат. % [169].

2.6.15 Марганецтің мөлшерін фотометриялық әдістермен анықтау

Қажетті құрал-жабдықтар, реактивтер, материалдар: Жарықтың жұтатын қабатының қалыңдығы 1-ден 10 см^3-ге дейінгі оптикалық кюветаларда спектрлік өткізу коэффициентін өлшеуге болатын абсолютті қателігі кезінде ерітіндінің оптикалық тығыздығын 400-ден 700 нм-ге дейінгі толқын ұзындығы диапазонында өлшеуге мүмкіндік беретін фотометр, спектрофотометр, фотоэлектроколориметр, фотометриялық анализатор;

МемСТ 1770 бойынша 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-1000-2 өлшеуіш колбалар; МемСТ 1770 бойынша 2-10-2, 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-500-2, 2-1000-2 өлшеуіш цилиндрлер; МемСТ 29227 бойынша градуирленген 1-1-2-1, 1-1-2-2, 1-1-2-5, 1-1-2-10 немесе басқа үлгідегі және орындаудағы тамшуырлар; МемСТ 14919 бойынша тұрмыстық электр плитасы; Кез-келген түрдегі су моншасы; МемСТ 10733 бойынша механикалық немесе электронды секундомер немесе механикалық сағаттар немесе МемСТ 23350 бойынша электронды сағаттар немесе МемСТ 26272 бойынша кез келген маркалы электронды-механикалық кварцты сағаттар немесе таймер; Сұйықтық көлемін 100 см^3-ге дейін центрифугалау үшін жарамды және кемінде 85 с айналу жылдамдығын қамтамасыз ететін кез келген түрдегі центрифуга (5000 айн./минутына); 2°С-тан 8°С-қа дейінгі температураны қамтамасыз ететін кез келген түрдегі тұрмыстық тоңазытқыш; МемСТ 25336 бойынша сыйымдылығы 50, 100, 250, 500, 1000, 1500 см^3 ыстыққа төзімді конустық колбалар; МемСТ 25336 бойынша сыйымдылығы 1000 см^3 химиялық стақандар. МемСТ 9147 фарфор немесе МЕМСТ 19908 бойынша кварцты буландыруға арналған табақшалар; Шыны таяқшалар; Сүзгі қағаз «қызыл сүзгі»; МемСТ 20478 бойынша күкірт қышқылды аммоний (персульфат), а.ү.т.; МемСТ 4523 бойынша 7-сулы магний сульфаты, х. т. немесе а. ү. т.; МемСТ 4328 бойынша натрий гидроксиді, х.т. немесе а. ү. т.; МемСТ 6552 бойынша ортофосфор қышқылы, х. т. немесе а. ү. т.; МемСТ 4461 бойынша азот қышқылы, х. т. немесе а. ү. т.; МемСТ 4204 бойынша күкірт қышқылы, а. ү. т.; МемСТ 1277 бойынша күміс нитраты, а. ү. т.; Сынап сульфаты, а. ү. т., негізгі заттың массалық үлесі 98%-ден кем емес, МемСТ 6709 бойынша дистилденген су; МемСТ 4146 бойынша күкірт қышқылды калий (персульфат) немесе күкірт қышқылды натрий (персульфат), а.ү. т.; МемСТ 195 бойынша сусыз күкірт қышқылды натрий (натрий сульфаты), а.ү. т.; Әмбебап индикатор қағазы; МемСТ OIML R 76-1 бойынша рұқсат етілген абсолютті қателіктің шегі ±0,001 г аспайтын автоматты емес әсер ететін таразылар.

Күкірт қышқылымен буландыру арқылы хлорид иондарының кедергі келтіретін әсерін жою арқылы марганец құрамын анықтау: Өлшеулерге дайындық төменде көрсетілген.

Молярлық концентрациясы 0,1 моль/дм^3 күмістің нитратының ерітіндісін дайындау: Көлемі 1500 см^3 конустық колбада 17 г күміс нитраты 1000 см^3 дистилденген суда ерітіледі. Қараңғы шыны ыдыста ерітінді сақтау мерзімі – 1 айдан аспайды.

Ескертпе: қажеттілікке қарай ерітіндінің аз көлемін дайындауға жол болады.

Көлемдік үлесі 33,3% күкірт қышқылының ерітіндісін дайындау: сыйымдылығы 1000 см^3 ыстыққа төзімді стақанға 500 см^3 дистилденген су құйылады, 250 см^3 концентрлі күкірт қышқылы салқындату және араластыру арқылы құйылады.

Су сынамаларын зерттеуге дайындау: Цилиндрмен өлшенген су аликвотын фарфор табақшасына құяды, үстіне 5 см^3 күкірт қышқылының ерітіндісін мұқият қосады және алдымен су моншасында, содан кейін қышқылды толығымен кетіру үшін электр плиткасында буландырады.

Ескертпе: сынамадағы аликвоттың ұсынылатын көлемі 100 см^3 құрайды, Сынамадағы марганецтің массалық концентрациясының күтілетін мәні 0,05-тен 1 мг/дм^3-ге дейін, марганецтің құрамы неғұрлым төмен болған кезде (0,01-ден 0,05 мг/дм^3-ге дейін) аликвоттың көлемі 250-500 см^3-ге дейін ұлғайтылуы, ал неғұрлым жоғары болған кезде (1 мг/дм^3-ден жоғары) 20 немесе 25 см^3-ге дейін азайтылуы тиіс. Ерітіндінің сақтау мерзімі шектелмейді.

Құрғақ қалдық аз мөлшерде дистилденген сумен суланады, 5 см^3 концентрлі азот қышқылы, 10 см^3 ыстық дистилденген су қосылып, тұнба ерігенше қыздырады. Ерітінді сыйымдылығы 50 см^3 ыстыққа төзімді конустық колбаға ауыстырылады, 0,1 молярлық концентрациядағы 3 см^3 күміс нитраты ерітіндісі қосылады, 0,2 г аммоний персульфаты қосылады, қайнағанға дейін қыздырылады және плиткада 3 минут қайнатылады.

Колбаны суық су ағынының астында салқындатады, оның ішіндегісін саны 50 см^3 болатын өлшеуіш колбаға ауыстырады және оның көлемін дистилденген сумен белгіге жеткізеді, содан кейін өлшеу жүргізіледі.

Бос сынаманы дайындау: Өлшеулерді жүргізу градуирлеу сипаттамасын пайдалана отырып дистилденген су салыстыру ерітіндісі ретінде қолданылады.

Градуирлеу сипаттамасының тұрақтылығын бақылау: Градуирлеу сипаттамасының тұрақтылығын тоқсанына кемінде бір рет, сондай-ақ реактивтерді ауыстыру кезінде, жөндеуден кейін немесе аспап ұзақ тұрып қалғаннан кейін жүргізіліп отырады.

Бақылау ерітінділерінің оптикалық тығыздығы өлшенеді және градуирлеу сипаттамасын пайдалана отырып, алынған оптикалық тығыздық мәндері бойынша бақылау ерітінділеріндегі марганецтің массалық концентрациясының мәні есептеледі.

Аяқтау сипаттамасы шарт орындалған кезде (19-теңдеуде) тұрақты болып саналады.

$$\frac{|C_{өлш} - C_к|}{C_к} \leq 0,12 \qquad (19)$$

$C_{өлш}$ – өлшеу кезінде алынған градуирлеу ерітіндісіндегі марганецтің массалық концентрациясы, мг/дм^3;

$C_к$ – калий ерітіндісіндегі марганецтің массалық концентрациясының нақты мәні, мг/дм^3.

Су сынамаларын зерттеуге дайындау: Егер су сынамасы консервацияланған болса, онда қышқылды бейтараптандыруға қажетті 4% натрий гидроксиді ерітіндісінің көлемі анықталады.

Ол үшін көлемі 100 см^3 болатын аликвот су алынады, фенолфталеиннің дұрыс 1%-дық спиртті ерітіндісінің 3-тен 5-ке дейін тамшысын қосады және аяқталған тамшуырдан натрий гидроксидінің 4% ерітіндісін 30-дан аспайтын қызғылт түске дейін құяды. Натрий гидроксидінің жұмсалған ерітіндісінің көлемі белгіленеді және қажет болған жағдайда оны анықтау жүргізу үшін алынатын сынама аликвотының көлеміне қайта есептейді. Натрий гидроксиді ерітіндісінің көлемін табу үшін қолданылатын аликвот тасталады.

Егер су сынамасы іріктеу кезінде сақталмаған болса, онда сынаманың 100 см^3 аликвотына 2 см^3 4% натрий гидроксидінің ерітіндісін қосады, араластырады, 2 см^3 10% магний сульфаты ерітіндісін қосады, қайтадан араластырады және магний гидроксидінің тұнбасы тұнғанға дейін қалдырылады, онымен стаканның түбіне марганецтің шөгуі жүреді. Марганецтің массалық концентрациясының күтілетін мәніне байланысты аликвот көлемін 500 см^3-ге дейін арттыруға болады, бұл жағдайда натрий гидроксиді мен магний сульфатының қосылған ерітінділерінің көлемі пропорционалды түрде өзгереді.

Егер су сынамасы іріктеу кезінде тоқтатылған болса, онда сынаманың аликвотына анықталған натрий гидроксиді ерітіндісінің көлемін қосады, содан кейін магний сульфаты ерітіндісін қосудан бастап, заңсыз сынама үшін көзделген барлық операцияларды жүргізеді.

Тұндырылғаннан кейін ерітіндінің көп бөлігі тұнба үстінде декантталады, ал қалған бөлігі күлсіздендірілген «қызыл таспа» сүзгісі арқылы сүзіледі. Сүзгідегі тұнба 2-3 рет дистилденген сумен жуылады және 10 см^3 ортофосфор қышқылының ерітіндісінде ерітіліп, фильтратты сыйымдылығы 50 см^3 өлшеуіш колбаға жинайды.

Сүзгі дистилденген сумен 2-3 рет жуылады, сондықтан колбадағы сүзінді мен жуу суларының жалпы көлемі шамамен 35 см^3 құрайды, содан кейін 10 см^3 1 % күміс нитратының ерітіндісі қосылып, араластырылады. Бұл жағдайда күміс хлоридінің пайда болуы салдарынан ерітіндінің бұлдырлығы байқалмауы керек. Ерітіндіге шамамен 0,3 г аммоний персульфаты немесе калий персульфаты қосылады, плиткада қайнатылады және қайнаған су моншасында 10 минут ұсталады.

Егер күміс нитратының ерітіндісін қосқаннан кейін ақ тұнба немесе бұлдырлық пайда болса, онда ерітінді бар колба тұнба топыраққа жиналып, ерітінді ағарғанша күрт шайқалады. Содан кейін ерітінді центрифугаланады немесе «қызыл таспа» құрғақ сүзгісі арқылы сыйымдылығы 50 $см^3$ болатын басқа өлшеуіш колбаға сүзіледі, тұнба аз мөлшерде дистилденген сумен 2-3 рет жуылады және тасталады. Жуу суы бар сүзгіге 0,3 г аммоний персульфаты немесе калий персульфаты қосылады, плиткада қайнатылады және қайнаған су моншасында 10 минут ұсталады.

Салқындағаннан кейін ерітіндіні дистилденген сумен белгіге дейін жеткізеді және оптикалық тығыздықты өлшейді.

Сол сияқты, талданған судың сынамасын дистилденген сумен алмастыра отырып, бос сынаманы дайындайды. Егер су сынамасы консервіленген болса, онда бос сынаманы зерттеу алдында оған су сынамасын консервілеу кезіндегідей көлемде азот қышқылы қосылады.

Өлшеулер жүргізу: Градуирлеу ерітінділерін өлшеу жүргізілген жағдайларда дистилденген суға қатысты дайындалған сынаманың және бос сынаманың оптикалық тығыздығын өлшеу кемінде үш рет жүргізіледі.

Алынған мәндердің орташа арифметикалық мәнін есептеңіз. Егер дайындалған сынаманың оптикалық тығыздығының мәні градуирлеу сипаттамасы диапазонының жоғарғы шегінен шығып кетсе, онда сынаманы зерттеу кіші аликвотты іріктеп, қайталанады немесе су сынамасы зерттеу басталғанға дейін дистилденген сумен сұйылтылады.

Сұйылту коэффициенті f 20-формула бойынша есептеледі:

$$f = \frac{Vk}{Va} \tag{20}$$

Мұндағы, $V_к$ – сынаманы сұйылту үшін пайдаланылған өлшеуіш колбаның көлемі, $см^3$;

V_a – сұйылту үшін іріктелген аликвота сынамасының көлемі, $см^3$.

Өлшеу нәтижелерін өңдеу: Ақпаратты жинау мен өңдеудің компьютерлік (микропроцессорлық) жүйесі болған кезде нәтижелерді өңдеу тәртібі аспапты пайдалану жөніндегі нұсқаулықпен айқындалады.

Ақпаратты жинау мен өңдеудің компьютерлік (микропроцессорлық) жүйесі болмаған кезде су сынамасындағы марганецтің массалық концентрациясын Х, $мг/дм^3$ 21-формула бойынша есептейді:

$$X = \frac{(A - A0) \cdot V2\, f}{b \cdot V1} \tag{21}$$

мұндағы, A – дайындалған су сынамасының оптикалық тығыздығы, оптикалық тығыздық бірліктері;

A_0 – бос су сынамасының оптикалық тығыздығы, оптикалық тығыздық бірліктері;

V_2 – дайындалған сынама көлемі, см^3;

f – сұйылту коэффициенті;

b – градуирлеу сипаттамасының гельдік коэффициенті, (оптикалық тығыздық бірлігі) дм^3;

V_1 – сынаманы зерттеу жүргізу үшін алынған сынама аликвотының көлемі, см^3.

Марганецтің массалық концентрациясын өлшеу нәтижесі үшін X_1 және X_2 екі өлшеу нәтижелерінің орташа арифметикалық мәні алынады және шарт орындалған кезде қайталану жағдайында алынады:

$$200|X_{1зер} - X_{2зер}| \leq R(X_{1зер} + X_{2зер}) \qquad (22)$$

мұндағы, r – қайталану шегінің мәні.

Шарт орындалмаған кезде қайталану жағдайында алынған өлшеу нәтижелерінің қолайлылығын тексеру және МемСТ 5725-6-2003 бойынша өлшеудің түпкілікті нәтижесін белгілеу әдістері пайдаланылады.

Ескерту: өлшеу нәтижелерін екі зертханадан алған кезде өлшеу нәтижесі ретінде шарттар орындалған кезде $X_{1зерт}$ және $X_{2зерт}$ екі зертханадан алынған өлшеу нәтижелерінің орташа арифметикалық мәні қабылданады:

$$200|X_{1зер} - X_{2зер}| \leq R(X_{1зер} + X_{2зер}) \qquad (23)$$

мұндағы, R – 1 көбейту шегінің мәні.

Марганецтің массалық концентрациясын өлшеу нәтижелері, мг/дм^3.

$X \pm 0{,}01\delta \cdot X$ P=0,95 немесе $X \pm 0{,}01\ U_{қат} \cdot X$ K=2, (9) кезінде

Мұндағы δ – марганецтің массалық шоғырлануын өлшеудің салыстырмалы қателігінің сенімді шектері, %;

$U_{қат.}$ – K=2 қамту коэффициенті кезінде салыстырмалы кеңейтілген белгісіздік, %.

Өлшеу нәтижесінің сандық мәні дециметрге миллиграммен көрсетілген өлшеу дәлдігі көрсеткішінің абсолютті мәнімен бірдей санмен аяқталуы керек. [170].

2.6.16 Сульфаттардың құрамын анықтау әдістері

Турбидиметриялық әдіс: Әдістің мәні. Бұл әдіс гликоль реагентін қолдана отырып, тұз қышқылы ортасында $BaSO_4$ түрінде сульфат ионын анықтауға негізделген. Барий сульфатын тұндыру кезінде реакциялық қоспаға енгізілген гликоль түзілетін $BaSO_4$ суспензиясын тұрақтандырады және сульфаттарды турбидиметриялық микро- анықтауға мүмкіндік береді. Әдісінің сезімталдығы 2 мг/дм^3 SO_4^{2-}.

Қажетті құрал-жабдықтар, материалдар және реактивтер:

Су моншасы; Электро плитка; Фотоэлектроколориметр; Кювета = 20 мм;

МемСТ 1770 және МемСТ 29227 бойынша сыйымдылығы: бөліниссіз 50 және 100 см^3 тамшуырлар, 0,1 см^3 бөлінген 5 және 10 см^3 тамшуырлар, 10 см^3 өлшеуіш цилиндрлер бойынша өлшеуіш зертханалық шыны ыдыс. Сыйымдылығы 250, 500 және 1000 см^3 өлшеуіш колбалар;

МемСТ 25336 бойынша сыйымдылығы 250, 400 және 600 см^3 химиялық стақандар; МемСТ 25336 бойынша зертханалық шыны тамшуырлар; МемСТ 25336 бойынша кептелген тығыны бар және 10 см^3 белгісі бар колориметриялық түтіктер; Шыны таяқшалар; Сағат әйнектері; Сүзгі қағаз – «көк сүзгі қағаз»; МемСТ 25336 бойынша шыны құйғыштар; Зертханалық тигель; МемСТ 4145 бойынша калий сульфаты; МемСТ 4461 бойынша азот қышқылы; МемСТ 4108 бойынша барий хлориді; МемСТ 3118 бойынша тұз қышқылы; МемСТ 10164 бойынша этилен гликоль; МемСТ 1277 бойынша күміс нитраты; МемСТ 5962 * бойынша түзетілген этил спирті; МемСТ 6709 бойынша дистилденген су.

Зерттеу үшін пайдаланылатын барлық реактивтер «анализ үшін таза» біліктілікке ие болуы тиіс.

Зерттеуге дайындық: Калий сульфатының негізгі стандартты ерітіндісін дайындау. 0,9071 г K_2SO_4 сыйымдылығы 1 дм^3 өлшеуіш колбада дистилденген суда ерітіледі және ерітіндінің көлемін дистилденген сумен белгіге дейін жеткізеді. 1 см^3 ерітіндінің құрамында 0,5 мг сульфат ионы (SO_4^{2-}) болады.

Гликоль реагентін дайындау: Гликоль реагенті – гликоль (этилен гликоль) және этанол (этил спирті) қоспасындағы барий хлоридінің ерітіндісі. Бұл ерітіндіні дайындау үшін барий хлоридінің 5% сулы ерітіндісінің бір көлемін гликольдің үш көлемімен және 96% этанолдың үш көлемімен араластырады. Ерітіндінің pH мәні (1:1) тұз қышқылымен 2,5-2,8 аралығында реттеледі және ерітіндіні 1-2 күнге қалдырады. Ерітінді 3-6 ай бойы тұрақты.

Сыйымдылығы 10 см^3 өлшеуіш цилиндрге іріктелген сынаманың немесе су концентратының 5 см^3-не тұз қышқылының 1-2 тамшысы (1:1) және гликоль реагентінің 5 см^3 қосады, мұқият араластырады. 30 мин экспозициядан кейін ерітіндінің оптикалық тығыздығын кюветтердегі фотоэлектроколориметрмен l=20 мм кюветтада толқын ұзындығы 364 нм жарық сүзгісімен өлшейді. $BaCl_2$ сусыз дайындалған гликольді реагент қосылған судың зерттелетін сынамасы салыстыру ерітіндісі болып табылады. Сульфаттардың құрамы калибрлеу қисығы бойынша анықталады.

Калибрлеу қисығын құру үшін сыйымдылығы 50 см^3 болатын өлшеуіш колбаларға 0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 K_2SO_4 негізгі стандартты ерітіндісін қосады (1 см^3-де 0,5 мг) және көлемді дистилденген сумен белгіге дейін жеткізеді. Дайындалған ерітінділердің құрамында: 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10; 12; 14; 16; 18; 20 мг/дм^3 SO_4^{2-} болады. Әрбір ерітіндіден 5 см^3-ден сыйымдылығы 10 см^3 өлшеуіш цилиндрлерге (немесе 10 см^3 белгісі бар өлшегіш колориметриялық түтіктерге) өлшейді.

Зерттелетін ерітіндісі бар әр цилиндрге 1-2 тамшы HCI (1:1) және 5 см^3 гликоль реагенті қосылады, мұқият араластырылады, 30 минуттан кейін оптикалық тығыздық өлшенеді, содан кейін калибрлеу кестесі жасалады. Сульфат ионын турбидиметриялық анықтау үшін концентрациялардың оңтайлы аралықтары 2-25 мг/дм^3 шегінде болады. SO_4^{2-} 2 мг/дм^3-ден төмен концентрация кезінде су сынамасын буландыру қажет [171].

2.6.17 Кальций және магний иондарын комплексонометриялық әдіспен анықтау

Әдістің мәні: қоспадағы кальций мен магнийді жүйелі комплексонометриялық титрлеу арқылы анықтау.

Қажетті құрал-жабдықтар мен реагенттер: ЭДТА, 0,02 М стандартты ерітінді; pH 10 аммиак буферлік ерітіндісі; 20% натрий гидроксиді NaOH ерітіндісі; Эриохром қара Т индикаторы; Мурексид; Өлшеуіш колба 100,0 мл; пипетка 10 немесе 15 мл; бюретка; титрлеуге арналған конустық колбалар 250-300 мл; өлшеуіш цилиндрлер 5 және 25 мл, құйғы.

Титрлеуге арналған колбаға 10 мл зерттелетін ерітінді және 5 мл аммоний буферлік қоспасы тамшуырмен құйылады, 15 мл дистилденген су қосылады, араластырылады және қалақшаның ұшына 20-30 мг эриохромның қоспасы айқын көрінетін, бірақ өте қараңғы емес шарап-қызыл түс пайда болғанға дейін қосылады. Индикаторлық қоспа толық ерігенше араластырады және шарап-қызыл бояу көкке ауысқанға дейін ЭДТА ерітіндісімен титрлейді. Титрлеудің соңында ЭДТА ерітіндісі бір тамшыға қосылып, қызғылт түс толығымен жоғалып кетеді.

Титрлеуді 2-3 рет қайталай отырып, алынған нәтижелердің орта мәні алынады.

Титрлеу үшін колбаға 10 мл зерттелетін ерітіндіні және 2,5 мл 2 Н NaOH ерітіндісін тамшуырмен алады. Сумен 25 мл-ге дейін сұйылтады, араластырады және шпательдің ұшына 20-30 мг мурексид қоспасын қосады. Индикаторлық қоспа толық ерігенше араластырады және ЭДТА ерітіндісімен, қызғылт бояу көк-күлгін түске ауысқанға дейін, 3 минут ішінде түс жойылмағанша титрлейді:

$$m(Ca^{2+}) = (NaV_2)_{ЭДТА} \cdot Э_{Ca}{}^{2+} \cdot n \quad (23)$$

$$m(Mg^{2+}) = [(Na(V_1 - V_2)]_{ЭДТА} \cdot Э_{Mg}{}^{2+} \cdot n \quad (24)$$

мұндағы Na_2ЭДТА ерітіндісінің қалыпты концентрациясы;

V_x – кальций мен магний қосындысын титрлеуге жіберілген ЭДТА ерітіндісінің көлемі;

V_2 – кальций титрлеуге жіберілген ЭДТА ерітіндісінің көлемі;

V_1-V_2 – магнийді титрлеуге жіберілген ЭДТА ерітіндісінің көлемі;

$Э_{Ca}{}^{2+}$ – кальций эквиваленттінің молярлық массасы (ЭДТА-дан 40,08-ге тең);

$Э_{Mg}{}^{2+}$ – магний эквиваленттінің молярлық массасы (ЭДТА-дан 24,32-ге тең);

n – талданатын ерітіндінің аликвоттық бөліктерінің саны.

Кальций мен магний (мг) құрамын есептеу формулалар бойынша жүргізіледі [172].

2.7 Адсорбенттердің құрылымдық сипаттамаларын анықтау

Сканерлеуші электронды микроскопия (SEM)

Алынған белсендірілген көмір микроқұрылымын талдау Қорқыт Ата атындағы Қызылорда университеті, «Физика-химиялық талдау әдістері» инженерлік бейіндегі зертханасында ұнтақталған және түйіршіктелген белсендірілген көмірдің меншіктік беті JEOL (Жапония) фирмасының JSM-6510 LV растрлық сканерлеуші электронды микроскопында зерттелді.

Меншіктік беттік ауданы

Сорбенттің меншіктік беті Сорбометр-М (Ресей) құрылғысындағы аргон-гелий қоспасын термиялық десорбциялау әдісімен анықталды. Талдау үшін йодтың адсорбциялық белсенділігі бойынша оңтайлы жағдайдағы түйіршіктелген белсендірілген көмір таңдалды. Аргон сұйық N_2 температурасында аргон мен гелий қоспасынан белсендірілген көмірмен адсорбцияланады және адсорбциялық тепе-теңдік орнатылғаннан кейін температура бөлме температурасына дейін көтерілгенде десорбцияланады. Үлгілердің меншікті бетінің ауданы ($S_{БҚ}$) БЭТ (Брунауэр, Эммет және Теллер) теңдеуі бойынша есептелді.

Алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің меншікті беті «Жалын» ғылыми өндірістік-техникалық орталығында «Model: 3H-2000PS1» маркалы беттік кеуектілік анализаторында зерттелді.

Инфрақызыл спектроскопия (ИҚ)

Белсендірілгеннен көмірдің ИҚ спектрі IR Prestige 21 спектрометрінде 400-4000 $см^{-1}$ жазылды. Әрі қарай алынған спектрлер әдеби көздерден алынған мәліметтермен салыстырылды.

Элементтік анализ

JSM - 6490LA-JEOL компаниясы әзірлеген, EDS әдісімен бақылау мен талдауды жеңілдететін кірістірілген рентгендік анализаторы (EDS) бар өнімділігі жоғары сканерлеуші электронды микроскоп.

JSM-6490LA 3.0 нм жоғары ажыратымдылыққа ие. Төмен вакуум режимі (оны бір рет басу арқылы белсендіруге болады) ылғалдылығы жоғары немесе өткізбейтін бетке байланысты жоғары вакуум жағдайында қарастырылмайтын үлгілерді байқауға мүмкіндік береді. Оның асинхронды бес осьті механикалық эуцентрлік айналу және көлбеу көрінісі диаметрі 8 дюймге дейінгі үлгілермен жұмыс істеуге мүмкіндік береді. Стандартты автоматтандырылған мүмкіндіктерге автоматты фокустау/автоматты стигматизация, электронды зеңбіректі автоматты басқару (қанықтыру, орын ауыстыру және туралау) және контраст пен жарықтылықты автоматты түрде реттеу кіреді.

Раман спектроскопия

Модификацияланған үлгілердің фазалық құрылымын және құрылысын анықтау үшін Раман спектроскопиясы пайдаланылды.

Раман спектроскопия – молекулалардың тербеліс күйлерін анықтауға арналған молекулалық спектроскопия.

Зерттеу әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың ННЛОТ құрылғысында жүргізілді. Спектрді қоздыру үшін толқын ұзындығы 473 нм, максималды қуаты 35 кВт, үлгідегі лазер нүктесінің диаметрі шамамен 2 мкм және 100х объективі бар қатты күйдегі лазер пайдаланылды. Сигнал кері шашырау геометриясында -65 градус цельсий температурасына дейін салқындатылған SSD детекторының көмегімен анықталды. 600/600 тордың спектрлік рұқсаты 4 $см^{-1}$. Сигналдың жинақталу уақыты 30 секунд.

Трансмиссиялық электронды микроскопия (ТЭМ)

Трансмиссиялық электронды микроскопия дегеніміз электрондар шоғыры арқылы өтетін және онымен әрекеттесетін жұқа үлгілерді зерттеуді білдіреді. Үлгіден өткен электрондар кескінді қалыптастырудың құралына келесідей назар аударады: флуоресцентті экран, фотопластина немесе CCD камерасының детекторы. Қазіргі ТЭМ-де кристалдардың шоғырын, электрондардың фазалық ығысуын, үлгілердің элементтік құрамын және т. б. зерттеуге мүмкіндік беретін жұмыс режимдері болады [173].

ТЭМ негізгі бөліктерден тұрады: вакуумдық жүйе, электрон көзі, электромагниттік линзалар, кескін қалыптастыру құралы және үлгіні электронды сәуленің астына енгізу, шығару және жылжыту құрылғылары. ТЭМ зерттелетін сынамалар 3 мм (ішкі диаметрі 2,5 мм шегінде) торларға араласады. Тор үстелге және ұстағышқа бекітіледі, бұл оны бірнеше ось бойынша жылжытады. ТЭМ вакуумдағы ұсақ үлгілерді зерттеуге мүмкіндік береді [174].

2.8 Адсорбенттердің сорбциялық қасиеттерін зерттеу

Зерттеуде қолданылатын тұздар: $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, Co $(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$, K_2SO_4, KNO_3.

Зерттеу жұмысын жүргізу үшін ең оңтайлы қатынастарда алынған ұнтақталған және түйіршіктелген белсендірілген көмір қолданылды. Процесс бөлме температурасында жүргізілді (25±1°C). 0,4 г ұнтақталған және түйіршіктелген белсендірілген көмір 100 мл 10, 100, 200 м.ү. концентрациядағы метал иондарының ерітінділерінде және тұздардың қалдықтарында 1 аптаға қалдырылады. Адсорбция процесі аяқталғаннан кейін ерітінділер 0,6 мкм мембраналық сүзгілер арқылы сүзілді (суреттер 4-6). Металдардың тепе-теңдік концентрациясы UV-Vis 1800 Shimadzu фирмасы (Жапония) спектрофотометриясын қолдана отырып өлшенді.

Сурет 4 – Ерітінділерді 0,6 мкм мембрана арқылы сүзу процесі

Сурет 5 – Ұнтақталған белсендірілген көмірі бар (0,4 г/л) $CrCl_3$ су модельдік ерітінділерінің жиынтығы (50-1000 м. ү.)

Сурет 6 – Түйіршіктелген белсендірілген көмірі бар (0,4 г/л) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$, K_2SO_4, KNO_3 су модельдік ерітінділерінің жиынтығы (10-200 м. ү.)

3 ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІН ТАЛҚЫЛАУ

3.1 Күріш қауызы мен сабанынан биочар ситезі және физика-химиялық қасиеттері

Термолиз BR-12 NFT сериялы жоғары температуралы вакуумды түтікті пешінде жүргізілді. Пешке 30 г күріш қауызы немесе сабан салынады, герметизацияланады, түтікке цилиндрден жеткізілетін N_2 газымен толтырылады және термолиз процесі минутына 10ºС-тан 300-500ºС-қа дейін көтеріліп, осы температурада 30-60 минут ұсталады. Термолиз процесінің температурасы мен ұзақтығының биочардың шығымы мен сипаттамаларына әсері 6-кесте анықталды.

Кесте 6 – Термолиздің ұзақтығы мен температураның биочардың шығымы мен сипаттамаларына әсері

Шикізат	Ұзақтығы, мин	Температура, °С	Алынған өнімнің масс. шығымы, %	Йод бойынша адсорбциялық белсенділік, %	Су бойынша жалпы кеуектер көлемі, см^3/г	Үйінділік тығыздығы, г/дм^3
Қауыз	30	300	55,54	17,78	0,373	338,52
		400	54,52	15,24	0,367	338,14
		500	35,59	10,16	0,336	295,59
	60	300	51,75	12,70	0,386	304,51
		400	47,10	15,17	0,392	287,21
		500	40,52	19,05	0,402	266,19
Сабан	30	300	48,82	21,59	0,978	114,70
		400	40,74	13,97	0,957	109,37
		500	34,52	11,43	0,879	98,97
	60	300	51,04	54,61	0,941	169,29
		400	47,82	38,10	0,762	129,67
		500	41,82	22,86	0,746	110,12

6-кестеден термолиздің ұзақтығы 30 минут болған кезде қауыз бен сабаннан алынған биочарлардың йод бойынша адсорбциялық белсенділіктері және су бойынша жалпы кеуектер көлемі төмен екендігі көрінеді. Термолиздің ұзақтығы артқан кезде сорбциялық сипаттамалар жақсарады, сондықтан қауыз үшін оңтайлы жағдай болып термолиздің ұзақтығы 500°С температурада 60 мин болып табылады, ал сабан үшін 300°С температурада термолиздің ұзақтығы 60 мин болып табылады.

Ең оңтайлы жағдай – күріш сабанынан τ=60 минут, Т=300°С алынған биочар, оның йод бойынша адсорбциялық белсенділігі 54.61%, су бойынша жалпы кеуектер көлемі 0.941 см^3/г және үйінділік тығыздығы 169.29 г/дм^3 (кесте 7).

Кесте 7 – Күріш қауызының, сабанының және олардан алынған биочардың жану жылуын зерттеу

Атауы	Термолиздің ұзақтығы, мин	Термолиз температурасы, °С	Жану жылуы, кДж/г
Күріш қауызы	-	-	11,152
Күріш сабаны	-	-	12,669
Күріш қауызынан алынған биочар	60	300	15,720
		400	17,520
		500	15,908
	30	300	10,792
		400	17,184
		500	16,257
Күріш сабанынан алынған биочар	60	300	14,036
		400	16,451
		500	11,900
	30	300	12,589
		400	14,183
		500	13,905

Ең жоғары жану жылуының энергиясы қауызда 17,520 кДж/г, τ=60 мин, t=400°С алынған биочар, ал сабанында 16,451 кДж/г, τ=60 минут, t=400°С алынған биочар көрсетті. Зерттеу нәтижелері бойынша күріш қауызы мен сабанына қарағанда жоғары калориялы отын брикеттерін алуда биочарды қолдануға мүмкіндік береді [137,р. 66].

3.2 Күріш қалдықтары және оларды термиялық өңдеу арқылы белсендірілген көмір синтезі және физика-химиялық қасиеттері

Хоанг Ким Бонг және басқа авторлардың [134,с. 5] әдебитеттегі зерттеу жұмысына сүйене отырып үрдіс BR-12 NFT сериялы жоғары температуралы вакуумды түтікті пеште іске асырылды. Пешке 10 г шикізат орналастырылады, герметизацияланады және минутына 10ºС температураның көтерілу жылдамдығымен 500ºС дейін карбонизацияланады және осы температурада 100 мин сақталады. Содан кейін түтікті пешке карбонизат массасына 2:1 қатынаста бу суын беру үшін ыдыс қосылады. Белсендендіру 800ºС температурада жүзеге асырылады. Алынған өнімнің қасиеттері 8-кестеде келтірілген.

Кесте 8 – Күріш қауызынан және сабанынан алынған белсендірілген көмірдің қасиеттері

Белсендірілген көмір	Йод бойынша адсорбциялық белсенділік, %	Су бойынша кеуектердің жалпы көлемі, см^3/г	Ылғалдың массалық үлесі, %	Үйінділік тығыздық, г/дм^3
қауыз	51	1,57	3,6	236,1
сабан	64	1,63	3,6	181,3

8-кестедегі мәліметтерге сүйенетін болсақ, йод бойынша адсорбциялық белсенділік және су бойынша жалпы кеуектер көлемі күріш сабанында жоғары, ал үйінділік тығыздығы керісінше қауызында жоғары көрсеткіш көрсетті. Зерттеу нәтижелерінің сипаттамалары негізінде күріш қауызынан алынған белсендірілген көмір ДАК маркасының сипаттамаларына, ал күріш сабанынан алынған белсендірілген көмір сұйық ортаны адсорбциялауға арналған БАУ-А маркасының сипаттамаларына сәйкес келеді [139,р. 12149].

3.3 Мұнай шламының реологиялық қасиеттерін зерттеу

Қазіргі уақытта табиғи көміртекті және құрамында жоғары гетероатомды техногендік шикізатты со-термолиздеу әдісі жаңа кеуекті материалдарды алуға және көміртек қаңқасының трансформациясының химиялық құрылымдық моделін әзірлеуге мүмкіндік береді. Сондықтан бұл әдіспен зерттеу жұмысын жүргізу үшін техногендік шикізат ретінде мұнай шламы таңдап алынды.

Мұнай шламының көмірсутек құрамын зерттеу Agilent 7890A/5975C (АҚШ) газды хромато-масс спектрометрінің көмегімен жүргізілді.

Хроматографиялық талдау жұмыста келтірілген әдістемеге сәйкес жүргізілді [175]. Мұнай шламынан бөлінген көмірсутектерді талдау кезінде хроматографиялау шарттары 9-кестеде келтірілген.

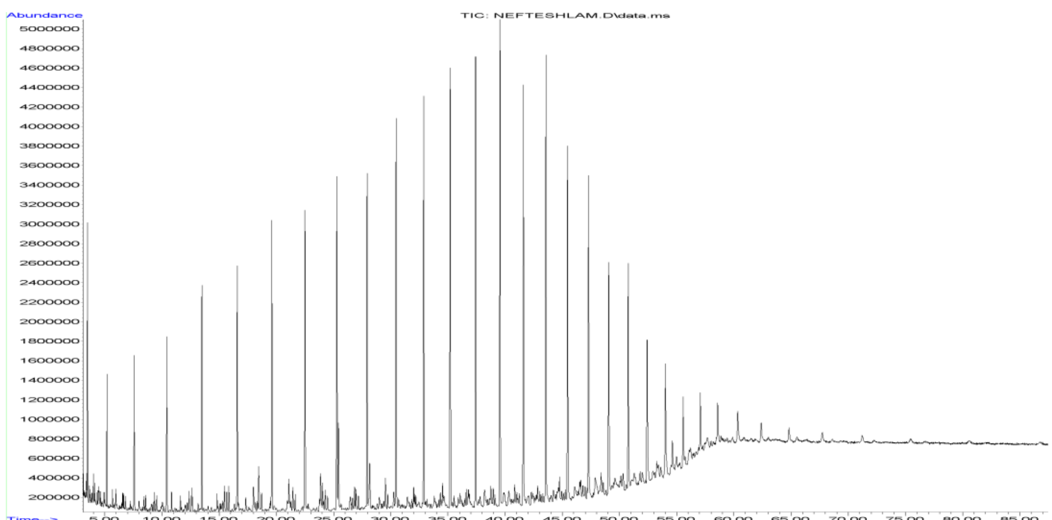
Кесте 9 – Мұнай шламынан бөлінген көмірсутектерді талдау кезіндегі хроматографиялау шарттары

Көрсеткіштер	Хроматографиялау шарттары
1	2
Жылжымалы фаза (газ тасымалдаушы)	гелий
Буландырғыш температурасы	350^{0}С
Қалпына келтіру ағымы (Split)	30:1
Колонка термостатының температурасы: басталуы - Температураның көтерілуі - соңы-осы температурада ұстау уақыты	70^{0}С 4^{0}С минутына 290^{0}С 30 мин

9 - кестенің жалғасы

1	2
Талдаудың жалпы уақыты	85 мин
Масс-детектордың иондану режимі	электрондық соққы әдісі
Капиллярлық хроматографиялық колонка	HP-5MS
Колонка ұзындығы	30 м
Ішкі диаметр	0,25 мм
Қозғалмайтын фаза	диметилполисилоксан (95%)

7-суретте зерттелген мұнай шламының хроматограммасы көрсетілген. Сынаманың көмірсутегі құрамы 10-кестеде келтірілген.



Сурет 7 – «Петро Қазақстан Құмкөл Ресорсиз» АҚ Құмкөл резервуарларынан алынған мұнай шламы көмірсутектерінің хроматограммасы

Кесте 10 – Хромато-масс спектрометриялық талдау нәтижелері бойынша көмірсутектердің топтық құрамы

Мұнай шламындағы көмірсутектер тобы	Сандық құрамы, массасы %
	«Петро Қазақстан Құмкөл Ресорсиз» АҚ Құмкөл резервуарларынан алынған мұнай шламдары
1	2
Парафиндер	46,38
Конденсацияланбаған циклопарафиндер	27,71
2 сақиналы конденсацияланған циклопарафиндер	8,45

10 – кестенің жалғасы

1	2
3 сақиналы конденсацияланған циклопарафиндер	6,92
Бензолдар	2,74
Нафтенобензолдар	0,10
Динафтенобензолдар	0,10
Нафталиндер	3,66
Аценафтендер	2,96
Фенантрендер	0,98

Реологиялық қасиеттері, яғни тығыздығы, фракциялық құрамы, күкірттің массалық үлесі, жану жылуы, зерттелетін мұнай шламының механикалық қоспалары мен хлорлы тұздарының құрамы белгілі әдістемелерге сәйкес жүргізілді [176-183].

Механикалық қоспалардың құрамы зерттелетін мұнай шламын бензинде алдын ала еріте отырып сүзгілеу және сүзгіштегі тұнбаны еріткішпен жуу, содан кейін кептіру және өлшеу арқылы анықталды.

Хлорлы тұздардың құрамы дифенилкарбазид индикаторының қатысуымен екі валентті азот қышқылды сынаппен су сығындысын титрлеу арқылы анықталды. Мұнай шламының реологиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері 11-кестеде келтірілген.

Кесте 11 – «Петро Қазақстан Құмкөл Ресорсиз АҚ» Құмкөл резервуарларынан алынған мұнай шламының реологиялық қасиеттері

Көрсеткіштердің атауы	Көрсеткіштер
20^0С-тағы тығыздық, кг/м^3	836,4
Фракциялық құрамы, % об. 200^0С 300^0С 350^0С	 11 39 54
Күкірттің массалық үлесі, %	0,024
Жану жылуы, кДж/г	44,987
Механикалық қоспалардың құрамы, %	0,027
Хлорлы тұздардың құрамы, мг/дм^3	28,46

Осылайша, мұнай шламын физика-химиялық зерттеу олардың жоғары тұтқыр көмірсутектер санатына жататындығы және белгіленген қасиеттері оларды қатты органикалық қалдықтармен со-термолиз үшін пайдалануға мүмкіндік береді деген қорытындылауға болады.

3.4 Күріш және мұнай қалдықтарын бірге өңдеу арқылы алынған белсендірілген көмірдің синтезі және физика-химиялық қасиеттері

Со-термолиз BR-12 NFT сериялы жоғары температуралы вакуумды түтікті пеште жүргізілді. Пешке 10 г шикізат орналастырылады және минутына 10ºC температураның көтерілу жылдамдығымен 500ºC дейін карбонизацияланады және осы температурада 100 мин сақталады. Қауыз және сабанды мұнай шламымен өңдеу кезінде карбонизаттың шығымы 12-кестеде келтірілген. Карбонизаттың жоғары шығымы күріш қалдығымен мұнай шламын 9:1 қатынасында бірге өңдеу арқылы алынды (кесте 12).

Карбонизациядан кейін карбонизатты су буымен белсендіру процесі жүргізілді, ол үшін карбонизат массасына 2:1 қатынастағы су буымен белсендіру түтікті пештің түбінен ыдыс қою арқылы жүргізілді. 850ºC температураға жеткенде су буын қосады (кесте 13).

Кесте 12 – Күріш қауызы мен сабанын мұнай шламымен бірге өңдеу кезіндегі карбонизат шығымы

Күріш қауызы: мұнай шламы қатынасы	Шығым, масс.%	Күріш сабаны:мұнай шламы қатынасы	Шығым, масс.%
9:1	42,7	9:1	34,3
8:2	40,6	8:2	33,7
7:3	36,8	7:3	30,7
6:4	33,7	6:4	28,3
5:5	33,0	5:5	27,4

Кесте 13 – Карбонизатты су буымен белсендіргеннен кейінгі белсендірілген көмір шығымы

Күріш қауызы:мұнай шламының қатынастарында алынған карбонизат	Бастапқы қоспадан шығымы, масс.%	Карбонизат шығымы, масс. %	Күріш сабаны:мұнай шламының қатынастарында алынған карбонизат	Бастапқы қоспадан шығымы, масс. %	Карбонизат шығымы, масс. %
9:1	35,0	81,9	9:1	28,8	83,9
8:2	32,4	79,9	8:2	27,5	81,7
7:3	29,4	79,8	7:3	25,0	81,3
6:4	26,6	79,7	6:4	23,0	81,3
5:5	26,2	79,3	5:5	22,1	80,8

Белсендірілген көмірдің жоғары шығымы күріш қалдығымен мұнай шламын 9:1 қатынасында бірге өңдеуде арқылы алынды.

Күріш және мұнай қалдықтарын со-термолиздеу процессі BR-12 NFT сериялы жоғары температуралы вакуумды түтікті пеште жүргізілді. Түтік А маркалы N_2 газымен толтырылды. Карбонизация процесі минутына 10ºС-тан 500ºС-қа дейін көтерілу жылдамдығымен жүргізіледі және осы температурада 100 минутқа ұстайды. Белсендіру біз бұрын тапқан оңтайлы жағдайларда 850°С температурада су буымен жүргізілді. 14-кестеден зерттеу жұмыстарының нәтижелерінен көруімізге болады.

Кесте 14 – Күріш қауызы мен сабанын мұнай шламымен бірге өңдеу арқылы алынған белсендірілген көмірдің қасиеттері

Белсендірілген көмір	Йод бойынша адсорбциялық белсенділік, %	Су бойынша жалпы кеуектер көлемі, $см^3/г$	Ылғалдың массалық үлесі, %	Үйінділік тығыздығы, $г/дм^3$
қауыз:мұнай шламы = 9:1	46,99	1,41	4,1	201,4
қауыз:мұнай шламы = 8:2	43,18	1,38	4,5	207,9
қауыз:мұнай шламы = 7:3	38,10	1,31	4,9	211,31
қауыз:мұнай шламы = 6:4	31,75	1,28	5,1	213,17
қауыз:мұнай шламы = 5:5	26,67	1,20	5,3	220,8
сабан:мұнай шламы = 9:1	81,28	1,63	4,4	205,5
сабан:мұнай шламы = 8:2	71,12	1,59	4,8	209,4
сабан:мұнай шламы = 7:3	66,04	1,54	5,0	215,8
сабан:мұнай шламы = 6:4	55,88	1,48	5,9	222,1
сабан:мұнай шламы = 5:5	40,64	1,40	6,23	231,3

Жүргізілген зерттеулер нәтижелері бойынша күріш қауызы:мұнай шламы=9:1, 8:2, 7:3, 6:4 қатынастарында алынған белсендірілген көмірлер ДАК маркасының сипаттамаларына сәйкес келетіні дәлелденді. Күріш сабаны:мұнай шламы=9:1 қатынасында алынған белсендірілген көмір БАУ-А маркасының сипаттамаларына сәйкес келеді, күріш сабаны:мұнай шламы=8:1 қатынасында алынған белсендірілген көмір БАУ-МФ маркасына сипаттамаларына сәйкес келеді, сабан мен мұнай шламының басқа қатынастарынан алынған белсендірілген көмір ДАК маркасына сипаттамаларына сәйкес келеді [141,с. 46].

Күріш сабаны мен мұнай шламын со-термолизбен белсендірілген көмір алудың оңтайлы шарты ұзақтығы 100 мин болатын 500ºС карбонизация температурасы, 850ºС температурада және су:карбонизат = 2:1 қатынасында карбонизатты белсендіру болып табылады. Осылайша алынған белсендірілген көмірдің йод бойынша адсорбциялық белсенділігі 94,03% құрайды. Алынған белсендірілген көмірдің шығымы мен физика-химиялық параметрлері 15-кестеде көрсетілген, Кесте 15 – Күріш сабаны мен мұнай шламының со-термолизі

Көрсеткіш атауы	Эксперименттік зерттеулердің нәтижесі										
Карбонизация температурасы, ºС	500	350	400	450	500	500	500	500	500	500	500
Карбонизат шығымы, мас %	100	100	100	100	100	100	50	150	100	100	100
Белсендіру температурасы, °С	31,1	32,5	31,6	30,8	31,1	31,1	31,6	27,9	31,1	31,1	31,1
Су: карбонизат қатынасы	850	800	800	800	750	900	850	850	850	850	850
Белсендірілген көмірдің шығымы, мас. %	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	3:1	4:1	1:1
Карбонизат шығымы, мас %	22,1	25,2	24,6	27,3	28,3	24,0	22,4	20,0	25,3	25,0	29,0
Йод бойынша адсорбциялық белсенділік, %	94,03	60,97	51,84	49,29	73,34	92,71	45,58	42,24	31,75	35,56	30,47
Су бойынша жалпы кеуектер көлемі, $см^3/г$	2,12	1,43	1,99	0,98	1,93	1,35	0,94	1,51	1,09	1,13	2,20
Ылғалдың массалық үлесі,%	0,06	0,52	0,85	0,41	0,58	1,26	7,20	0,32	1,68	1,09	2,33
Үйінділік тығыздығы, $г/дм^3$	144,7	154,0	142,4	141,9	143,2	168,0	167,3	149,9	117,7	124,3	114,9

Эксперименттік зерттеулердің нәтижелері бойынша күріш қауызы мен мұнай шламын 9:1 қатынасында со-термолиздеу кезінде алынған өнім ДАК маркалы белсендірілген көмірге сәйкес келеді (МЕМСТ 6217-74 Ұнтақталған белсендірілген көмір).

Алынған өнім күріш сабаны мен мұнай шламын 9:1 қатынасында, карбонизация температурасы 500ºС, ұзақтығы 100 минут, белсендіру температурасы 850ºС кезінде су:карбонизат = 2:1 (ең оңтайлы) қатынасында БАУ-МФ, БАУ-А және БАУ-Ац маркалы белсендірілген көмірге сәйкес келеді (МЕМСТ 6217-74 Ұнтақталған белсендірілген көмір).

3.5 Күріш және мұнай қалдықтарынан әртүрлі байланыстырушыларды қосу арқылы алынған түйіршіктелген белсендірілген көмір синтезі және физика-химиялық қасиеттері

Түйіршіктелген белсендірілген көмірдің кеуекті құрылымын қалыптастыру үшін әртүрлі байланыстырушылар қолданылады. Олар құрамында көміртегі бар материалдың жеке бөлшектерін біріктіруге мүмкіндік береді. Сонымен қатар өнімнің тиісті механикалық беріктік. ұсақтауға және тозуға төзімділік қасиеттерін арттырады. Лигносульфонат, карбоксиметилцеллюлоза, желатин, крахмал және поливинилацетат желімі кең таралған байланыстырушылар болып табылады және органикалық шығу тегі бар, карбонизация кезінде көміртекті қаңқаға айналады және түзілген кеуекті көміртекті материалға теріс әсер етпейді.

BR-12 NFT сериялы жоғары температуралы вакуумды түтікті пешке түйіршіктер орналастырылды. герметикалық жабылды. А маркалы азот газымен толтырылды. Карбонизация процесі минутына 10ºС-тан 500ºС-қа дейін көтерілу жылдамдығымен жүргізіледі. Осы температурада 100 минутқа ұстайды. Белсендіру біз бұрын тапқан оңтайлы жағдайларда 850°С температурада су буымен жүргізілді.

Түйіршіктелген белсендірілген көмір алуда байланыстырушы ретінде лигносульфанат таңдап алынды. Лигносульфонат – түйіршіктеу және престеу кезінде байланыстырушы агент ретінде үнемді желім болып табылады (кесте 16).

Кесте 16 – Күріш сабаны мен қауызын мұнай шламымен бірге өңдеуде байланыстырушы лигносульфонатты пайдалану арқылы алынған түйіршіктелген белсендірілген көмір қасиеттері

<table>
<tr><th rowspan="2">Көрсеткіш</th><th colspan="8">Эксперименттік зерттеулердің нәтижесі</th></tr>
<tr><th>Күріш сабаны: лигносульфонат</th><th colspan="3">Күріш сабаны: мұнай шламы: лигносульфонат</th><th>Күріш қауызы: лигносульфонат</th><th colspan="3">Күріш қауызы: мұнай шламы: лигносульфонат</th></tr>
<tr><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td><td>6</td><td>7</td><td>8</td><td>9</td></tr>
<tr><td>Қатынас</td><td>10:1</td><td>9:1:1.1</td><td>9:1:1,25</td><td>9:1:2</td><td>10:1</td><td>9:1:1,1</td><td>9:1:1,25</td><td>9:1:2</td></tr>
<tr><td>Карбонизация температурасы, °С</td><td colspan="8">500</td></tr>
<tr><td>Карбонизат шығымы, масс. %</td><td>61,57</td><td>53,76</td><td>74,5</td><td>84,3</td><td>68,14</td><td>81,75</td><td>71,11</td><td>79,07</td></tr>
<tr><td>Белсендіру температурасы, °С</td><td colspan="8">850</td></tr>
<tr><td>Су: карбонизат қатынасы</td><td colspan="8">2:1</td></tr>
</table>

16 – кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Белсендірілген көмірдің шығымы, мас, %	35,92	33,99	29,86	24,72	34,83	28,07	35,29	32,73
Йод бойынша адсорбциялық белсенділік, %	39,37	55,88	62,33	64,77	31,75	48,26	54,61	61,17
Белсендірілген көмірдің шығымы, мас, %	35,92	33,99	29,86	24,72	34,83	28,07	35,29	32,73
Су бойынша жалпы кеуектер көлемі, $см^3/г$	0,929	0,930	0,946	0,950	0551	0,563	0,571	0,584
Ылғалдың массалық үлесі, %	1,49	1,56	1,68	2,39	1,19	1,29	1,81	1,88
Үйінділік тығыздығы, $г/дм^3$	233,94	239,59	246,01	251,86	351,27	362,95	367,17	392,18
Метилен көгі бойынша адсорбциялық белсенділік, мг/г	432,20	412,35	431,10	411,12	344,50	355,50	362,70	352,70

16-кестеде көрсетілген нәтижелер бойынша белсендірілген көмірдің құрамындағы лигносульфонат мөлшері артқан сайын оның йод бойынша адсорбциялық белсенділігі күріш сабанында 39,37%-дан 64,77%-ке, күріш қауызында 31,75%-дан 61,17%-ке артқандығын байқауға болады. Су бойынша жалпы кеуектер көлемі күріш сабанына қарағанда күріш қауызында 1,5 есеге төмен. Үйінділік тығыздығы күріш сабанымен салыстырғанда күріш қауызында 1,5 есе жоғары көрсеткіш көрсетті. Ылғалдың массалық үлесі және метилен көгі бойынша адсорбциялық белсенділік мәндері шамалас, Түйіршіктелген белсендірілген көмір алудың оңтайлы жағдайы күріш сабаны:мұнай шламы:лигносульфонат 9:1:2 массалық құрам қатынасы таңдалды. Осы қатынаста алынған түйіршіктелген белсендірілген көмір БАУ-А маркасының сипаттамаларына сәйкес келеді [149,р. 65].

Басқа да байланыстырушылардың қасиеттерін зерттеу мақсатында біз зерттеу жұмысына карбоксиметилцеллюлозаны таңдадық. Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) – гидроксил топтарымен байланысқан карбоксиметил топтары ($-CH_2-COOH$) бар целлюлоза туындысы болып табылады. КМЦ-ның өзіне тән беттік қасиеті, механикалық беріктігі, гидрофильділігі, тұтқырлық қасиеті, шикізаттың қолжетімділігі және синтез процесінің төмен құны байланыстырушы ретінде қолдануға мүмкіндік береді. Зерттеу жұмысының нәтижелерін 17-кестеден көруімізге болады.

Кесте 17 – Күріш сабаны мен қауызын мұнай шламымен бірге өңдеуде байланыстырушы карбоксиметилцеллюлозаны пайдалану арқылы алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің қасиеттері

Көрсеткіш атауы	Эксперименттік зерттеулердің нәтижесі							
	Күріш сабаны: КМЦ	Күріш сабаны: мұнай шламы:КМЦ			Күріш қауызы : КМЦ	Күріш қауызы: мұнай шламы:КМЦ		
Қатынас	10:1	9:1:1.1	9:1:1,25	9:1:2	10:1	9:1:1,1	9:1:1,25	9:1:2
Карбонизация температурасы, °С	500							
Карбонизат шығымы, мас. %	76,5	84,25	64,44	77,66	71,19	70,5	87,18	72,63
Белсендіру температурасы,°С	850							
Су:карбонизат қатынас	2:1							
Белсендірілген көмір шығымы, мас. %.	22,59	29,6	36,71	26,65	35	35,7	31,74	31,67
Йод бойынша адсорбциялық белсенділік, %	33,08	33,12	39,31	49,53	50,65	53,23	68,58	69,78
Су бойынша жалпы кеуектер көлемі, $см^3$ / г	0,672	0,712	0,762	0,852	0,741	0,764	0,772	0,789
Ылғалдың массалық үлесі, %	2,30	2,71	2,73	2,78	0,9	1,37	1,66	1,79
Үйінділік тығыздық, г / $дм^3$	219,23	223,05	229,75	257,61	413,35	428,45	456,10	476,02
Метилен көгі бойынша адсорбциялық белсенділік, мг/г	386,37	380,20	385,25	341,35	351,20	356,00	360,77	371,17

17-кестедегі мәліметтерге сүйенетін болсақ карбоксиметилцеллюлозаның үлесі артқан сайын йод бойынша адсорбциялық белсенділік, су бойынша жалпы кеуектер көлемі, үйінділік тығыздығы, метилен көгі бойынша адсорбциялық белсенділігі жоғарылады. Карбонизат бойынша жоғарғы шығым күріш қауызы:мұнай шламы: карбоксиметилцеллюлозаның 9:1:1,25 қатынасында 87,18%. Ал белсендірілген көмір шығымында аса үлкен айырмашылық байқалмады. Күріш сабанынан алынған белсендірілген көмірдің 9:1:2 қатынаста йод бойынша 49,53%-ті көрсетсе күріш қауызынан алынған белсендірілген көмірдің 9:1:2 қатынастағы йод бойынша адсорбциялық белсенділік 69,78% көрсетті. Күріш қауызы:мұнай шламы:карбоксиметилцеллюлоза 9:1:2 массалық құрам қатынастағы түйіршіктелген белсендірілген көмір БАУ-А маркасының сипаттамаларына сәйкес келеді [150,б. 108].

Желатин – биополимер. Желатин құрылымы мен молекулалық тізбек иондардың болуына байланысты ерімтал, ерітінділері тұтқыр, байланыстырушылық қабілеті мен құрамында көміртегі мөлшерінің жоғары болуына байланысты келесі байланыстырушы ретінде таңдап алынды (кесте 18).

Кесте 18 – Күріш сабаны мен қауызын мұнай шламымен бірге өңдеуде байланыстырушы желатинді пайдалану арқылы алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің қасиеттері

Көрсеткіш	Эксперименттік зерттеулердің нәтижесі							
	Күріш сабаны: Желатин	Күріш сабаны: Мұнай шламы: Желатин			Күріш қауызы: Желатин	Күріш қауызы: Мұнай шламы: Желатин		
Қатынас	10:1	9:1:1,1	9:1:1,25	9:1:2	10:1	9:1:1,1	9:1:1,25	9:1:2
Карбонизация температурасы, °C	500							
Карбонизат шығымы, мас %	78,86	71,28	70,56	80,53	70,3	76,28	69,8	62,86
Белсендіру температурасы, °C	850							
Су: карбонизат қатынасы	2:1							
Белсендірілген көмірдің шығымы, мас, %	25,06	30,07	26,07	27,41	35,9	34,23	33,8	37,08
Йод бойынша адсорбциялық белсенділік, %	32,8	51,5	59,9	71,2	72,24	87,63	88,45	89,72
Су бойынша жалпы кеуектер көлемі, $см^3/г$	0,94	0,99	0,99	0,91	0,50	0,42	0,49	0,56
Ылғалдың массалық үлесі, %	0,70	1,09	0,50	2,30	2,65	1,99	2,18	2,21
Үйінділік тығыздығы, $г/дм^3$	241,36	232,73	201,12	201,52	463,19	458,45	459,06	433,99
Метилен көгі бойынша адсорбциялық белсенділік, мг/г	372,29	370,12	378,78	380,74	335,82	341,56	345,51	356,01

18-кестеде күріш қалдығымен мұнай шламына желатинді қосу арқылы алынған түйіршіктелген белсендірілген көмір және карбонизат шығымдарында аса жоғары айырмашылық байқалмайды. Йод бойынша адсорбциялық белсенділік желатин мөлшері артқан сайын күріш сабанында 32,8%-дан 71,2%-ға, күріш қауызында 72,24%-дан 89,72%-ға жоғарылаған. Үйінділік тығыздығы және метилен көгі бойынша адсорбциялық белсенділікке желатин мөлшері аса өзгеріс әкелмеді. Оңтайлы жағдай ретінде күріш қауызы:мұнай шламы:желатин 9:1:2 массалық құрам қатынасы таңдалды. Оңтайлы жағдайда алынған түйіршіктелген белсендірілген көмір БАУ-МФ маркасының сипаттамаларына сәйкес келеді [151,р. 9]. Соңғы жылдары байланыстырушы ретінде мүлдем дәстүрлі емес көміртегі бар материалдарды қолдануға талпыныс жоғары, сол себепті синтетикалық және табиғи жолмен алынған жоғары молекулалық салмақты заттарды, крахмалды байланыстырушы ретінде пайдалану барлық талаптарға сай келеді. Байланыстырушы ретінде крахмалды таңдаудағы мақсатымыз дәстүрлі байланыстырушылардан бірнеше артықшылықтарының болуына байланысты, ол артықшылықтарға өндіріс үрдісінде және пайдалану кезінде түйіршіктердің экологиялық таза болуы, шикі және дайын түйіршіктердің жоғары беріктігі, абразияға төзімділігі, түйіршіктерді алудың технологиялық процесінің қарапайымдылығы және байланыстырушының төмен құны (кесте 19).

Кесте 19 – Күріш сабаны мен қауызын мұнай шламымен бірге өңдеуде байланыстырушы крахмалды пайдалану арқылы алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің қасиеттері

Көрсеткіш	Эксперименттік зерттеулердің нәтижесі							
	Күріш сабаны: Крахмал	Күріш сабаны: Мұнай шламы: Крахмал			Күріш қауызы: Крахмал	Күріш қауызы: Мұнай шламы: Крахмал		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Қатынас	10:1	9:1:1,1	9:1:1,25	9:1:2	10:1	9:1:1,1	9:1:1,25	9:1:2
Карбонизация температурасы, °С	500							
Карбонизат шығымы, мас %	75,3	74,6	72,8	76,05	74,41	72,14	70,59	73,09
Белсендіру температурасы, °С	850							
Су:карбонизат қатынасы	2:1							
Белсендірілген көмірдің шығымы, мас, %	32,17	29,31	31,8	29,5	36,44	29,55	36,11	33,00
Йод бойынша адсорбциялық белсенділік, %	49,38	56,86	41,70	48,06	71,11	79,67	82,14	84,12
Су бойынша жалпы кеуектер көлемі, $см^3/г$	1,08	1,03	0,99	0,95	0,61	0,66	0,58	0,58

19 – кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ылғалдың массалық үлесі, %	2,29	0,40	0,40	0,27	0,43	0,51	0,40	0,19
Үйінділік тығыздығы, г/дм^3	209,19	222,1	237,64	254,41	460,91	456,95	447,80	409,91
Метилен көгі бойынша адсорбциялық белсенділік, мг/г	417,54	397,45	416,55	396,12	329,77	330,82	347,19	337,14

19-кестеде күріш сабаны мен қауызын мұнай шламымен бірге өңдеуде байланыстырушы крахмалды пайдалану арқылы алынған түйіршіктелген белсендірілген көмір және карбонизат шығымдары шамалас. Ал, йод бойынша адсорбциялық белсенділік крахмалдың мөлшері артқан сайын күріш қауызында 71,11%-дан 84,12%-ға артқан, ал күріш сабанында аса өзгеріс байқалмады. Үйінділік тығыздығы және су бойынша жалпы кеуектер көлеміне крахмал мөлшерінің әсері байқалмайды. Оңтайлы жағдай ретінде күріш қауызы:мұнай шламы:крахмал 9:1:2 массалық құрам қатынасы таңдалды. Оңтайлы жағдайда алынған түйіршіктелген белсендірілген көмір БАУ-МФ маркасының сипаттамаларына сәйкес келеді [152,б. 6].

Байланыстырушы ретінде қалдықтар мен жоғары молекулалық компоненттер және фракциялық айдау және әртүрлі крекингтен алынған жанама өнімдер қолданылып жатыр. Мұндай материалдардың айрықша ерекшелігі – жоғары тұтқырлық, өтімділік және төмен өңдеу температурасы болып табылады. Поливинилацетатты осындай өнімдердің бірі ретінде қарастыруға болады. Бұл полимер ең алдымен баға мен сапа талаптарына жауап береді (кесте 20).

Кесте 20 – Күріш сабаны мен қауызын мұнай шламымен бірге өңдеуде байланыстырушы поливинилацетатты пайдалану арқылы алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің қасиеттері

Көрсеткіш	Эксперименттік зерттеулердің нәтижесі							
	Күріш сабаны: ПВА	Күріш сабаны: Мұнай шламы: ПВА			Күріш қауызы: ПВА	Күріш қауызы: Мұнай шламы: ПВА		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Қатынас	10:1	9:1:1,1	9:1:1,25	9:1:2	10:1	9:1:1,1	9:1:1,25	9:1:2
Карбонизация температурасы, °С мас %	500							
Белсендіру температурасы, °С	850							
Су: карбонизат қатынасы	2:1							

20 – кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Белсендірілген көмірдің шығымы, мас. %	30,4	25,6	21,9	38,1	26,2	27,8	31,1	21,5
Йод бойынша адсорбциялық белсенділік, %	40,64	39,37	41,91	38,1	38,1	44,45	39,37	36,83
Су бойынша жалпы кеуектер көлемі, $см^3/г$	0,928	0,819	0,939	0,945	0,511	0,519	0,519	0,629
Ылғалдың массалық үлесі, %	0,2	0,2	0,8	0,1	1,8	1,3	2	1
Үйінділік тығыздығы, $г/дм^3$	226,24	220,36	204,06	225,87	386,51	372,49	357,99	487,38
Метилен көгі бойынша адсорбциялық белсенділік, мг/г	242,51	252,46	240,11	180,41	228,75	254,57	245	171,21

20-кестеде зерттеу нәтижелері бойынша күріш қалдығы:мұнай:шламы:поливинилацетатты бірге өңдеу бойынша кестедегі қатынастарда алынған белсендірілген көмір шығымының және карбонизат шығымы, йод бойынша адсорбциялық белсенділігі және метилен көгі бойынша адсорбциялық белсенділігі поливинилацетат желімінің үлесі артқан сайын көрсеткіш мәндері төмендейді. Үйінділік тығыздығы 9:1; 9:1:1.1; 9:1:1,25 қатынастарда поливинилацетат желімінің үлесі жоғарылаған сайын төмендейді, бірақ 9:1:2 қатынасында қайта жоғарылады. Оңтайлы жағдай ретінде күріш қауызы:мұнай шламы:поливинилацетат 9:1:1,1 массалық құрам қатынасы таңдалды. Оңтайлы жағдайда алынған түйіршіктелген белсендірілген көмір ДАК маркасының сипаттамаларына сәйкес келеді [153,p. 376].

Бізде келесі байланыстырушы ретінде ұн қолдандылды. Ұнды байланыстырушы ретінде таңдаудағы мақсатымыз оның құрамындағы көмірсу – 76-82%-ды және крахмал 64-79%-ды мөлшерінің жоғары болуына және шикізат мөлшерінің қол жетімділігіне байланысты таңдалды (кесте 21).

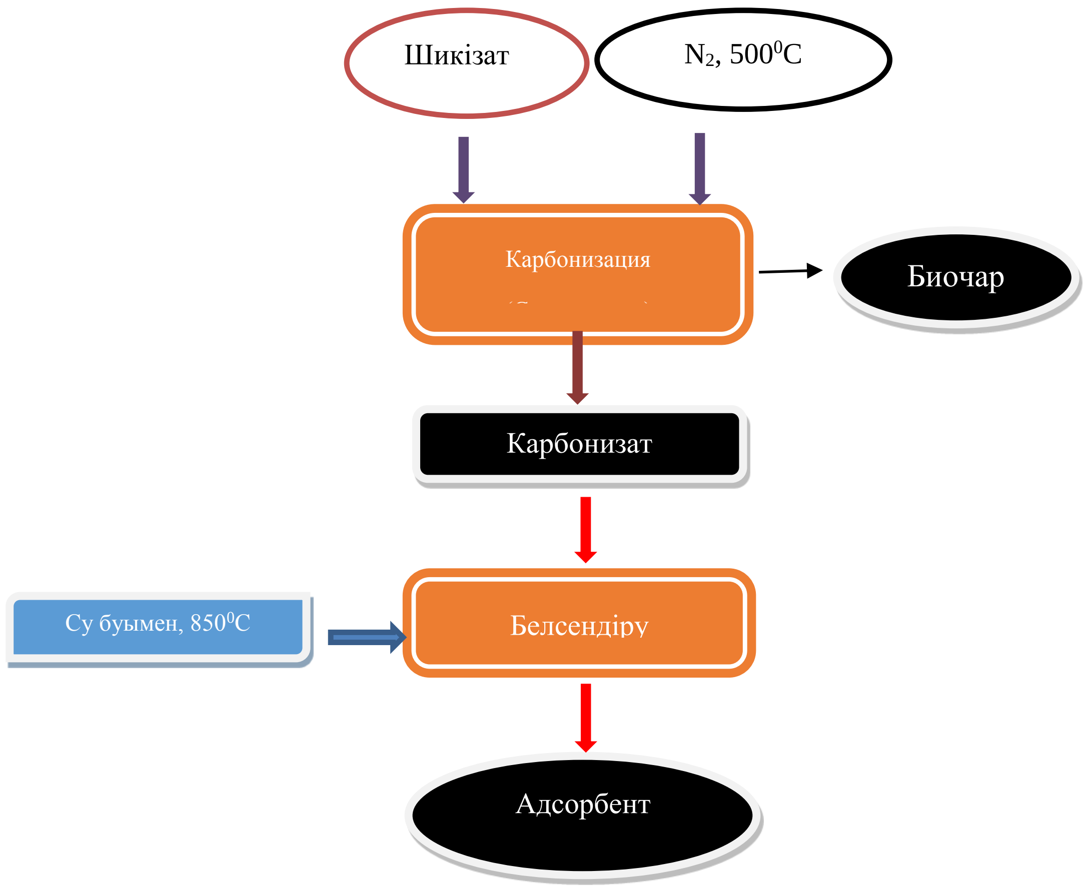
Кесте 21 – Күріш сабаны мен қауызын мұнай шламымен бірге өңдеуде байланыстырушы ретінде ұнды пайдалану арқылы алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің қасиеттері

Көрсеткіш	Эксперименттік зерттеулердің нәтижесі							
	Күріш сабаны: ұн	Күріш сабаны: Мұнай шламы: ұн			Күріш қауызы: ұн	Күріш қауызы: Мұнай шламы: ұн		
Қатынас	10:1	9:1:1,1	9:1:1,25	9:1:2	10:1	9:1:1,1	9:1:1,25	9:1:2
температурасы, °С	500							
Карбонизат шығымы, мас %	74,2	68,5	61,2	85,8	76,5	75,6	64,5	76,9
Белсендіру температурасы, °С	850							
Су: карбонизат қатынасы	2:1							
Белсендірілген көмірдің шығымы, мас. %	26,3	33,1	34,7	35,5	34,5	26,9	21,9	36,1
Йод бойынша адсорбциялық белсенділік, %	38,1	48,26	49,53	34,29	53,23	67,97	63,37	58,36
Су бойынша жалпы кеуектер көлемі, см^3/г	0,857	0,951	0,981	0,897	0,768	0,762	0,776	0,850
Ылғалдың массалық үлесі, %	5,8	1	1,2	3,9	1	1,2	1,3	1
Үйінділік тығыздығы, г/дм^3	231,17	236,21	194,34	238,62	465,3	416,45	451,56	433,88
Метилен көгі бойынша адсорбциялық белсенділік, мг/г	276,37	222,87	281,97	216,97	284,02	279,1	247,5	261,72

21-кестедегі зерттеу нәтижелері бойынша карбонизаттың және белсендірілген көмірдің шығымы шамалас, ал йод бойынша адсорбциялық белсенділігі күріш сабанына қарағанда күріш қауызында 1,5 есе жоғары. Оңтайлы жағдай ретінде күріш қауызы:мұнай шламы:ұн 9:1:1,1 массалық құрам қатынасы таңдалды. Оңтайлы жағдайда алынған түйіршіктелген белсендірілген көмір ДАК маркасының сипаттамаларына сәйкес келеді [155,б. 17].

Жүргізілген зерттеу нәтижелері бойынша ең оңтайлы жағдай күріш қауызы:мұнай шламы:желатин және күріш қауызы:мұнай шламы:крахмал 9:1:2

массалық құрам қатынасы таңдалды. Карбонизация 500^{0}C температурада, ал белсендіру 850^0 С температурада жүргізілді. Күріш және мұнай қалдықтарына әртүрлі байланыстырушыларды қосу арқылы түйіршіктелген белсендірілген көмір алудың технологиялық үлгісін 8-сурет-нұсқадан көрсетілген.



Сурет 8 – Күріш және мұнай қалдықтарына байланыстырушыны қосу арқылы түйіршіктелген белсендірілген көмір алудың технологиялық сызба-нұсқасы

Ескерту – Дереккөз [156,с. 8]

3.6 БЭТ әдісімен адсорбенттердің тескстуралық сипаттамаларын талдау

Оңтайлы жағдайда алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің текстуралық сипаттамалары «Жалын» ғылыми өндірістік-техникалық орталығында «Model: 3H-2000PS1» маркалы беттік кеуектілік анализаторында түсірілді. Азоттың төмен температуралы адсорбциясы БЭТ әдісімен түйіршіктелген белсендірілген көмірдің сипаттамалары зерттелді. 22-кестеде түйіршіктелген белсендірілген көмірдің текстуралық сипаттамалары көрсетілген.

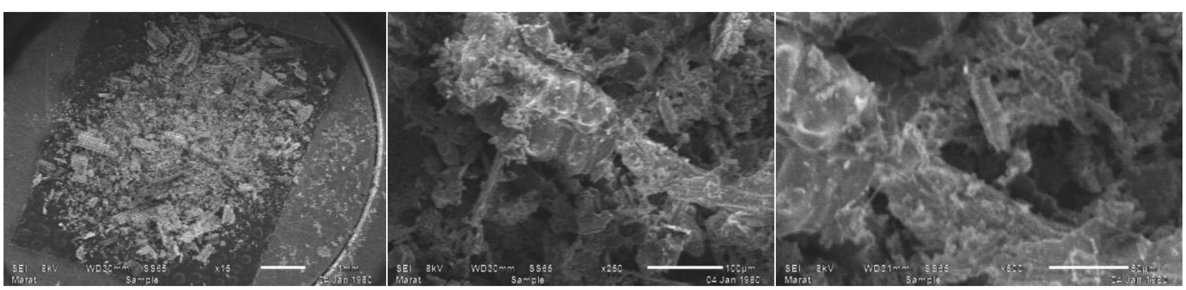
Кесте 22 – Түйіршіктелген белсендірілген көмірлердің текстуралық сипаттамалары

Атауы	Меншіктік беткі ауданы	
	Нақты алынған нәтижелер (бір нүктелі БЭТ әдісі)	Нақты алынған нәтижелер (көп нүктелі БЭТ әдісі)
Күріш қауызы: мұнай шламы: желатин	133,63 $м^2/г$	165,94 $м^2/г$
Күріш қауызы: мұнай шламы: крахмал	225,18 $м^2/г$	273,44 $м^2/г$
Күріш қауызы:мұнай шламы: карбоксиметилцеллюлоза	35,72 $м^2/г$	38,41 $м^2/г$
Күріш сабаны: мұнай шламы: лигносульфанат	155,24 $м^2/г$	186,95 $м^2/г$
Күріш қауызы: мұнай шламы: поливинилацетат	104,11 $м^2/г$	120,14 $м^2/г$
Күріш қауызы:мұнай шламы:ұн	272,66 $м^2/г$	330,65 $м^2/г$

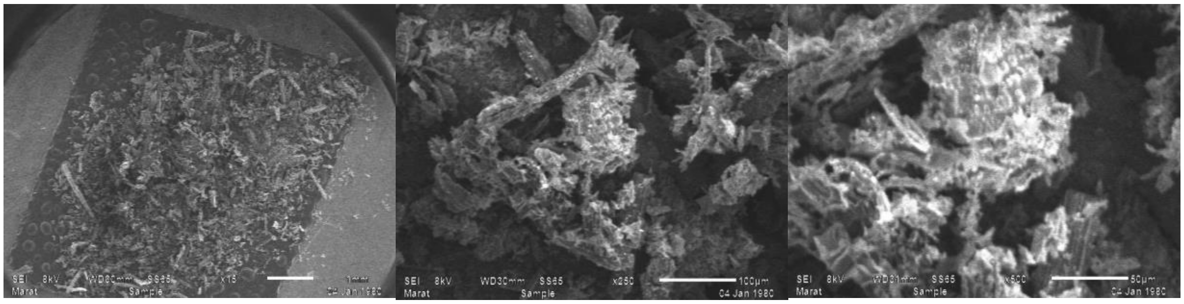
Күріш қауызы:мұнай шламы:крахмал=9:1:2 массалық құрам қатынасында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің меншіктік бетінің ең жоғары мәнін көрсетті, сәйкесінше 225,18 $м^2/г$ және 273,44 $м^2/г$. кеуектердің орташа мөлшері және кеуектердің меншікті көлемі 2,25 $м^2/г$ және 2,73 $м^2/г$ құрайды. Бұл түйіршіктелген белсендірілген көмірдің кеуектерінің орташа мөлшері 2,25 нм және 2,73 нм құрайды.

3.7 Адсорбенттерді сканерлеуші электронды микроскопия әдісімен зерттеу

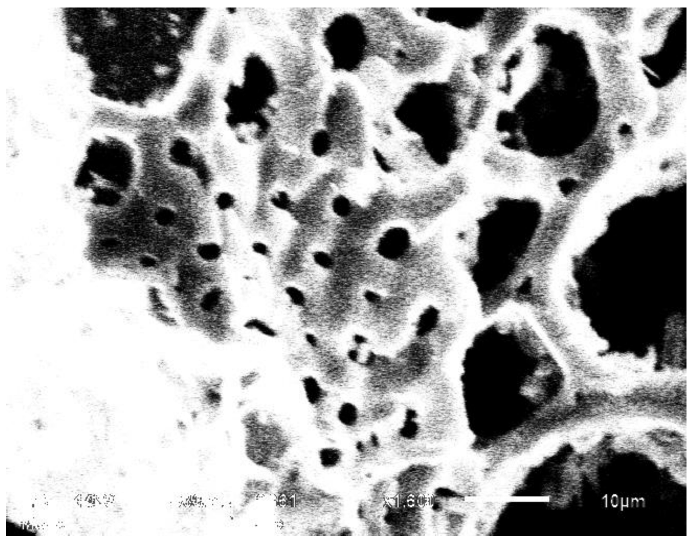
Оңтайлы жағдайды алынған ұнтақталған және түйіршіктелген белсендірілген көмірлердің микроқұрылымдарын талдау Қорқыт Ата атындағы Қызылорда университеті, «Физика-химиялық талдау әдістері» инженерлік бейіндегі зертханасында JEOL (Жапония) фирмасының JSM-6510 LV растрлық сканерлеуші электронды микроскопында жүргізілді. Сканерлеуші электронды микроскопты 250-2000 есеге дейін жақындатып талдау жүргізу мүмкіндігімен зерттелді. 9-18 суреттерде оңтайлы жағдайларда алынған адсорбенттердің микрофотографиясы көрсетілген.



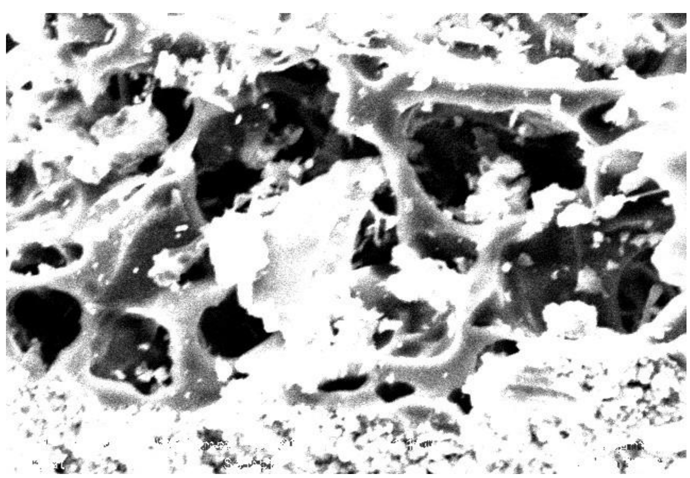
Сурет 9 – Күріш қауызынан алынған белсендірілген көмірдің микрофотографиясы



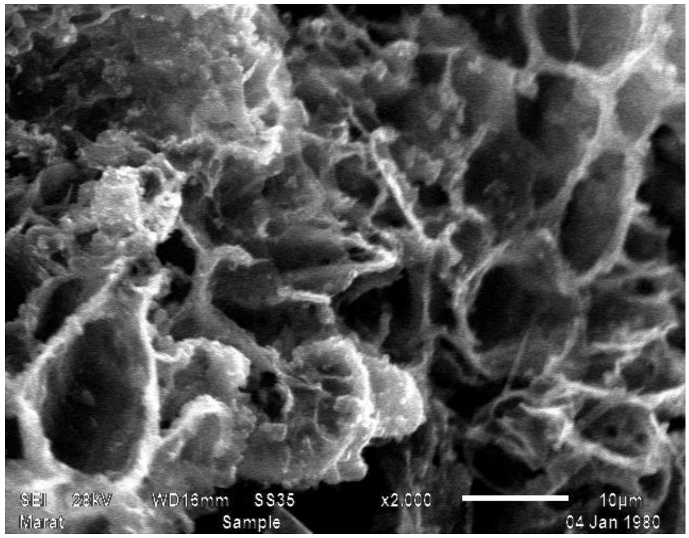
Сурет 10 – Күріш сабанынан алынған белсендірілген көмірдің микрофотографиясы



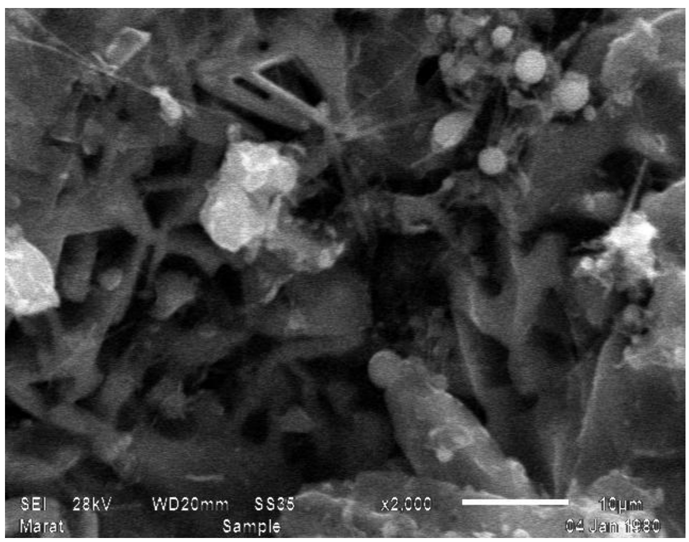
Сурет 11 – Күріш сабаны мен мұнай шламының со-термолизі арқылы алынған белсендірілген көмірдің микрофотографиясы



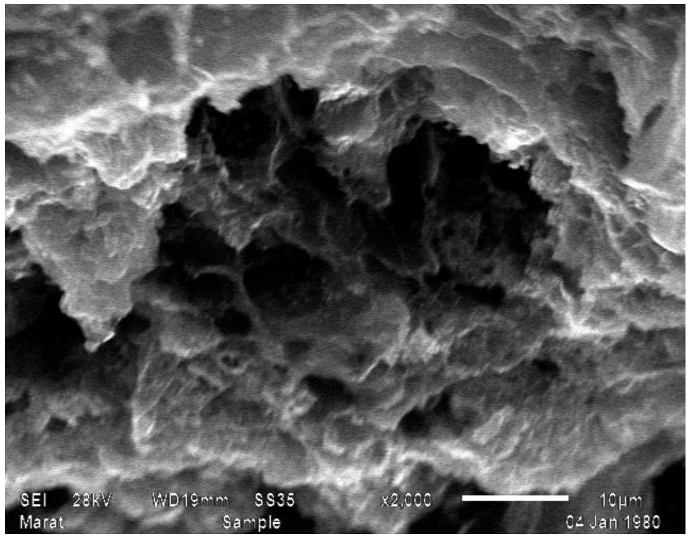
Сурет 12 – Күріш қауызы мен мұнай шламының со-термолизі арқылы алынған белсендірілген көмірдің микрофотографиясы



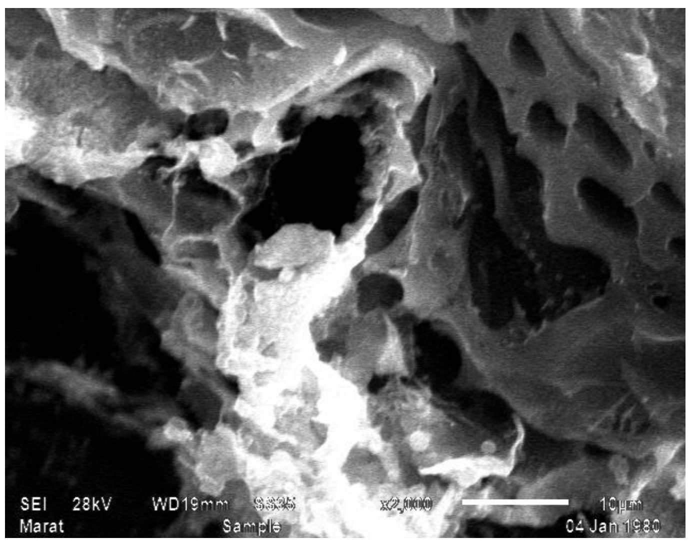
Сурет 13 – Күріш сабаны:мұнай шламы:лигносульфанат 9:1:2 массалық құрам қатынасындағы түйіршіктелген белсендірілген көмірдің микрофотографиясы



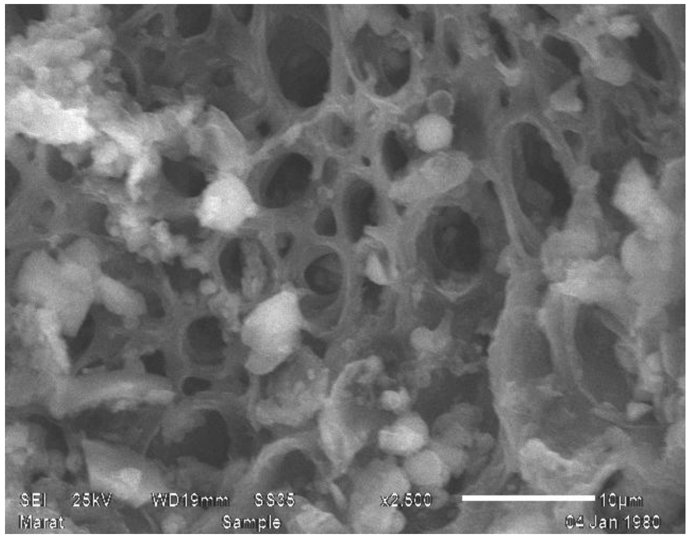
Сурет 14 – Күріш қауызы:мұнай шламы:карбоксиметилцеллюлоза 9:1:2 қатынасындағы түйіршіктелген белсендірілген көмірдің микрофотографиясы



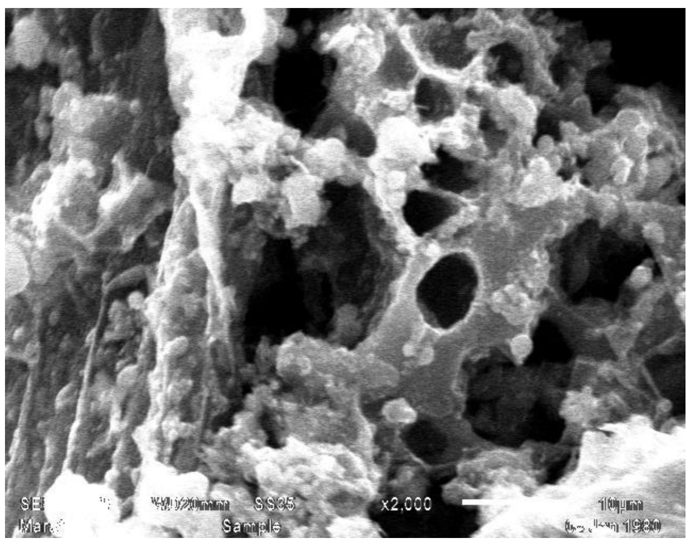
Сурет 15 – Күріш қауызы:мұнай шламы:желатин 9:1:2 қатынасындағы түйіршіктелген белсендірілген көмірдің микрофотографиясы



Сурет 16 – Күріш қауызы:мұнай шламы:крахмал 9:1:2 қатынасындағы түйіршіктелген белсендірілген көмірдің микрофотографиясы



Сурет 17 – Күріш қауызы:мұнай шламы:поливинилацетат 9:1:1.1 қатынасындағы түйіршіктелген белсендірілген көмірдің микрофотографиясы



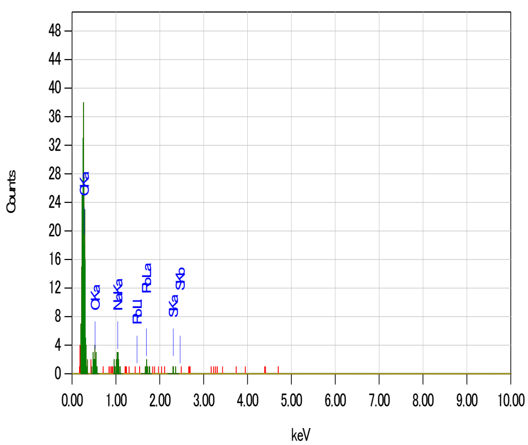
Сурет 18 – Күріш қауызы:мұнай шламы:ұн 9:1:1,1 қатынасындағы түйіршіктелген белсендірілген көмірдің микрофотографиясы

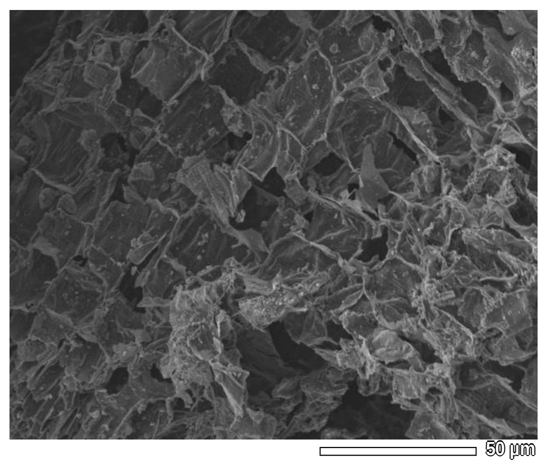
JSM - 6490LA-JEOL компаниясы әзірлеген, EDS әдісімен бақылау мен талдауды жеңілдететін кірістірілген рентгендік анализаторы (EDS) бар өнімділігі жоғары сканерлеуші электронды микроскоп.

SM-6490LA 3.0 нм жоғары ажыратымдылыққа ие. Төмен вакуум режимі (оны бір рет басу арқылы белсендіруге болады) ылғалдылығы жоғары немесе өткізбейтін бетке байланысты жоғары вакуум жағдайында қарастырылмайтын үлгілерді байқауға мүмкіндік береді. Оның асинхронды бес осьті механикалық эуцентрлік айналу және көлбеу көрінісі диаметрі 8 дюймге дейінгі үлгілермен жұмыс істеуге мүмкіндік береді. Стандартты автоматтандырылған мүмкіндіктерге автоматты фокустау/Автоматты стигматизация, электронды зеңбіректі автоматты басқару (қанықтыру, орын ауыстыру және туралау) және контраст пен жарықтылықты автоматты түрде реттеу кіреді.

Басқа сипаттамаларға мыналар жатады: Оператордың қатысуынсыз деректерді жылдам жинау; Жалпы үлгілерге арналған ақылды параметрлер; Ыңғайлы дизайн; Компактты өлшемдер; Қайталанатын функцияларға арналған арнайы құралдар тақталары; Жақсартылған қосымша электрондық сурет; Супер конустық линза; Толық автоматты вакуумдық жүйе; Үлкен үлгі камерасы; Төмен вакуумдағы екінші электронды детектор.

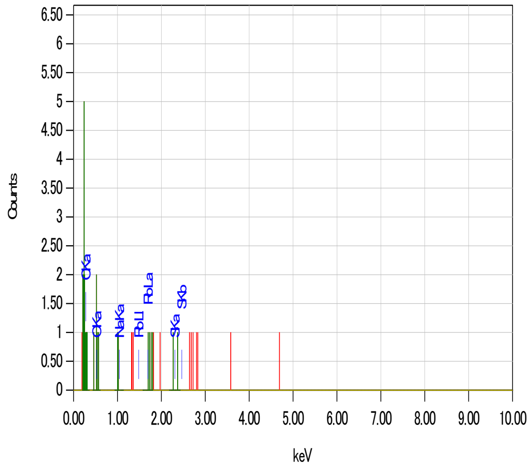
Жаңа сипаттамаларға мыналар жатады: Жоғары және төмен вакуум жағдайында кВ төмен мәндеріндегі жақсартылған сурет; Нақты уақыттағы кескіндерді бірнеше рет көрсету (суреттегі суретті қоса); Сигналдарды араластыру; Толық экран режимінде тікелей қарау. Оңтайлы жағдайда алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірлердің элементтік құрамы 19-23 суреттерде көрсетілген.

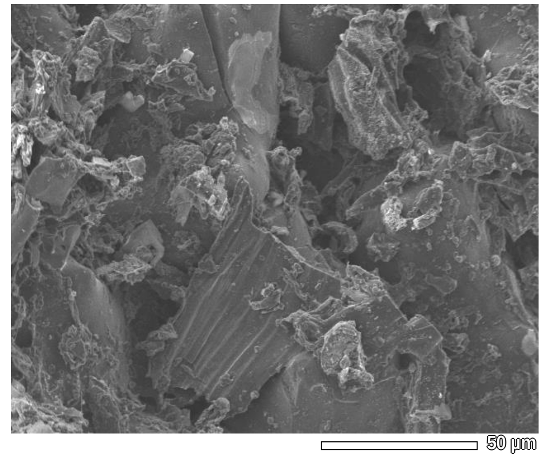




Сурет 19 – Күріш қауызы:мұнайшламы:крахмалдың оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің EDS энергетикалық спектрі

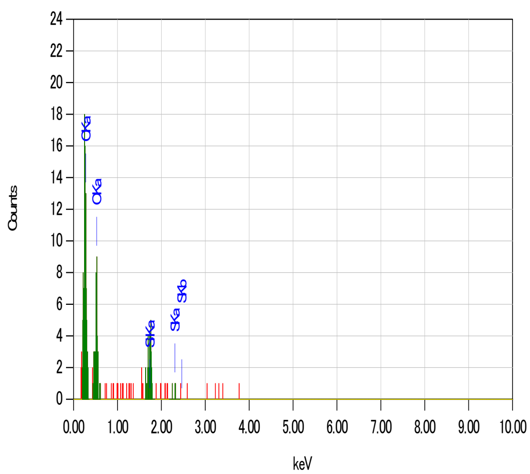
Күріш қауызы:мұнайшламы:крахмалдың оңтайлы жағдайындағы түйіршіктелген белсендірілген көмірдің элементтік құрамында C – 94,44 %, O – 2,95%, Na – 2,67%, S – 0,97%, SiO_2 – 1,98% массалық үлесті құрайды.

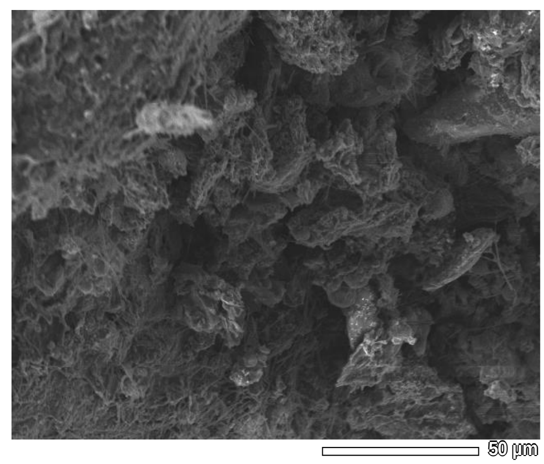




Сурет 20 – Күріш қауызы:мұнайшламы:желатиннің оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің EDS энергетикалық спектрі

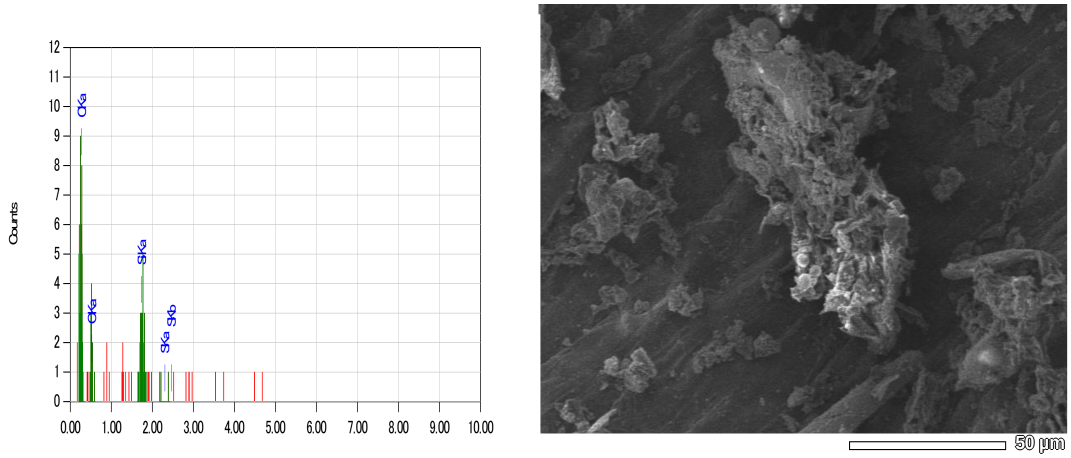
Күріш қауызы:мұнайшламы:желатинінің оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің элементтік құрамында С – 60,12%, О – 26,02%, SiO_2 – 13,86% массалық үлесті құрайды.





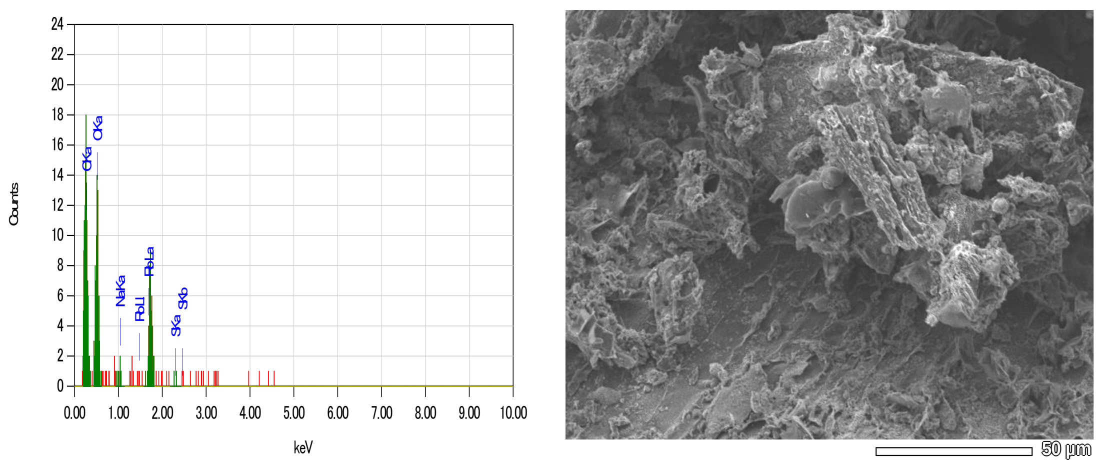
Сурет 21 – Күріш қауызы:мұнайшламы:карбоксометилцелюлозаның оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің EDS энергетикалық спектрі

Күріш қауызы:мұнайшламы: карбоксометилцелюлозаның оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің элементтік құрамында С – 61,89%, О – 10,14%, SiO_2 – 27,97% массалық үлесті құрайды.



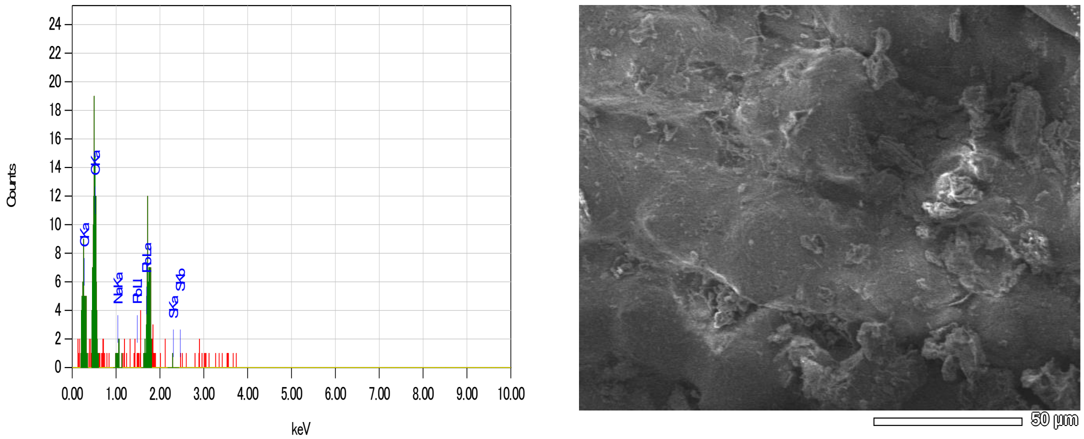
Сурет 22 – Күріш қауызы:мұнайшламы:ұнның оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің EDS энергетикалық спектрі

Күріш қауызы:мұнайшламы: ұнның оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің элементтік құрамында С – 78.26%, О – 12,19%, Si – 7,8%, S-1,57% массалық үлесті құрайды.



Сурет 23 – Күріш қауызы:мұнайшламы:поливинилацетаттың оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің EDS энергетикалық спектрі

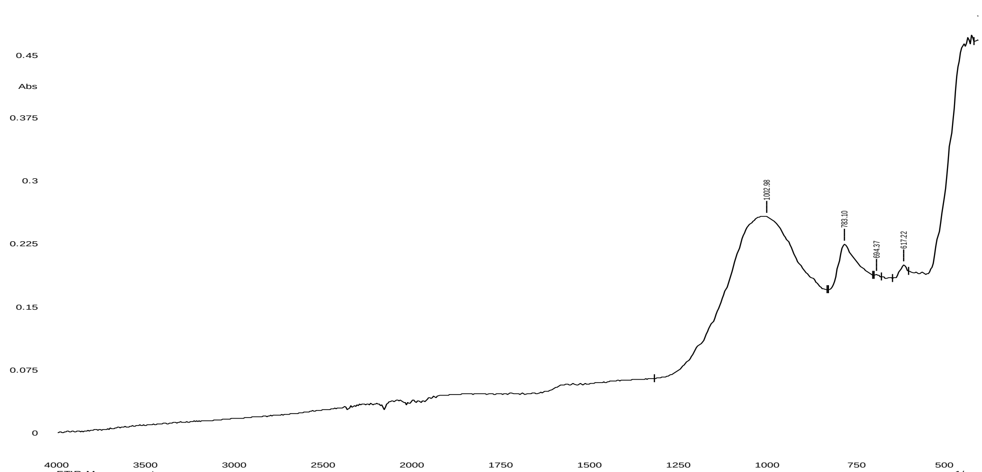
Күріш қауызы:мұнайшламы: поливинилацетаттың оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің элементтік құрамында С – 57,32%, О – 21,72%, Si – 17,63%, S-1,38%, Na-1,91% массалық үлесті құрайды.



Сурет 24– Күріш қауызы:мұнайшламы:лигносульфонаттың оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің EDS энергетикалық спектрі

Күріш қауызы:мұнайшламы: лигносульфонаттың оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің элементтік құрамында C – 29,97%, O – 42,59%, Si – 22,86%, S-1,53%, Na-3,05% массалық үлесті құрайды.

ИҚ-спектрлері Shimadzu (Жапония, шығарылған жылы 2008) IR-Prestige 21 құрылғысында толқын ұзындығы 400-4000 см$^{-1}$ диапазонында DuraSampl IR II әлсіретілген жалпы ішкі шағылысу қондырмасы бір шағылысумен (АҚШ) фирмасының ZnSe субстратындағы алмаз призма материалы. ИҚ-спектрлері Қорқыт Ата атындағы Қызылорда университетінің «Физика-химиялық талдау әдістері» инженерлік зертханасында түсірілді. 25-суретте түйіршіктелген белсендірілген көмірдің ИҚ- спектрі көрсетілген.

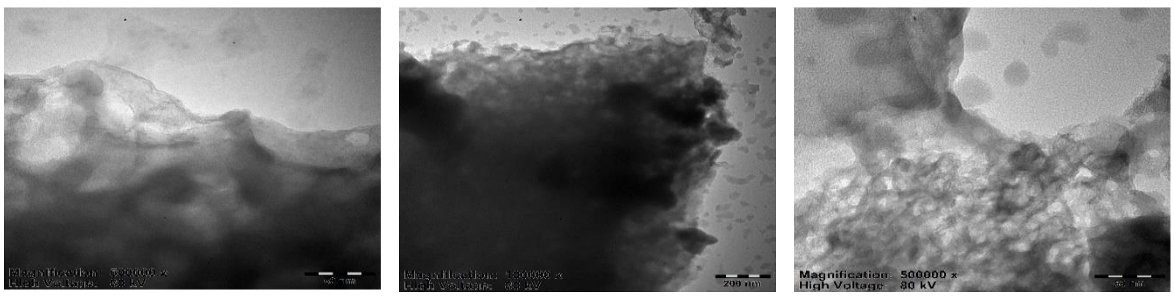


Сурет 25 – Күріш қауызы:мұнай шламы:крахмал 9:1:2 қатынасында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің ИҚ спектрі

17-суретте түйіршіктелген белсендірілген көмірдің ИҚ спектрі көрсетілген. $I_{617-694}$ жолағы SiO_4, I_{783} жолағы CH топтарының деформациялық тербелістеріне жауап береді. I_{1002} аймағы CH_2 топтардың байланыстарының ауытқуына жауап береді, олардың мазмұны белсендірілген кезде аздап артады. Зерттеу нәтижелері метаморфизм дәрежесінің жоғарылауымен үлгілердің ароматтылық дәрежесі де артатынын көрсетті. Бұл түйіршіктелген белсендірілген көмірдегі көміртектің үлкен үлесін көрсетеді [137,р. 66].

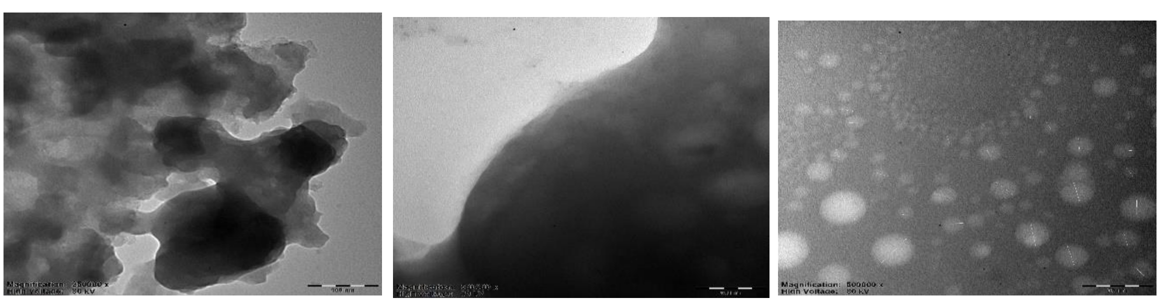
3.8 Адсорбенттерді трансмиссиялық электронды микроскопия әдісімен зерттеу

1 мл тазартылған суға 1 мл ұнтақты сұйылтады, содан кейін 15 мин ультрадыбыстық ваннаға салады, кейін мыс желілеріне отырғызады, кептіреді, жеңіл өріс режимінде 80 кв үдемелі кернеуде ТЭМ-де талдайды. JEM 1400 plus микроскопы, JEOL, Жапония. Gatan Eneview камерасы, Германия.



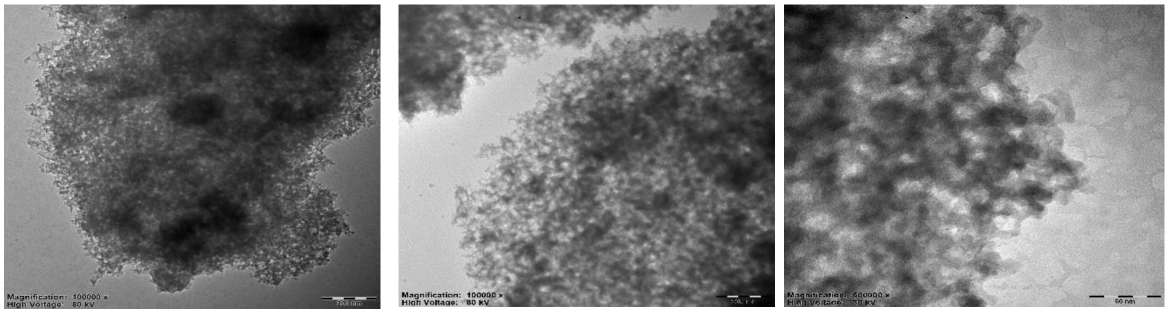
Сурет 26 - Күріш қауызы:мұнайшламы:желатиннің оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің ТЭМ суреті

24-суретте түйіршіктелген белсендірілген көмірдің ТЭМ суреті 50-200 нм аралығында 500 000 есе үлкейтіліп түсірілген. ТЭМ суретінен белсендірілген көмір құрылысы біркелкі тығыздықта таралғанын, сонымен қатар дамыған 1-6 нм аралығында дамыған микро- және мезо- кеуектерін көруге болады. Бұл кеуектердің жақсы дамуы адсорбциялық қасиетін арттырады [184].



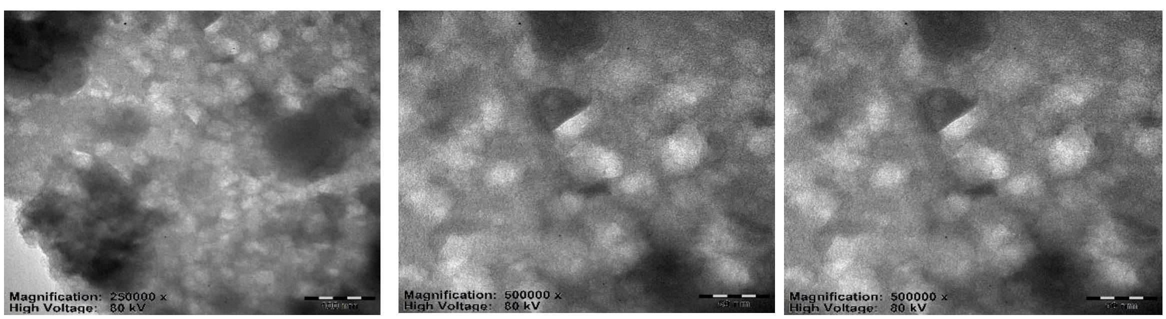
Сурет 27 - Күріш қауызы:мұнайшламы:крахмалдың оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің ТЭМ суреті

28-сурет нәтижесі бойынша түйіршіктелген белсендірілген көмірдің кеуектердің реттілікпен орналасқанын, сондай-ақ 2-27 нм аралығында дамыған микро- және мезо- кеуектердің түзілгенін көрсетеді [185].



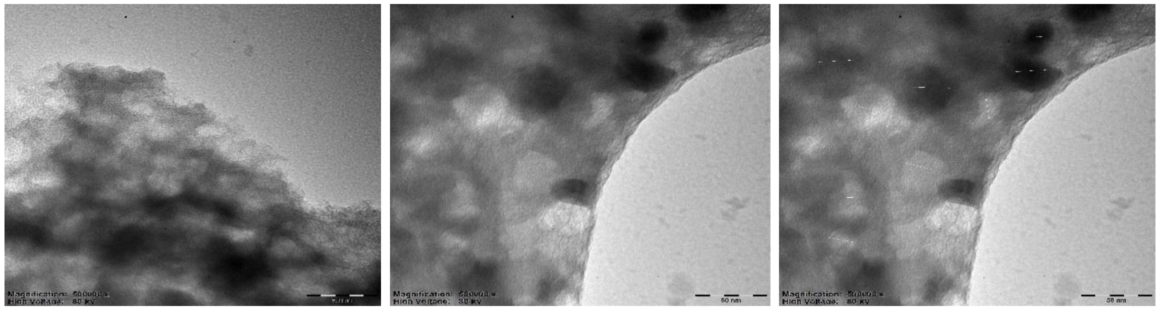
Сурет 28 - Күріш қауызы:мұнайшламы:карбоксометилцелюлозаның оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің ТЭМ суреті

29-суретте түйіршіктелген белсендірілген көмірдің әртүрлі аймақтарда тармақталған кеуекті құрылымын көрсетеді. Бұл аймақтағы кеуектердің реттілік құрылым аймағы белсендірілген көмірге тән. 1-13 нм аралығында дамыған кеуектілік пен тармақталған құрылым сорбенттің органикалық және бейорганикалық ластаушы заттарды тиімді сорбциялауға мүмкіндік береді.



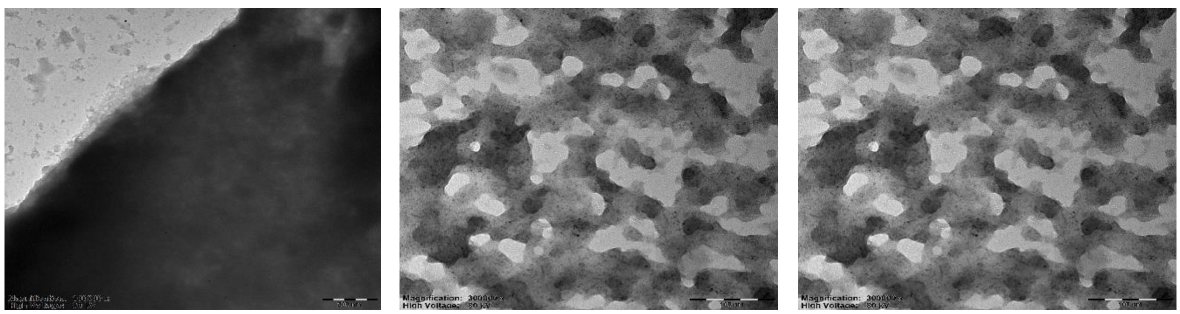
Сурет 29 - Күріш қауызы:мұнайшламы:поливинилацетаттың оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің ТЭМ суреті

30-суреттен түйіршіктелген белсендірілген көмір 250 000-500 000 есе үлкейтіліп түсірілді. Суреттен 1-13 нм аралығында дамыған микро- және мезо-кеуектер көрінеді.



Сурет 30 - Күріш қауызы:мұнайшламы:ұнның оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің ТЭМ суреті

31-суретте 1-13 нм аралығында дамыған микро- және мезо- кеуектердің біркелкі тығыздықта таралғанын байқауымызға болады.



Сурет 31 - Күріш қауызы:мұнайшламы:лигносульфонаттың оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің ТЭМ суреті

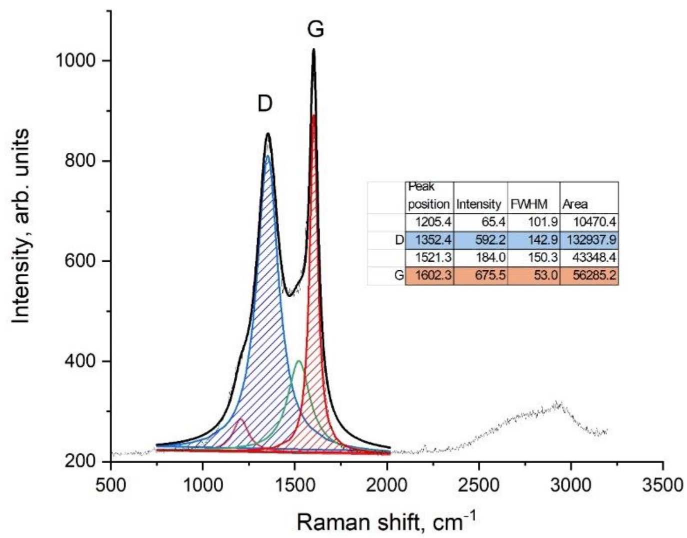
31-суреттен ішінара реттілікті көрсететін аймақтар кеуекті құрылымның дамуын көрсетеді. Түйіршіктелген белсендірілген көмірді біркелкі тығыздықта орналасуы және 1-17 нм аралығында дамыған микро-, мезо- кеуектердің реттілікпен таралуы оның адсорбциялық қасиетінің артуын көрсетеді.

3.9 Адсорбенттерді раман сектроскопия әдісімен зерттеу

Үлгілердің құрылымын талдау Solver Spectrum (NT-MDT) қондырғысындағы Раман спектроскопия әдісімен 473 нм толқын ұзындығы лазерін қолдана отырып жүргізілді, ол 100x объективпен фокусталды, үлгіде диаметрі ~2 микрометр болатын дақ пайда болды. Сигналды жазу кезінде спектрлік ажыратымдылығы 4 $см^{-1}$ болатын 600/600 дифракциялық тор қолданылды.

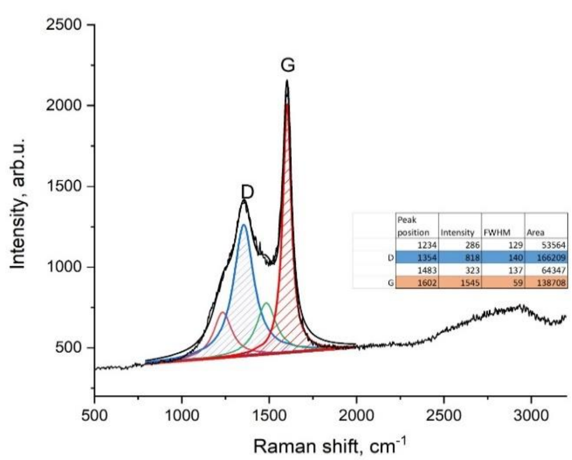
Раман спектроскопия әдісі G және D шыңдарының интенсивтілік қатынасы негізінде графен қабаттары санын анықтауға мүмкіндік береді. 1585 $см^{-1}$ көрінетін G жолағы sp^2 гибридтелген көміртек атомдарына тән болып табылады [186]. 1330-1350 $см^{-1}$ D жолақ көміртек торындағы ақау мен бұзылуларды көрсетеді [187]. D`` жолағының аморфты фазасы үшін 1500-1550 см$^{-1}$ жұтылу аймағы тән [188]. Графиттелу дәрежесін 26 теңдеумен өрнектеуге болады [189]:

$$G = \frac{A(G)}{\sum_{\upsilon=900}^{\upsilon=1900} A} \tag{25}$$



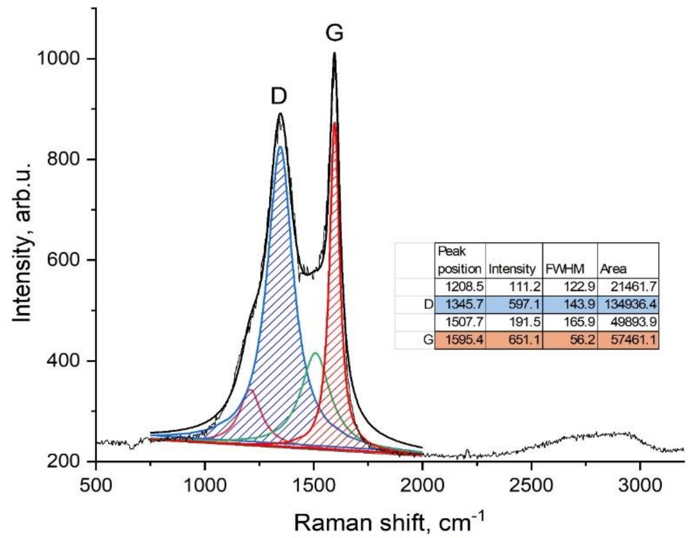
Сурет 32 – Күріш қауызы:мұнайшламы:желатиннің оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің раман спектрі

32-суреттен түйіршіктелген белсендірілген көмірдің реттелген көміртекті қабаттарға сәйкес спектр 1601 см$^{-1}$ және 1352 см$^{-1}$ шыңдары G және D көрсетеді. Графиттелу дәрежесі G_f = 23,16 %.



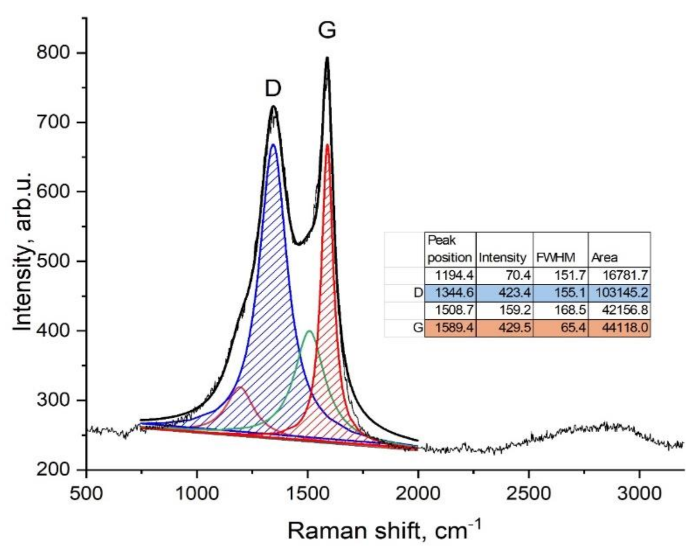
Сурет 33 – Күріш қауызы:мұнайшламы:крахмал оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің раман спектрі

33-суреттен түйіршіктелген белсендірілген көмірдің реттелген көміртекті қабаттарға сәйкес спектр 1602 см$^{-1}$ және 1354 см$^{-1}$ шыңдары G және 2D көрсетеді. Графиттелу дәрежесі G_f = 32,8 %.



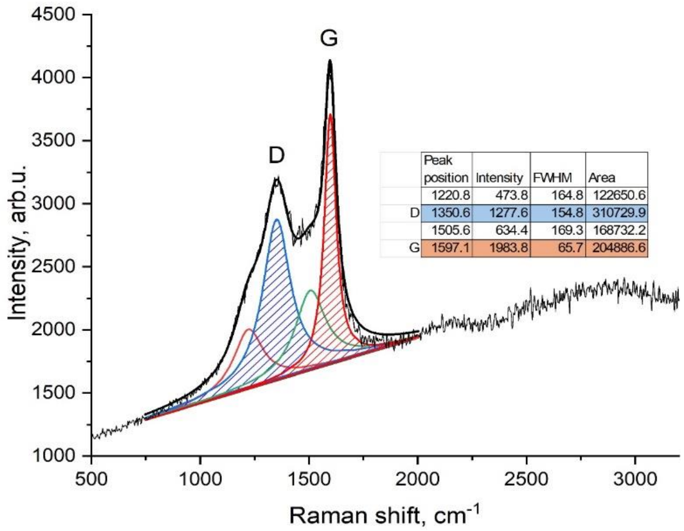
Сурет 34 – Күріш қауызы:мұнайшламы:кмц оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің раман спектрі

34-суреттен түйіршіктелген белсендірілген көмірдің реттелген көміртекті қабаттарға сәйкес спектр 1595 см$^{-1}$ және 1345 см$^{-1}$ шыңдарында G және 2D көрінеді. Графиттелу дәрежесі G_f = 21,4 %.



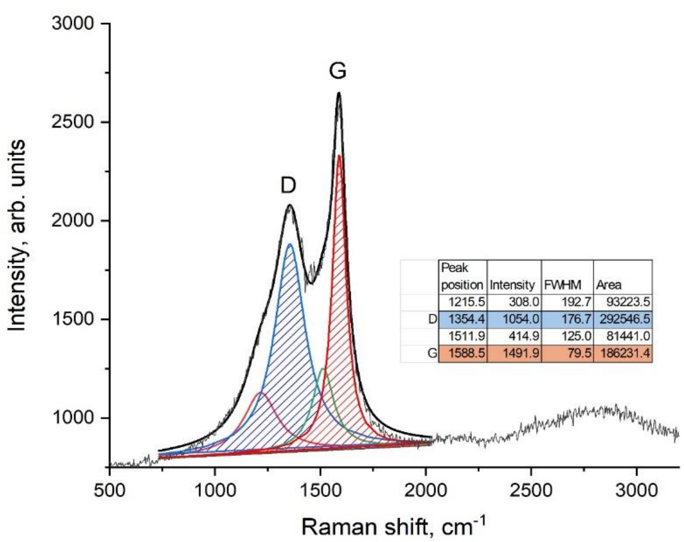
Сурет 35 – Күріш қауызы:мұнайшламы:лигносульфонаттың оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің раман спектрі

35-суреттен түйіршіктелген белсендірілген көмірдің реттелген көміртекті қабаттарға сәйкес спектр 1589 см$^{-1}$ және 1344 см$^{-1}$ шыңдары G және 2D көрсетеді. Графиттелу дәрежесі G_f = 21,4 %.



Сурет 36 – Күріш қауызы:мұнайшламы:ұнның оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің раман спектрі

36-суреттен түйіршіктелген белсендірілген көмірдің реттелген көміртекті қабаттарға сәйкес спектр 1597 см$^{-1}$ және 1350 см$^{-1}$ шыңдарда G және 2D көрінеді. Графиттелу дәрежесі G_f = 25,4 %.



Сурет 37 – Күріш қауызы:мұнайшламы:поливинилацетаттың оңтайлы жағдайында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің раман спектрі

37-суреттен түйіршіктелген белсендірілген көмірдің реттелген көміртекті қабаттарға сәйкес спектр 1588 $см^{-1}$ және 1354 $см^{-1}$ шыңдары G және 2D көрсетеді. Графиттелу дәрежесі G_f = 28,5 %.

Аморфты көміртегі сигналы ~1350 $см^{-1}$ және ~1600 $см^{-1}$ аймағына тән кең D және G шыңдары көрсетеді. G шыңының төмен жиілікті аймаққа ауысуы үлгінің графиттену дәрежесінің жоғарылауын көрсетеді. Шыңдардың ені бойынша (FWHM) құрылымның реттілік дәрежесін бағалауға болады, сәйкесінше тар өрістер кристалдылықтың жоғары дәрежесіндегі материалдарға тән. Ең жоғары графиттелу дәрежесін оңтайлы жағдайда алынған белсендірілген көмір күріш қауызы:мұнай шламы: крахмалдың 9:1:2 қатынасы көрсетті.

3.10 Адсорбенттің сорбциялық қасиеттерін зерттеу

Сорбенттің адсорбциялық қабілеті (q_{eql}) сорбент массасының бірлігіне адсорбцияланған Me^{n+} мөлшері арқылы көрсетілуі мүмкін, яғни сіңіру (мг/г) келесідей берілген:

$$q_{eql} = \frac{(C_{init} - C_{eql})}{m} \tag{26}$$

мұндағы C_{init} - бастапқы концентрация. C_{eql} – ерітіндідегі Me^{n+} тепе- теңдік концентрациясы (мг/л) және m – сорбент дозасы (г/л).

Бастапқы санға қатысты қашықтағы Me^{n+} пайыздық үлесімен белгіленген жүйенің адсорбциясының тиімділігі (Rem %), яғни Rem %-бен анықталады

$$Rem\,\% = \frac{(C_{init} - C_{eql})}{C_{init}} \times 100 \tag{27}$$

Адсорбцияның эксперименттік деректерін таңдау бірнеше белгілі изотермиялық модельдермен жүзеге асырылады.

Талдау үшін қолданылатын изотермиялық адсорбциялық модельдер.

Изотерма Ленгмюр. Модель монолитті жабынды және бет пен адсорбат арасындағы тұрақты байланыс энергиясын қамтиды:

$$q_{eql} = q_{\max} \frac{K_L C_{eql}}{1 + K_L C_{eql}} \tag{28}$$

мұндағы q_{max} – ең жоғары адсорбциялық қабілет (моноқабаттық жабын), яғни адсорбентке (г) адсорбаттың ммолі; K_L – егер адсорбция энтальпиясы жабынға тәуелді болмаса, Ленгмюр изотермасының тұрақтысы.

Ленгмюр изотерма моделінің негізгі параметрлерін есептеу үшін сызықтық форма қажет. Ленгмюр моделінің сызылуы ($1/q_{eqlvs}$ $1/C_{eql}$ теңдеуі) $1/q_{max}$ ұстап тұратын түзу сызық береді деп болжанады:

$$\frac{1}{q_{eql}} = \frac{1}{K_L q_{\max}} \frac{1}{C_{eql}} + \frac{1}{q_{\max}} \tag{29}$$

Фрейндлих Изотермасы:

Гетерогенді жер үсті энергиясының нақты жағдайы үшін, оның беткі қабатына байланысты энергия мүшесі (KF) өзгереді. Фрейндлих моделі қолданылады:

$$q_{eql} = K_F \times C_{eql}^{1/n_F} \tag{30}$$

мұндағы K_F – Фрейндлих теңдеуінің тепе-теңдік константасы. 1/nf адсорбциялық қабілетімен байланысты адсорбция тиімділігімен байланысты адсорбент-адсорбаттық өзара әрекеттесудің беріктігімен байланысты параметр болып табылады.

Сол сияқты, негізгі параметрлерді есептеу үшін Ленгмюр моделі үшін Фрейндлих изотермасының сызықтық формасы қолданылады.

Алайда, адсорбция деректерінің бір бөлігі ғана кейіннен нақты адсорбциялық өтінімде пайдалану үшін корреляцияланса, басқа адсорбаттарға немесе айтарлықтай өзгеше температуралық диапазонға экстраполяция қажет болмаса, адсорбциялық тепе-теңдіктердің жалпы, бірақ дәлірек көрінісін алу орынды болады. Ол үшін Сипс пен Тоттың изотермиялық модельдері қолданылады.

Адсорбция моделі ретінде біз адсорбциялық тепе-теңдік параметрлерін дәлірек көрсету үшін Сипс изотермасының сызықты емес моделін (Фрейндлих-Ленгмюр) қолдандық:

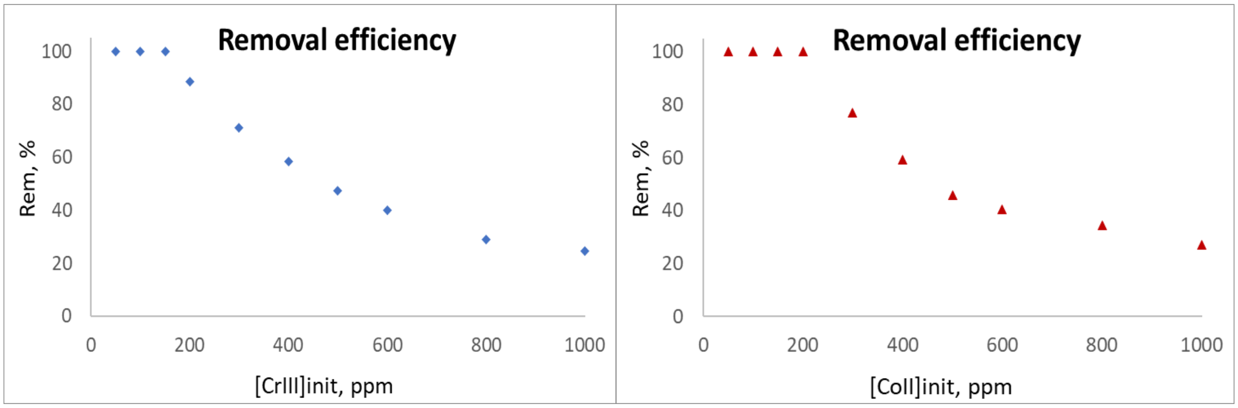
$$q_{eql} = \frac{q_s (K_s C_{eql})^{1/n}}{1 + (K_s C_{eql})^{1/n}} \tag{31}$$

мұндағы q_s – адсорбенттің адсорбциялық қабілеті. K_s – тепе-теңдік константасы. Ал N – гетерогенділік. N параметрі адсорбат пен адсорбенттің өзара әрекеттесуін сипаттайды және оның мәні жүйенің гетерогенділігімен артады. Айта кету керек, n=1 кезінде (3) теңдеу Ленгмюр типіндегі теңдеуге айналады. Сонымен қатар, 0-ге жақындаған C_{eql} немесе Ks үшін бұл изотерма Фрейндлихтің әйгілі изотермасына түседі.

Тоттың изотермасы – бұл Ленгмюрдің дәстүрлі изотермалық модельдеуімен салыстырғанда жақсартылған сәйкестікті қамтамасыз ету үшін жасалған эмпирикалық модель. Бұл көбінесе гетерогенді жүйелерді сипаттау үшін пайдалы. Тоттың изотермалық моделі шексіз өсіру кезінде Генри аймағына жақындады:

$$q_{eql} = q_{\max} \frac{K_T C_{eql}}{\left[1 + (K_T C_{eql})^{n_T}\right]^{1/n_T}} \tag{32}$$

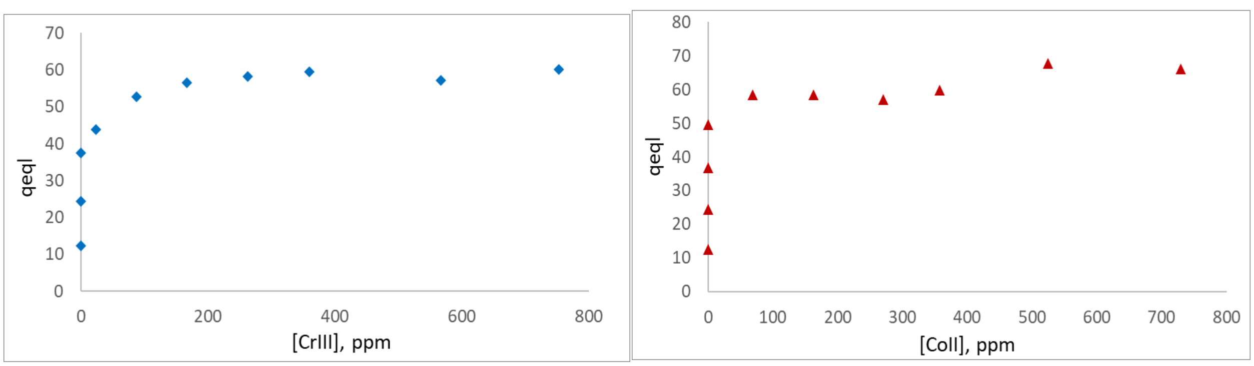
Өндірілген белсендірілген көмірдегі Me^{n+} адсорбциялық өлшеулер адсорбция процесінің тепе-теңдік жағдайларын анықтауға бағытталған адсорбенттің тіркелген жүктемесі (4 г/л) кезінде орындалды (38-39-суреттер).



Сурет 38 – 1 аптадан кейін адсорбенттің тіркелген жүктемесі (~4 г/л) кезінде алынған адсорбенттегі Cr^{3+} (сол жақта) және Co^{2+} (оң жақта) адсорбция тиімділігі (Rem %)

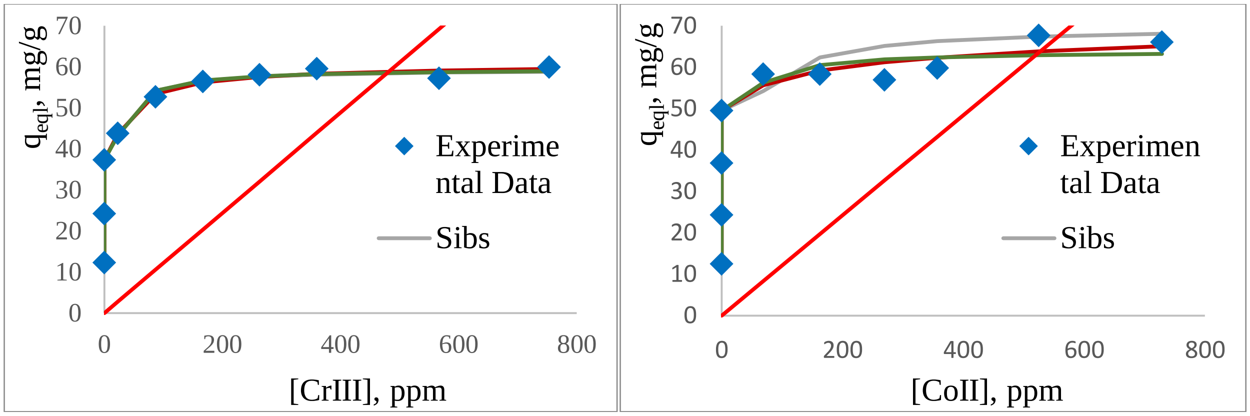
Көріп отырғаныңыздай (сурет 38), адсорбция тиімділігі (Rem %) теорияға сәйкес келетін белсендірілген көмірдің тұрақты жүктемесі кезінде концентрацияның жоғарылауымен төмендейді.

39-суретте көрсетілген эксперименттік изотермалар I типті адсорбция изотермасы болып табылады. Сонымен қатар, барлық жүйелер 7 күн адсорбциядан кейін тепе-теңдікке төтеп берді.



Сурет 39 – Cr^{3+} және Co^{2+} Адсорбциясының эксперименттік изотермалары 1 апта теңдестіруден кейін адсорбенттің тіркелген жүктемесі (~4 г/л) кезінде алынған белсендірілген көмір

Адсорбция изотермалары Ленгмюр, Фрейндлих, Сипс және Тоттың изотермалық модельдерін қолдана отырып. Тәжірибелік мәліметтерді сәйкестендіру арқылы талданды. Квадраттардың қалдық қосындысының алгоритмі AMPL бағдарламалау тілін қолдана отырып, эксперименттік изотерманы сызықты емес тәсілмен сәйкестендіру үшін қолданылды. Бұл әдіс деректер жиынтығын түрлендірмейді, сондықтан бастапқы қателерді бөлуде бұрмаланулар пайда болмайды. Фитинг нәтижелері 40-суретте және 23-кестеде көрсетілген.



Сурет 40 – 1 апта теңестіруден кейін адсорбентті (~ 4 г/л) тіркелген жүктеу кезінде белсендірілген көмірдегі эксперименттік адсорбция изотермаларының графигі, тұтас сызықтар әртүрлі изотермиялық модельдермен фитингтерге сәйкес келеді

Фрейндлих моделінен көрініп тұрғандай, модель зерттелетін концентрация диапазонындағы күрделі сипаттамаға байланысты адсорбцияның қисық сызықтарын нашар сипаттады.Алайда, екі параметрлі сызықты/сызықты емес Ленгмюр және үш параметрлі изотерма модельдері эксперименттік нәтижелерге сәйкес келеді. Ленгмюр және гипс модельдерінің сызықты емес формасы арқылы алынған максималды адсорбциялық қабілеттер барлық металдар үшін бірдей, ал тот моделі алған мәндер осы мәндерден ерекшеленеді (кесте 23).

Кесте 23 – Белсендірілген көмірде Me^{n+} адсорбциясына арналған екі және үш параметрлі модельдердің изотермасының константасы

Модель изотермы	Константа	Cr^{3+}	Co^{2+}
Ленгмюр	q_s(мг/г)	59,7	64,1
	b (L/г)	0,12	0,1
	ΔG (кДж/моль)	-5,4	-5,7
Сипс	q_s (мг/г)	59,5	70
	K_s (L/г)	0,12	0,05
	n_s	1	1
	ΔG (кДж/моль)	-5,4	-7,5
Тот	q_s (мг/г)	61,2	66,8
	K_T (L/г)	0,24	0,26
	n_T	0,74	0,74
Фрейндлих	K_F(L/г)	0,12	0,12
	n_F	1	1

Осылайша, келесі талқылау үшін Ленгмюр және Сипс модельдері арқылы алынған сипаттама нәтижелері таңдалды. Сонымен қатар, Сипс моделіндегі n-нің есептелген параметрі 1-ге тең екенін атап өткен жөн, сондықтан гипсті қарапайым Ленгмюр теңдеуіне айналдырылды. Тепе-теңдік константалары болып табылатын b және K_s параметрлері барлық металдар үшін модельдер арасында аздап өзгереді (кесте 23).

Зерттелген жүйелердің тепе-теңдігін тереңірек түсіну үшін изотерма Me^{n+} адсорбциясы үшін Гиббс бос энергиясы таңдалды. Осы мақсатта есептеулерде Ленгмюр және Сипс әдісімен алынған тепе-теңдік константалары (K_s жолағы) қолданылды. Стандартты Гиббс бос энергиясының ΔG өзгеруі Вант-Гофф теңдеуі бойынша есептелді:

$$\Delta G = -RT\ln(K) \tag{33}$$

мұндағы K – тепе – теңдік тұрақтысы, T- Кельвиндегі температура, ал R - газ тұрақтысы (8.314 Дж/моль·K).

Көріп отырғаныңыздай (кесте 23) барлық ΔG мәндері теріс, бұл табиғатта өздігінен адсорбцияны көрсетеді. Сондай-ақ, есептелген q_s мәндеріне сәйкес келетін ΔG мәндерінің шамалы өзгеруі байқалды (-5.7-ден -7.5 кДж/мольге дейін және Co^{2+} үшін Sips), ал Cr^{3+} үшін екі модель де ΔG -5.4 кДж/мольді көрсетті), сондықтан энергияның ең кіші мәні q_s-тің ең жоғары мәніне сәйкес келеді.

Сондай-ақ, адсорбциялық тепе-теңдіктің басталуы үшін 7 күн жеткілікті деп қорытынды жасауға болады (кесте 24).

Кесте 24 – Алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің адсорбциялық қасиеттерін зерттеу

	Cu^{2+}/10ppm	Cu^{2+}/100 ppm	Cu^{2+}/200 ppm	Mn^{2+}/100 ppm	Mn^{2+}/200 ppm	SO_4^{2-}/100 ppm	SO_4^{2-}/200 ppm	NO_3^-/100 ppm	NO_3^-/200 ppm
Дейінгі	4,398	7,117	7,460	0,191	0,267	87,84	162,7	21,8	7,460
Кейінгі	4,013	5,065	5,389	0,006	0,028	68,22	139,533	10,766	5,389

3.11 Адсорбенттерді әртүрлі ағынды суларды тазалауда қолдану

Алынған адсорбенттерді Қызылорда қаласының кәріз ағынды суын және коллекторлы суды тазарту үшін пайдаланылды. Зерттеу үшін ең оңтайлы құрам қатынасында алынған ұнтақталған және түйіршіктелген белсендірілген көмірлер пайдаланылды. Кәріз суының сынамалары биологиялық тазарту станциясында тазартудың барлық кезеңінен кейін алынды (өрескел бөлшектерден сүзу, био тазарту). Қызылорда қаласының биологиялық тазарту станциясының фотосуреттері 41-суретте көрсетілген.

Сурет 41 – Қызылорда қаласының биологиялық тазарту станциясы

Оңтайлы жағдайларда алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірдің адсорбциялық қасиеттерін зерттеу бойынша зерттеулер жүргізу үшін күріш алқаптарының коллектор суы және кәріз сулары таңдалды. Тек Қазақстан Республикасында жыл сайын тыңайтқыштар мен пестицидтер қалдықтарымен ластанған 1.5-2 млрд м^3 коллекторлық су түзіледі. Осыған байланысты бұл су объект ретінде таңдалды. Тазарту үшін бөлгіш құйғыға массасы 1 г белсендірілген көмірмен салынды және ол арқылы коллекторлық су өткізіліп, заманауи физика-химиялық талдау әдістерімен тазарту дәрежесі зерттелді.

Түйіршіктелген белсендірілген көмірмен коллектор және кәріз суларын тазарту процесінде күріш қауызы:мұнай шламы:желатин 9:1:2 оңтайлы массалық қатынасында нитраттар үлесінің артуы байқалды. Күріш қауызы:мұнай шламы:крахмал 9:1:2 массалық қатынасында алынған түйіршіктелген белсендірілген көмірді қолданған кезде қатынасында мұндай ауытқулар байқалмады.

Кесте 25 – Түйіршіктелген белсендірілген көмірмен тазартылғанға дейінгі және кейінгі кәріз суының физика-химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштердің атауы	Нақты мәндер		
	Суды тазартуға дейінгі мәндер	1л суды 1г белсендірілген көмірді тазарту	1л суды 10г белсендірілген көмір тазарту
1	2	3	4
Түсі, дәрежесі, артық емес	450	417	383
Сутектік көрсеткіш (pH)	9	8	7

25 – кестенің жалғасы

1	2	3	4
Жалпы кермектілік, Ж мг-экв/дм^3	2	2	2
Сілтілік, ммоль/дм^3	55	47	44
Аммоний (азот бойынша), мг/дм^3	27	20	17
Кальций, мг/дм^3	20	20	20
Магний, мг/дм^3	12	12	12
Жалпы темір, мг/дм^3	1,2	1	0,2
Мыс, мг/дм^3	0,75	0,74	0,3
Алюминий, мг/дм^3	5,7	5	1,6
Сульфаттар, мг/дм^3	0,12	0,017	-
Хлоридтер, мг/дм^3	315	105	75
Нитраттар, мг/дм^3	0,168	0,133	0,103
Нитриттер, мг/дм^3	0,173	0,136	0,041
Карбонаттар, мг/дм^3	780	300	180
Гидрокарбонаттар, мг/дм^3	2013	1830	10,37
Полифосфаттар, мг/дм^3	0,63	0,61	0,27
Ортофосфаттар, мг/дм^3	2,9	2,46	1,4
Марганец, мг/дм^3	0,030	0,022	0,017
Жалпы минералдану (құрғақ қалдық), мг/дм^3	1,95	1,2	1,16

Кестеден тазалаудан кейін құрғақ қалдық сияқты физикалық көрсеткіштерінің, Al^{3+}, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cu^{2+}, Fe^{3+}, CI^-, CO_3^{2-} иондары сияқты химиялық көрсеткіштердің төмендегенін көруге болады. Басқа көрсеткіштер бойынша аса жоғары өзгерістер байқалмайды.

Кесте 26 – Түйіршіктелген белсендірілген көмірмен тазартылғанға дейінгі және кейінгі коллектор суының физика-химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіш атауы	Шектік нормасының зерттеу әдістері	Шектік нормасы бойынша норма	Тазалауға дейінгі нақты мәндері	Тазалаудан кейінгі нақты мәндер
1	2	3	4	5
Түсі артық емес	МЕМСТ 3351	20	45	20
Сутектік көрсеткіш (рН)	Өлшенеді рН - метрмен	7,2	7,73	7
Жалпы кермектілік, Ж мг-экв/дм^3	МЕМСТ 4151	7,0	12,5	5
Сілтілік, ммоль/дм^3	Сан ЕмН 2.1.4.1175-02	0,5-6,5	18,2	16,8

26 - кестенің жалғасы

1	2	3	4	5
Қалдық бос хлор мг/дм^3	МЕМСТ 4192	18-20	0,221	0,0257
Кальций, мг/дм^3	Сан ЕмН 2.1.4.1116-02	60	100	50
Магний, мг/дм^3	Сан ЕмН 2.1.4.1116-02	25	102	54
Жалпы темір, мг/дм^3	МЕМСТ 4011	1-2	4,44	1,462
Мыс, мг/дм^3	МЕМСТ 4388	0,01-0,03	2,561	1,441
Алюминий, мг/дм^3	МЕМСТ 18165	0,5	20,8	2,74
Сульфаттар, мг/дм^3	МЕМСТ 4389	80-100	-	-
Хлоридтер, мг/дм^3	МЕМСТ 4245	40-60	49	38,5
Нитраттар, мг/дм^3	МЕМСТ 18826	45,0	0,125	0,075
Карбонаттар, мг/дм^3	МЕМСТ 26449.1	100	36	36
Гидрокарбонаттар, мг/дм^3	МЕМСТ 26449.1	300	212,29	36,6
Құрғақ қалдық, мг/дм^3			2,265	2,18

Кестеден тазалаудан кейін құрғақ қалдық сияқты физикалық көрсеткіштер жақсарғанын, яғни кальций, магний, алюминий, мыс, жалпы темір, хлорид иондары сияқты химиялық көрсеткіштердің төмендегенін көруге болады. Басқа көрсеткіштер бойынша аса жоғары өзгерістер байқалмайды.

Сурет 42 – Түйіршіктелген белсендірілген көмірмен тазартылғанға дейінгі және кейінгі кәріз суы

Сурет 43 - Түйіршіктелген белсендірілген көмірмен тазартылғанға дейінгі және кейінгі коллектор суы

ҚОРЫТЫНДЫ

Жүргізілген зерттеулердің нәтижелері бойынша келесідей қорытындылар жасалды:

1. Алғаш рет күріш сабаны және қауызынан биочар (көмір тыңайтқышы) алынды. Биочардың физика-химиялық қасиеттері зерттелді;

2. Күріш сабаны және қауызынан жаңа көміртекті сорбенттерін алудың термолизі жүргізілді. Күріш сабаны мен қауызынан алынған жаңа көміртекті сорбенттердің физика-химиялық сипаттамалары ауылшаруашылығы қалдықтарынан алынған кеуекті көміртекті сорбенттердің сапасы жағынан кем түспейтіні дәлелденді;

3. Күріш қауызы мен сабанын және мұнай шламының со-термолизі жүргізілді. Жүргізілген зерттеулердің нәтижелері бойынша күріш сабаны мен мұнай шламының 9:1 қатынасында со-термолизбен алынған жаңа көміртекті сорбент белсендірілген көмірге ұсынылатын тиімді сорбциялық және өзге де көрсеткіштерге сәйкес келетіні дәлелденді.

4. Алғаш рет түйіршіктелген белсендірілген көмір өндіру үшін күріш қауызы:мұнай шламы:крахмалға байланыстырушы қосу арқылы күріш қауызы:мұнай шламы:крахмал = 9:1:2 оңтайлы массалық қатынасы анықталды. Оңтайлы жағдайда алынған адсорбенттің физика-химиялық сипаттамалары БАУ-МФ маркалы белсендірілген көмірге сәйкес келетіні дәлелденді;

5. Жаңа көміртекті сорбенттердің меншіктік беткі ауданы «Model: 3H-2000PS1» маркалы беттік кеуектілік анализаторында, элементтік құрамы JSM - 6490LA-JEOL маркалы EDS әдісімен бақылау мен талдауды жеңілдететін, рентгендік анализаторы (EDS) бар өнімділігі жоғары сканерлеуші электронды микроскопия, сканерлеуші электронды микроскопия, трансмиссиялық электронды микроскопия және Раман спектроскопия әдістерімен зерттелді;

6. Қызылорда қаласының биологиялық станциясынан алынған кәріз және күріш егістігінде түзілген коллектор-дренаж суларын ластанудан тазарту жұмыстары жаңа адсорбенттермен жүргізілді. Тазартудан кейін жалпы минералдану, Fe^{3+}, SO_4^{2+}, Ca^{2+} , Al^{3+} ,Mn^{2+} , NO_3^- иондарының химиялық көрсеткіштері шектік нормаға сәйкес келетіні дәлелденді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИТЕТТЕР ТІЗІМІ

1 Раскатов В.А., Фокин А.Д., Титова В.И. и др. Технологии обращения с отходами. – М.: Изд-во РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева, 2010. – 112 с.

2 Голубев И.Г., Шванская И.А., Коноваленко Л.Ю., Лопатников М.В. Рециклинг отходов в АПК: справочник. – М.: ФГБНУ Р 45 «Росинформагротех», 2011. – 296 с.

3 Векленко В.И. Исследование потенциальных возможностей использования сельскохозяйственных отходов в народнохозяйственном комплексе Курской области // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. – 2015. – №7. - С. 20–21.

4 Ахметова С.А. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа: учебное пособие / под ред. – М.: Химия, 2005. – 736 с.

5 Gashikovich G.K., Vasilyevna S.E., Rubenovich G.B., Valeeva A.A. The possibility of use research methods of soil organic matter for assess the biochar properties // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2015. – №6(4). – С. 194-201.

6 Влияние гуминового удобрения на структуру и микробиологическую активность чернозема https: //cyberleninka.ru/ 15.05.2020.

7 Azargohar R., Dalai A. K. Biochar as a precursor of activated carbon // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 2006. – Vol. 131, №1–3. – P. 762-773.

8 Hayes M. H. B. Biochar and biofuels for a brighter future // Nature. – 2006. – Vol. 443, №7108. – P. 144-144.

9 Karaosmanoglu F., Isigigur-Ergundenler A., Sever A. Biochar from the straw-stalk of rapeseed plant // Energy & Fuels. – 2000. - Vol. 14, №2. – P. 336-339.

10 Ozcimen D., Karaosmanoglu F. Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake // Renewable Energy. – 2004. - Vol. 29, №5. – P. 779-787.

11 Purevsuren B., Avid B., Tesche B., Davaajav Y. A biochar from casein and its properties // Journal of Materials Science. – 2003. – Vol. 38, №11. – P. 2347-2351.

12 Chan K.Y., Van Zwieten L., Meszaros I., Downie A., Joseph S. Agronomic values of green waste biochar as a soil amendment // Australian Journal of Soil Research. – 2007. – Vol. 45, №8. - P. 629-634.

13 Rondon M.A., Lehmann J., Ramirez J., Hurtado M. Biological nitrogen fixation by common beans (Phaseolus vulgaris L.) increases with bio-char additions // Biology and Fertility of Soils. – 2007. – Vol. 43, №6. – P. 699-708.

14 Woods W. I., Falcao N. P. S., Teixeira W. G. Biochar trials aim to enrich soil for smallholders // Nature. – 2000. – Vol. 6443, №7108. – P. 144-144.

15 Lee E.H, Park R., Kim H., Park S.H., Jung S.C., Jeon J.K., Kim S.C., Park Y.K. Production and utilization of biochar: A review // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2016. – Vol. 40. - P. 1-15.

16 Demirbas A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis agricultura // Journal of Analytical and Applied Pyrolisis. – 2004. – Vol. 72. - P. 243-248.

17 Inguanzo M., Dominguez A., Menendez J.A., Blanco C.G., Pis J.J., Ana J. On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions // Journal of Analytical and Applied Pyrolisis. – 2001. – Vol. 63. - P. 209.

18 Хутская Н.Г., Пальченок Г.И. Энергосберегающие технологии термохимической конверсии биомассы и лигнокарбонатных отходов: учебно-методическое пособие по дисциплине «Топливо и его использование». - Минск: Адукацыя і выхаванне, 2015. – 61 с.

19 Kołodyńska D Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal // Chem Eng J. – 2012. – №197. – P. 295-305.

20 Masiello C.A. Biochar effects on soil hydrology. Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation / 2nd edition Edited by J. Lehmann, S. Joseph. – Routledge, 2015 – P. 543-563.

21 Zhang, A. Effects of biochar amendment on soil quality, crop yield and greenhouse gas emission in a Chinese rice paddy: a field study of 2 consecutive rice growing cycles // Field and Crop Research. – 2012. – №127. – P. 153-160.

22 Sun L.Y., Deng J.Y., Fan C.H., Li J., Liu Y.L. Combined effects of nitrogen fertilizer and biochar on greenhouse gas emissions and net ecosystem economic budget from a coastal saline rice field in southeastern China // Environmental Science and Pollution Research. - 2020. – Vol. 27, №14. – P. 17013-17022.

23 Aamer M., Shaaban M., Hassan M.U., Ying L., Tang H.Y., Ma Q.Y., Munir H., Rasheed A., Li X.M., Ping L., Huang G.Q. N2O Emissions Mitigation in Acidic Soil Following Biochar Application Under Different Moisture Regimes // Journal of Soil Science and Plant Nutrition https://doi.org/10.1007/s42729-020-00311-0 14.05.2023.

24 Singh S.V., Chaturvedi S., Dhyani V.C., Kasivelu G. Pyrolysis temperature influences the characteristics of rice straw and husk biochar and sorption/desorption behaviour of their biourea composite // Bioresource Technology. - 2020. – Vol. 314. – P. 123674.

25 Xu X.T., He C., Yuan X., Zhang Q., Wang S.L., Wang B.H., Guo X.M., Zhang L. Rice straw biochar mitigated more N2O emissions from fertilized paddy soil with higher water content than that derived from ex situ biowaste // Environmental Pollution. - 2020. – Vol. 263. – P. 114477.

26 Mukome F.N.D., Buelow M.C., Shang J.T., Peng J., Rodriguez M., Mackay D. M., Pignatello J.J., Sihota N., Hoelen T.P., Parikh S.J. Biochar amendment as a remediation strategy for surface soils impacted by crude oil // Environmental Pollution. - 2020. – Vol. 265. - P. 115006.

27 Montayev S.A., Zharylgapov S.M., Bisenov K.A., Shakeshev B.T., Almagambetova M.Z. Investigating Oil Sludges and Their Application as Energy

Efficient and Modifying Component in Ceramic Pastes // Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences. – 2016. – Vol. 7, №3. - P. 2407-2415.

28 Lu H.F., Bian R.J., Xia X., Cheng K., Liu X.Y., Liu Y.L., Wang P., Li Z.C., Zheng J.F., Zhang X.H., Li L.Q., Joseph S., Drosos M., Pan G.X. Legacy of soil health improvement with carbon increase following one time amendment of biochar in a paddy soil - A rice farm trial // Geoderma. - 2020. – Vol. 376. – P. 114567.

29 Usowicz B., Lipiec J., Lukowski M., Bis Z., Usowicz J., Latawiec A.E. Impact of biochar addition on soil thermal properties: Modelling approach // Geoderma. - 2020. – Vol. 376. - P. 114574.

30 Bashir S., Hussain Q., Zhu J., Fu Q.L., Houben D., Hu H.Q. Efficiency of KOH-modified rice straw-derived biochar for reducing cadmium mobility, bioaccessibility and bioavailability risk index in red soil // Pedosphere. - 2020. – Vol. 30, №6. - P. 874-882.

31 Li Q.L., Wang M., Fu Q., Li T.X., Liu D., Hou R.J., Li H., Cui S., Ji Y. Short-term influence of biochar on soil temperature, liquid moisture content and soybean growth in a seasonal frozen soil area // Journal of Environmental Management. - 2020. – Vol. 266. - P. 110609.

32 Ran C., Gulaqa A., Zhu J., Wang X. W., Zhang S.Q., Geng Y.Q., Guo L.Y., Jin F., Shao X.W. Benefits of Biochar for Improving Ion Contents, Cell Membrane Permeability, Leaf Water Status and Yield of Rice Under Saline-Sodic Paddy Field Condition // Journal of Plant Growth Regulation. - 2020. – Vol. 39, №1. – P. 370-377.

33 Seleiman M.F., Alotaibi M.A., Alhammad B.A., Alharbi B.M., Refay Y., Badawy S.A. Effects of ZnO Nanoparticles and Biochar of Rice Straw and Cow Manure on Characteristics of Contaminated Soil and Sunflower Productivity, Oil Quality, and Heavy Metals Uptake // Agronomy-Basel. - 2020. – Vol. 10, №6. - P. 790.

34 Wang D.Y., Felice M.L., Scow K.M. Impacts and interactions of bio char and bio solids on agricultural soil microbial communities during dry and wet-dry cycles // Applied Soil Ecology. – 2020. - Vol. 152. – P. 103570.

35 Meng J., Tao M., Wang L., Liu X., Xu J. Changes in heavy metal bioavailability and speciation from a Pb-Zn mining soil amended with biochars from co-pyrolysis of rice straw and swine manure // Sci. Total Environ. - 2018. - Vol. 633. - P. 300-307.

36 Xu D., Cao J., Li Y., Howard A., Yu K. Effect of pyrolysis temperature on characteristics of biochars derived from different feedstocks: a case study on ammonium adsorption capacity // Waste Manag. - 2019. - Vol. 87. - P. 652 - 660.

37 Yuan P., Wang J., Pan Y., Shen B., Wu C. Review of biochar for the management of contaminated soil: preparation, application and prospect // Sci. Total Environ. - 2019. -Vol. 659. - P. 473-490.

38 Tripathi M., Sahu J.N., Ganesan P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis (a review) // Renew. Sustain. Energy Rev. - 2016. - Vol. 55. - P. 467-481.

39 Luo M., Curtis C. W. Thermal and catalytic co-processing of Illinois No. 6. coal with model and commingled waste plastics // Fuel Processing Technology. - 1996. – Vol. 49, №1-3. - P. 91-117.

40 Masebinu S.O., Akinlabi E.T., Muzenda E., Aboyade A.O., A review of biochar properties and their roles in mitigating challenges with anaerobic digestion // Renew. Sustain. Energy Rev. - 2019. - Vol. 103. - P. 291 - 307.

41 Zhang Z., Zhu Z., Shen B., Liu L., Insights into biochar and hydrochar production and applications: (a review) // Energy. - 2019. - Vol. 171. - P. 581-598.

42 Yang X., Ng W., Wong B.S.E., Baeg G.H., Wang C.-H., Ok Y.S. Characterization and Eco toxicological investigation of bio char produced via slow pyrolysis: effect of feedstock composition and pyrolysis conditions // J. Hazard Mater. - 2019. - Vol. 365. - P.178-185.

43 Gao Y., Jiang Z., Li J., Xie W., Jiang Q., Bi M., Zhang Y. A comparison of the characteristics and atrazine adsorption capacity of co-pyrolysed and mixed biochars generated from corn straw and sawdust // Environ. Res. - 2019. - Vol. 172. - P. 561-568.

44 Meng J., Liang S., Tao M., Liu X., Brookes P.C., Xu J. Chemical speciation and risk assessment of Cu and Zn in biochars derived from co-pyrolysis of pig manure with rice straw // Chemosphere. - 2018. - Vol. 200. - P. 344-350.

45 Hassan H., Lim J.K., Hameed B.H. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil // Bioresour. Technol. - 2016. - Vol. 221. - P. 645-655.

46 Fan S., Li H., Wang Y., Wang Z., Tang J., Tang J., Li X., Cadmium removal from aqueous solution by biochar obtained by co-pyrolysis of sewage sludge with tea waste // Res. Chem. Intermed. - 2018. - Vol. 44. - P. 135-154.

47 Sewu D.D., Boakye P., Jung H., Woo S.H. Synergistic dye adsorption by biochar from co-pyrolysis of spent mushroom substrate and Saccharina japonica // Bioresour. Technol. - 2017. - Vol. 244. - P. 1142-1149.

48 Gao R., Fu Q., Hu H., Wang Q., Liu Y., Zhu J. Highly-effective removal of Pb by co-pyrolysis biochar derived from rape straw and orthophosphate // J. Hazard Mater. - 2019. - Vol. 371. - P. 191-197.

49 Siyal A.A., Shamsuddin M.R., Khan M.I., Rabat N.E., Zulfiqar M., Man Z., Siame J., Azizli K.A. A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes // J. Environ. Manag. - 2018. - Vol. 224. - P. 327-339.

50 Chen S., Qin C., Wang T., Chen F., Li X., Hou H., Zhou M. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism // J. Mol. Liq. - 2019. - Vol. 285. - P. 62-74.

51 Abnisa F., Wan Daud W.M.A. A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil // Energy Convers. Manag. - 2014. - Vol. 87 - P. 71-85.

52 Zhang Z., Zhu Z., Shen B., Liu L. Insights into biochar and hydrochar production and applications: (a review) // Energy. - 2019. - Vol. 171. - P. 581-598.

53 Uzoejinwa B.B., He X., Wang S., Abomohra A.E., Hu Y., Wang Q. Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermo chemical conversion tech- nology for high-grade biofuel production: recent progress and future directions elsewhere worldwide // Energy Convers. Manag. - 2018. - Vol. 163. - P. 468-492.

54 Yu K.L., Lau B.F., Show P.L., Ong H.C., Ling T.C., Chen W.H., Ng E.P., Chang J.S. Recent developments on algal biochar production and characterization // Bioresour. Technol. - 2017. - Vol. 246. - P. 2-11.

55 Kambo H.S., Dutta A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications // Renew. Sustain. Energy Rev. - 2015. - Vol. 45. - P. 359-378.

56 Luz, F.C., Cordiner, S., Manni, A., Mulone, V., Rocco, V., Biochar characteristics and early applications in anaerobic digestion-a review // J. Environ. Chem. Eng. - 2018. - Vol. 6. - P. 2892-2909.

57 Qian K., Kumar A., Zhang H., Bellmer D., Huhnke R. Recent advances in utilization of biochar // Renew. Sustain. Energy Rev. - 2015. - Vol. 42. - P. 1055-1064.

58 Nikkhah K., Bakhshi N.N., MacDonald D.G. Co-pyrolysis of various biomass materials and coals in a quartz semi-batch reactor // In: Klass D.L., Editor, Energy from biomass and waste XVI, Institute of Gas Technology. – Chicago, 1993. - P. 857–902.

59 Gao R., Fu Q., Hu H., Wang Q., Liu Y., Zhu J. Highly-effective removal of Pb by co-pyrolysis biochar derived from rape straw and orthophosphate // J. Hazard Mater. - 2019. - Vol. 371. - P. 191-197.

60 Zhang X., Gao B., Creamer A.E., Cao C., Li Y. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: (a review) // J. Hazard Mater. - 2017. - Vol. 338. - P. 102-123.

61 Kathrin Weber, Peter Quicker Properties of biochar // Fuel. - 2018. - Vol. 217. - P. 240-261.

62 Cha J.S., Park S.H., Jung S.-C., Ryu C., Jeon J.-K., Shin M.-C., Park Y.-K. Production and utilization of biochar: (a review) // J. Ind. Eng. Chem. - 2016. - Vol. 40. - P. 1-15.

63 Chen W., Chen M., Zhou X. Characterization of biochar obtained by co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene // Bio Resources. - 2015. - Vol. 10. - P. 8253-8267.

64 Jafri N., Wong W.Y., Doshi V., Yoon L.W., Cheah K.H. A review on production and characterization of biochars for application in direct carbon fuel cells // Process Saf. Environ. - 2018. – Vol. 118. - P. 152-166.

65 Yaashikaa P.R., Senthil Kumara P., Varjanic S.J., Saravanand A. Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants // Bioresour. Technol. - 2019. - Vol. 292. - P. 22030.

66 Li S., Harris S., Anandhi A., Chen G. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: a review and data syntheses // J. Clean. Prod. - 2019. - Vol. 215. - P. 890-902.

67 Li D.C., Jiang H. The thermochemical conversion of non-lignocellulosic biomass to form biochar: a review on characterizations and mechanism elucidation // Bioresour. Technol. - 2017. - Vol. 246. - P. 57-68.

68 Hawelek L., Brodka A., Dore J.C., Honkimäki V., Burian A. Fullerene-like structure of activated carbons // Diamond and Related Materials. - 2008. - Vol. 17, №7-10. - P.1633-1638.

69 Oliveira F.R., Patel A.K., Jaisi D.P., Adhikari S., Lu H., Khanal S.K. Environmental application of biochar: current status and perspectives // Bioresour. Technol. - 2017. - Vol. 246. - P. 110-122.

70 Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: Серия «Синергетика: от прошлого к будущему», 2006. - 589 с.

71 Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия; Ленинградское отделение, 1984. – 215 с.

72 Елецкий П.М. Синтез и исследование углерод-кремнеземных нанокомпозитов, мезо- и микропористых углеродных материалов из высокозольной биомассы: дис. … канд. хим. наук: 02.00.15. – Новосибирск, 2009. – 115 с.

73 Lowe A. Zum reaktionsmechanismus der vergasung von kohlenstoff mit kohlendioxid–I // Carbon. – 1974. – №12. – P. 335 – 348.

74 Aworn A., Amphol A., Paitip T., Woranan N. Preparation of CO2 activated carbon from corncob for monoethylene glycol adsorption // Colloids and Surfaces A: Physicochem and Eng. Asp. – 2009. – Vol. 333, №1–3. – P. 19–25.

75 Chang Ch.F. Effects of Burn-off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO2 and Steam // Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. – Vol. 232, №1. – P. 45–49.

76 Boonamnuayvitaya V., Srisuda S.U., Tanthapanichakoon W. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde // Separation and Purification Technology. - 2005. - Vol. 42, №2. – P. 159 - 168.

77 Nabais, J.V., Carrott P., Ribeiro C.M.M., Luz V., Ortiz A.L. Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp // Bioresource Tech. - 2008. - Vol. 99, №15. - P. 7224 - 7231.

78 Joao M.V.N., Pedro N., Peter C., Carrott M.M.L.R., Macías-García A., Díaz-Díez M.A. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO2 and steam activation // Fuel Processing Technology. - 2008. - Vol. 89, №3. - P. 262 – 268.

79 Román Suero S., González F., Gonzalez-Garcia C.M. Control of pore development during CO2 and steam activation of olive stones // Fuel Processing Technology. - 2008. - Vol. 89, №3. - P. 715-720.

80 Toles C.A., Marshall W.E., Wartelle L.H., McAloon Toles A. Steam or carbon dioxide-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production // Bioresource Technology. - 2000. - Vol. 75, №3. - P. 197 -203.

81 Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Zielinska-Blajet M. XRD evaluation of CO2 activation process of coal- and coconut shell-based carbons // Fuel. - 2000. - Vol. 79, №12. - P. 1461- 1466.

82 Manoj Kumar Reddy P., Krushnamurty K., Mahammadunnisa S.K. Dayamani A., Subrahmanyam Ch. Preparation of activated carbons from bio-waste: effect of surface functional groups on methylene blue adsorption // International Journal of Environmental Science and Technology. - 2015. - Vol. 12, №4. – P. 1363 – 1372.

83 Jon A., Gartzen L., Maider A., Javier B., Martin O. Physical activation of rice husk pyrolysis char for the production of high surface area activated carbons // Industrial and Engineering Chemistry Research. - 2015. - Vol. 54, №29. - P. 7241 – 7250.

84 Bansode R.R. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons // Bioresource Technology. - 2003. - Vol. 90, №2. - P. 175-184.

85 Carlos J.D.V. Preparation of charcoal from cherry stones // Applied Surface Science. - 2006. - Vol. 252, №17. - P. 5957-5960.

86 El-Hendawy A.N. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2001. – Vol. 180, №3. – P. 209 – 221.

87 Savova D. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas // Biomass and Bioenergy. - 2001. - Vol. 21, №2. - P. 133-142.

88 Zhang J. Removal of Cu (II) from aqueous solution using the rice husk carbons prepared by the physical activation process // Biomass and Bioenergy. - 2011. - Vol. 35, №1. - P. 464-472.

89 Suzuki R.M. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran // Bioresource Technology. - 2007. - Vol. 98, №10. - P. 1985 – 1991.

90 Amjad El-S. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - 2004. - Vol. 71, №1. - P. 151 - 164.

91 Demiral H., Demiral İ., Karabacakoğlu B., Tümsek F. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation // Chemical Engineering Research and Design. – 2010. – Vol. 89, №2. – P. 206 – 213.

92 Nabais J.M.V., Laginhas C., Carrott P. Production of activated carbons from almond shell // Fuel Processing Technology. - 2011. - Vol. 92, №2. - P. 234 - 240.

93 Özdemir M., Bolgaz T., Saka C., Şahin Ozdemir O. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalks in a two-stage process // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - 2011. - Vol. 92, №1. - P. 171 - 175.

94 Zabaniotou A., Stavropoulos G., Skoulou V.K. Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: Industrial improvement // Bioresource Technology. - 2008. - Vol. 99, №2. - P. 320-326.

95 Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. – 518 с.

96 Foo K.Y., Hameed B.H. Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K2CO3 activation // Bioresource Technology. - 2011. - Vol. 102, №20. - P. 9814-9817.

97 McKee D.W. Mechanisms of the alkali metal catalyzed gasification of carbon // Fuel. - 1983. - Vol. 62, №2. - P. 170-175.

98 Yeletsky P.M., Yakovlev V.A., Mel′gunov M.S., Parmon V.N. Synthesis of mesoporous carbons by leaching out natural silica templates of rice husk // Microporous and Mesoporous Materials. - 2009. - Vol. 121, №1-3. - P. 34 - 40.

99 Daifullah A.A.M., Girgis B.S., Gad H.M.H. A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2004. - Vol. 235, №1-3. - P. 1-10.

100 Mohamed M.M. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk // Journal of Colloid and Interface Science. - 2004. - Vol. 272, №1. - P. 28 - 34.

101 Rahman I.A., Saad B., Shaidan S., Sya Rizal E.S. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical–thermal process // Bioresource Technology. - 2005. - Vol. 96, №14. - P. 1578 - 1583.

102 Kennedy L.J., Vijaya J.J., Sekaran G. Effect of Two-Stage Process on the Preparation and Characterization of Porous Carbon Composite from Rice Husk by Phosphoric Acid Activation // Ind. Eng. Chem. Res. - 2004. - Vol. 43, №8. - P. 1832 - 1838.

103 Khalil L.B. Adsorption characteristics of activated carbon obtained from rice husks by treatment with phosphoric acid // Adsorption Science and Technology. - 1996. - Vol. 13, №5. - P. 317 -325.

104 Guo Y., Rockstraw D.A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation // Microporous and Mesoporous Materials. - 2007. - Vol. 100, №1-3. - P. 12 - 19.

105 Kalderisa D., Koutoulakisa D., Paraskevaa P., Diamadopoulosa E., Otalb E., Valleb J.O.D., Pereirab C.F. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse // Chemical Engineering Journal. - 2008. - Vol. 144, №1. - P. 42 - 50.

106 Daifullah A.A.M., Girgis B.S., Gad H.M.H. Utilization of agro-residues (rice husk) in small wastewater treatment plans // Materials Letters. - 2003. - Vol. 57, №11. - P. 1723-1731.

107 Mondal P., Majumder C.B., Mohanty B. Removal of Trivalent Arsenic (As(III)) from Contaminated Water by Calcium Chloride (CaCl2)-Impregnated Rice Husk Carbon // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2007. - Vol. 46, №8. - P. 2550 - 2557.

108 Akhtar M., Iqbal S., Kausar A., Bhanger M.I., Shaheen M.A. An economically viable method for the removal of selected divalent metal ions from aqueous solutions using activated rice husk // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. - 2010. - Vol. 75, №1. - P. 149 - 155.

109 Kalderis D., Bethanis S., Paraskeva P., Diamadopoulos E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times // Bioresource Technology. - 2008. - Vol. 99, №15. - P. 6809 - 6816.

110 Sharma Y.C., Uma A.S.K., Sinha S.N. Characterization and Adsorption Studies of Cocos nucifera L. Activated Carbon for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions // Journal of Chemical and Engineering Data. - 2010. - Vol. 55, №8. - P. 2662 - 2667.

111 Kennedy L.J., Mohan D.K. Integrated biological and catalytic oxidation of organics/inorganics in tannery wastewater by rice husk based mesoporous activated carbon–Bacillus // Carbon. - 2004. - Vol. 42, №12-13. - P. 2399 - 2407.

112 Akhtar M., Bhanger M.I., Iqbal S., Hasany S.M. Sorption potential of rice husk for the removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic investigations // Journal of Hazardous Materials. - 2006. - Vol. 128, №1. - P. 44 - 52.

113 Guo Y., Yu K., Wang Z. Effects of activation conditions on preparation of porous carbon from rice husk // Carbon. - 2003. - №41. - P. 1645 - 1648.

114 Ahmedna M., Marshall W.E., Rao R.M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties // Bioresource Technology. - 2000. - Vol. 71, №2. - P. 113-123.

115 Aygün A., Yenisoy-Karakaş S., Duman I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties // Microporous and mesoporous materials. - 2003. - Vol. 66, №2-3. - P. 189 -195.

116 Bagheri N., Abedi J. Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide // Chemical Engineering Research and Design. – 2009. - Vol. 87, №8. - P. 1059-1064.

117 Cao Q., Xie K.C., Lv Y.K., Bao W.R. Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob // Bioresource Technology. - 2006. - Vol. 97, №1. - P. 110-115.

118 Cazettaa A.L., Vargasa A.M.M., Nogamia E.M., Almeidaa V.C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption // Chemical Engineering Journal. - 2011. - Vol. 174, №1. - P. 117 - 125.

119 Adinata D., Wan D.W.M., Aroua M.K. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K2CO3 // Bioresource Technology. - 2007. -Vol. 98, №1. - P. 145-149.

120 Demiral H., Gündüzoğlu G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse // Bioresource Technology. - 2010. - Vol. 101, №6. - P. 1675-1680.

121 Yang J., Qiu K. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal // Chemical Engineering Journal. - 2010. - Vol. 165, №1. - P. 209-217.

122 Biswas B., Singh R., Kumar J., Singh R., Gupta P., Krishna B.B., Bhaskar T. Pyrolysis behavior of rice straw under carbon dioxide for production of bio-oil // Renewable energy. - 2018. - Vol. 129. - P. 686-694.

123 Wu J., Collins S.R.A., Elliston A., Wellner N., Dicks J., Roberts I.N., Waldron K.W. Release of cell wall phenolic esters during hydrothermal pretreatment of rice husk and rice straw // Biotechnology for biofuels. - 2018. - Vol. 11. – P. 19.

124 ГОСТ 6217. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003.

125 ГОСТ Р 56357-2015. Уголь активированный АГ-3. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2016.

126 Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.

127 Химический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – С. 19.

128 Arezou Niksiar, Bahram Nasernejad. Activated carbon preparation from pistachio shell pyrolysis and gasification in a spouted bed reactor // Biomass and Bioenergy. - 2017. - Vol. 106. - P. 43-50.

129 Liang Yeru, Yang Chen, Dong Hanwu, Wenqi Li, Hang Hu, Yong Xiao, Mingtao Zheng, Yingliang Liu. Facile Synthesis of Highly Porous Carbon from Rice Husk // ACS Sustainable Chem. Eng. Just Accepted Manuscript. – 2021. - №1. – P. 15-27.

130 Wenli Zhang, Nan Lin, Debo Liu, Jinhui Xu, Jinxin Sha, Jian Yin, Xiaobo Tan, Huiping Yang, Haiyan Lu, Haibo Lin. Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications // Energy. - 2017. - Vol. 128. - P. 618-625.

131 Пред. пат. 15933 РК. Способ получения карбонизированного сорбента для извлечения золота из растворов / З.А. Мансуров, Р.М. Мансурова, А.Ф. Николаева, Д.Г. Васильев; опубл. 15.07.2005, Бюл. №7.

132 Пат. 2315712 РФ. Способ получения активированного угля из отходов сельского хозяйства / Бонг Хоанг Ким, В.С. Тимофеев, О.Н. Тёмкин, И.Г. Гафаров, А.В. Тимошенко, Т.В. Артамонова, О.В. Горбачева, И.П. Кольвах, Г.М. Мишулин, Щепакин М.Б., Е.А. Кожура, Р.М. Хазиев, А.К. Ватолин; опубл. 27.01.2008.

133 Пат. 2527221 РФ. Способ получения активного угля из растительных отходов / В.М. Мухин, Н.Л. Воропаева, В.В. Карпачев, С.А. Харламов Ю.Я., Спиридонов, В.В. Гурьянов, Е.Е. Дмитрякова; опубл. 27.08.2014.

134 Hanum F., Bani O., Wirani L.I. Characterization of Activated Carbon from Rice Husk by HCl Activation and Its Application for Lead (Pb) Removal in Car Battery Wastewater // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. - 2017. - Vol. 180.- P. 12151.

135 Hanum F., Bani O., Izdiharo A.M. Characterization of Sodium Carbonate (Na_2CO_3) Treated Rice Husk Activated Carbon and Adsorption of Lead from Car Battery Waste water // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. - Vol. 180.- P. 12149.

136 Yeru Liang, Chen Yang, Hanwu Dong, Wenqi Li, Hang Hu, Yong Xiao, Mingtao Zheng, Yingliang Liu. Facile Synthesis of Highly Porous Carbon from Rice Husk // ACS Sustainable Chem. Eng. Just Accepted Manuscript. – 2021. - №1. – P. 16-24.

137 Appazov N., Bazarbayev B., Assylbekkyzy T., Diyarova B., Kanzhar S., Magauiya S., Zhapparbergenov R., Akylbekov N., Duisembekov B. Obtaining biochar from rice husk and straw // News of The National Academy of Sciences of The Republic of Kazakhstan, Series Chemistry and Technology. - 2021. – Vol. 445, №1. - P. 66-74.

138 Пат. 5759 РК. Способ получения биочара из рисовой шелухи и соломы / Н.О. Аппазов, Б.А. Дуйсембеков, Б.М. Базарбаев, Б.М. Диярова, Т. Асылбекқызы, С.Б. Мағауия, Н.И. Акылбеков, Р.У. Жаппарбергенов, А.И. Курбанбаев, Г.З. Баимбетова; опубл. 12.11.2021, Бюл. №16. – 4 с.

139 Bainazarova S.R., Diyarova B.M., Lygina O., Shuragaziyeva A.T., Tapalova A.S., Zhusupova L.A., Appazov N.O. Processing of rice wastes into activated carbon // Chemical Journal of Kazakhstan. – 2018. – Vol. 64, №4. – P. 259-263.

140 Appazov N., Diyarova B., Turmanov R., Zhapparbergenov R., Lygina O., Tapalova A., Saduakaskyzy K., Dzhiembaev B. Processing of rice husk and straw into activated carbon // Bulgarian Chemical Communications. - 2021. - Vol. 53, №3. - P. 265 – 268.

141 Аппазов Н.О., Базарбаев Б.М., Диярова Б.М., Лыгина О., Шургазиева А.Т., Акылбеков Н.И. Получение активированного угля со-термолизом рисовой соломы и нефтешлама // Химический журнал Казахстана АО Ордена трудового красного знамени «Институт химических наук» имени А.Б. Бектурова. – 2019. - Т. 68, №4. – С. 46-51.

142 Пат. 4435 РК. Способ получения активированного угля из рисовой соломы и нефтешлама / Н.О. Аппазов, Р.А. Турманов, Р.У. Жаппарбергенов, Б.М. Базарбаев, К.А. Бисенов, Қ.М. Ахметов, А.Т. Шургазиева, Ә.Б. Аққөл, Ә.М. Әлайдар, Б.М. Диярова, А.Ж. Сейтмуратов; опубл. 08.11.2019, Бюл. №45. – 3 с.

143 Аппазов Н.О., Турманов Р.А., Жаппарбергенов Р.У., Диярова Б.М., Лыгина О., Шургазиева А.Т., Акылбеков Н.И. Получение активированного угля со-термолизом рисовой шелухи и нефтешлама // Химический журнал Казахстана АО Ордена трудового красного знамени «Институт химических наук» имени А.Б. Бектурова. – 2019. - Т. 68, №4. – С. 77-83.

144 Пат. 3821 РК. Способ получения активированного угля из рисовой шелухи и нефтешлама / Н.О. Аппазов, Р.А. Турманов, С.Р. Байназарова, Б.М. Диярова, А.Т. Шурагазиева, Б.Ж. Джиембаев, О. Лыгина, А. Любчик, Р.Х. Курманбаев; опубл. 02.11.2018, Бюл. №14. – С. 3.

145 Аппазов Н.О., Базарбаев Б.М., Акылбеков Н.И., Жаппарбергенов Р.У., Канжар С.А. Получение качественного сорбента из отходов риса и нефтешлама // Нефть и газ. – 2020. – Т. 117-118, №3-4. – С. 169-179.

146 Канжар С.А., Базарбаев Б.М., Жаппарбергенов Р.У., Диярова Б.М., Аппазов Н.О., Акылбеков Н.И. Техногендік шикізат пен табиғи көміртекті материалды біріктіріп өңдеу арқылы қатты кеуекті сорбент алу // «Ғылыми шығармашылық зерттеулер тәжірибесі және басым бағыттары»: Әбу Насыр әл-Фарабидің 1150 жылдығына арналған XXII республикалық студенттер мен жас ғалымдардың ғылыми конференция материалдары. – Қызылорда, 2020. - Б. 95-96.

147 Акылбеков Н.И., Аппазов Н.О., Базарбаев Б.М., Диярова Б.М., Шурагазиева А.Т., Канжар С.А., Жаппарбергенов Р.У. Комплексная переработка рисовых отходов с нефтешламом // Теоретические и прикладные аспекты естественнонаучного образования: Материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 90-летию Чувашского государственного педагогического университета им. И. Я. Яковлева. - Чебоксары, 2020. – С. 3-11.

148 Аппазов Н., Базарбаев Б., Акылбеков Н., Жаппарбергенов Р., Канжар С., Диярова Б. Получение качественного сорбента из отходов риса и нефтешлама // Нефть и газ. – 2020. – Т. 113-114, №3-4. – С.117-118.

149 Appazov N., Diyarova B., Bazarbayev B., Assylbekkyzy T., Kanzhar S., Dzhiembaev B. Rice straw and husk oil sludge for processing through the use of lignosulfonate as a binder with activated charcoal // NEWS of The National Academy of Sciences of The Republic of Kazakhstan Series Chemistry And Technology. – 2021. - Vol. 446, №2. – P. 65–71.

150 Аппазов Н., Диярова Б., Базарбаев Б., Асылбекқызы Т., Канжар С. Күріш сабаны мен мұнай шламын қосып өңдеу арқылы түйіршіктелген көмір адсорбентін алу // Мұнай және газ. - 2021. – Т. 121, №1. – Б. 108-117.

151 Appazov N., Diyarova B., Bazarbayev B, Dzhiembaev B., Lygina O. Obtaining granular activated carbon using a binder gelatin in the joint processing of rice and oil waste // Bulgarian Chemical Communications. - 2022. - Vol. 54, №1. - P. 9-12.

152 Аппазов Н., Диярова Б., Базарбаев Б. М., Асылбекқызы Т., Джиембаев Б. Күріш қалдығымен мұнай шламын бірге өңдеуде байланыстырушы крахмал негізінде брикеттелген белсендірілген көмір алу // ҚР ҰҒА Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай және катализ және электрохимия институты» АҚ. Химия және технология сериясы. - 2021. –Т. 447, №3.- Б. 6-13.

153 Yergaziyeva G., Mambetova M., Makayeva N., Diyarova B., Appazov N. Lithium-Containing Sorbents Based on Rice Waste for High-Temperature Carbon Dioxide Capture // Journal of Composites Science – 2024. – Vol. 8, №9. – P. 376.

154 Diyarova B., Appazov N., Bazarbayev B., Dzhiembaev B., Lygina O, Tapalova A. Production of activated carbon granulated by treatment of rice husk and straw with an oil sludge using polyvinyl acetate as a binder // Egypt. J. Chem. – 2023. - Vol. 66, №1-13. - P. 1871–1878.

155 Аппазов Н., Диярова Б., Базарбаев Б., Джиембаев Б., Лыгина О. Күріш қалдығымен мұнайшламын бірге өңдеуде ұнды қосу арқылы түйіршіктелген белсендірілген көмір алу // ҚР ҰҒА Д.В. Сокольский атындағы «Жанармай және катализ және электрохимия институты» АҚ Химия және технология сериясы. – 2022. – Т. 452, №3. – Б. 17-25.

156 Пат. 7696 РК. Способ получения гранулированного активированного угля из отходов риса и нефтешлама / Н.О. Аппазов, Б.М. Базарбаев, Т. Асылбекқызы, Б.М. Диярова, С.А. Қанжар, Н.И. Акылбеков, Р.У. Жаппарбергенов, А.Н. Аппаз, Б.А. Дуйсембеков, Г.З. Баимбетова, А.Б. Абдирова, А.Е. Жалбыров, А.И. Курбанбаев; опубл. 30.12.2022, Бюл. №52. – 8 с.

157 ГОСТ 12597-1976. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе. - Введ. 1967-07-01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 1967. - 8 с.

158 ГОСТ 16190-1970. Метод определения насыпной плотности. - Введ. 1971-07- 01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 1971. - 7 с.

159 МемСТ 17219 -1971. Метод определения суммарного объема пор по воде. - Введ. 1997-01- 01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 1997. - 4 с.

160 ГОСТ 6217-1974. Определение адсорбционной активности по йоду. Технические условия. - Введ.- 1976-01- 01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 1976. – 8 с.

161 ГОСТ 4453-1974. Определение адсорбционной активности по метиленовый синий. Технические условия. - Введ. 1976-01-01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 1976. – 23 с.

162 ГОСТ 18164-1972. Метод определения сухого остатка. - Введ. 1974-01-01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 1974. – 4 с.

163 ГОСТ 57164-2016. Методы определения запаха, вкуса и мутности. - Введ. 2018-01-01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 2018. – 23 с.

164 ГОСТ 18190-1972. Методы определения содержания свободного остаточного хлора Введ.- 1974-01- 01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 1974. – 7 с.

165 ГОСТ 31957-2012. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов. - Введ. 2014-01-01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 2014. – 30 с.

166 ГОСТ 4151-1972. Метод определения общей жесткости. - Введ. 1974-01-01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 1971. – 8 с.

167 ГОСТ 4011-1972. Методы измерения массовой концентрации общего железа. - Введ. 1974-01-01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 1974. - 8 с.

168 МемСТ 18165-1989. Метод определения массовой концентрации алюминия. Введ.- 1991-01-01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 1991. - 6 с.

169 ГОСТ 4388-1972. Методы определения массовой концентрации меди. - Введ. 1974-01-01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 1974. – 8 с.

170 ГОСТ 33045-2014. Методы определения содержания нитратов. - Введ. 2016-01- 01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 2014. – 24 с.

171 ГОСТ 4245-1972. Методы определения содержания хлоридов. - Введ. 1974-01-01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 1974. – 6 с.

172 ГОСТ 4974-2014. Определение содержания марганца фотометрическими методами. - Введ. 2016-01-01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 2016. – 23 с.

173 ГОСТ 31940-2012. Методы определения содержания сульфатов. - Введ. 2014-01-01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 2014. – 19 с.

174 ГОСТ 23268.5-1978. Определение ионов кальция и магния комплексонометрическим методом. - Введ. 1980-01-01. - М.: Гостандарт Россия: Издательство стандартов, 1980. – 15 с.

175 Томас Г., Горинж М.Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов / пер. с англ.; под ред. Б.К. Вайнштейна. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1983. – 320 с.

176 Сидо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая элетронная микроскопия. – М.: Техносфера, 2006. – 256 с.

177 Ершин Ш.А., Жаппасбаев У.К. Роль фундаментальных исследований в наукоемких территориях // Наука: день сегодняшний, завтрашний. - Алматы, 1998. - №1. - С. 185-192.

178 Бажекенова Г. Произойдет ли экологическая катастрофа в Западном Казахстане // Караван-блиц. - 1996. - №15. - С. 25-28.

179 Макаров С.В., Шагарова Л.Б. Экологическое аудирование промышленных производств / под. ред. Порядина А.Ф. - М.: НУМЦ Госкомэкологии России, 1997. - 144 с.

180 Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы // В 5 т. Нетрадиционные методы переработки. – Алматы: Ғылым, 2001. - Т. 3. - 415 с.

181 Хайрудинов И.Р., Галиуллина А.З., Тихонов А.А. Методы переработки нефтеотходов и нефтешламов / под ред. В. П. Кравкина. - М.: Химия, 1989. – 425 с.

182 Удербай Ж., Бекен А. Динамика накопления нефтеотходов на территории Кызылординской области // Молодой ученый. - 2014. - №2(1). - С. 5-8.

183 Ручкинова О.И., Вайсман Я.И. Экологическая безопасность предприятий нефтедобывающего комплекса (система управления нефтеотходами) // Инженерная экология. - 2003. - №2. - С. 15-26.

184 Peter J. F. Harris Transmission electron microscopy of carbon: a brief history // Journal of carbon Research. – 2018. – №4. – P. 2-17.

185 Khavryuchenko V.D., Khavryuchenko O.V., Shkilnyy A.I., Stratiichuk D.A., Lisnyak V.V. Characterization by SEM, TEM and quantum-chemical simulations of the spherical carbon with nitrogen (scn) active carbon produced by thermal decomposition of polyvinylpyridine-divinylbenzene copolymer // Materials. – 2009. - Vol. 2. – P. 1239-1251.

186 Wu J.B., Lin M.L., Cong X., Liu H.N., Tan P.H. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices // Chem. Soc. Rev. – 2018. - Vol. 47. – P. 1822–1873.

187 Claramunt S., Varea A., López-Díaz D., Velázquez M.M., Cornet A., Cirera A. The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide // J. Phys. Chem. C. – 2015. - №119. – P. 10123–10129.

188 Lee A.Y., Yang K., Anh N.D., Park C., Lee S.M., Lee T.G., Jeong M.S. Raman study of D* band in graphene oxide and its correlation with reduction // Appl. Surf. Sci. – 2020. - Vol. 536. - P. 147990.

189 Nazhipkyzy M., Maltay A.B., Askaruly K., Assylkhanova D.D., Seitkazinova A.R., Mansurov Z.A. Biomass-Derived Porous Carbon Materials for Li-Ion Battery // Nanomaterials. – 2022. - Vol. 12. – P. 3710.