

Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті

ӘОЖ: 669.053.4:543.544

Қолжазба құқығында

ДЮСЕМБАЕВА ГУЛЬНУР ТОКТАРГАЗИНОВНА

Гидрометаллургияның технологиялық ерітінділерінен катионды және анионды компоненттерді параллельді бөлу әдістерін әзірлеу

8D053 – «Физикалық және химиялық ғылымдар» (8D05301-Химия)

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Отандық ғылыми кеңесші:

х.ғ.д., профессор

Джумадилов Т.Қ.

х.ғ.к., қауым., профессор

Мукатаева Ж.С.

Шетелдік ғылыми кеңесші:

х.ғ.д., профессор

Гражулявичюс Ю.В.

(Литва)

Қазақстан Республикасы

Алматы, 2026

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІ СІЛТЕМЕЛЕР.....	4
АНЫҚТАМАЛАР.....	5
БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР.....	6
КІРІСПЕ.....	7
1 ӘДЕБИ ШОЛУ.....	12
1.1 Гидрометаллургияның технологиялық ерітінділерінің құрамы.....	12
1.2 Параллель бөлу әдістерінің теориялық негіздері.....	18
1.3 Иондарды бөлу және тазарту әдістері.....	20
1.4 Ионалмастырғыш шайырлар.....	34
Әдеби шолуға қорытынды.....	36
2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ.....	37
2.1 Бастапқы материалдардың, ерітінділердің және реагенттердің сипаттамасы.....	37
2.2 Полиакрил қышқылы (ПАҚ), полиметакрил қышқылы (ПМАҚ), поли-4-винилпиридин (П4ВП) гидрогелдерін синтездеу және тазалау.....	38
2.3 Құрылғылар мен жабдықтар.....	40
2.4 Зерттеу және талдау әдістері.....	41
2.5 Интерполимерлі жүйелерді активтендіру.....	43
2.6 Интерполимерлі жүйелердің сорбциялық және десорбциялық қасиеттерін зерттеу.....	44
2.7 Алынған мәліметтерді статистикалық өңдеу.....	47
3 ТӘЖІРИБЕ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ.....	49
3.1 КУ-2-8(H^+) – АВ-17-8(OH^-) интерполимер жүйесінің сулы ортада өзара активтелу ерекшеліктері.....	49
3.2 КУ-2-8(H^+) – П4ВП интерполимер жүйесінің сулы ортада өзара активтелу ерекшеліктері.....	52
3.3 гПМАҚ – гП4ВП гидрогельдерінің сулы ортада өзара активтелу ерекшеліктері.....	55
3.4 гПМАҚ – гП2М5ВП гидрогельдерінің сулы ортада өзара активтелу ерекшеліктері.....	57
3.5 гПАҚ – гП2М5ВП гидрогельдерінің сулы ортада өзара активтелу ерекшеліктері.....	59
3.6 Активтелген КУ-2-8 (H^+) – АВ-17-8 (OH^-) интерполимерлі жүйелерінен алтын және темір иондарын бөлу.....	62
3.7 КУ-2-8 (H^+) – П4ВП интерполимерлі жүйелерінен алтын иондарын бөлу.....	73
3.8 Активтелген КУ-2-8 (H^+) – П4ВП интерполимерлі жүйелерінен алтын және темір иондарын бөлу.....	74
3.9 Активтелген гПМАҚ – гП4ВП интергельді жүйелерінен алтын және темір иондарын бөлу.....	79
3.10 Өндірістік иониттердің және гидрогельдердің бастапқы және	87

сорбциядан кейінгі ИҚ, ТГА, ДСК және ЭДС сипаттамалары.....	
3.11 КУ-2-8(H ⁺) – АВ-17-8(OH ⁻) интерполимерлі жүйелердің технологиялық ерітінділерінен катионды және анионды компоненттерді бөлу.....	96
ҚОРЫТЫНДЫ	100
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	102
ҚОСЫМША А	114

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі стандарттарға сәйкес сілтемелер пайдаланылған:

1. МемСТ 7.1-84 Ақпарат, кітапхана және баспа ісі бойынша стандарттар жүйесі. Құжаттың библиографиялық сипаттамасы. Құрастырудың жалпы талаптары мен ережелері.
2. МемСТ 8.417-81 Өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Физикалық шама бірліктері.
3. МемСТ 7.1-84 Дереккөздерге сілтеме жасау.
4. МемСТ 4517-87. Реактивтер. Талдау кезінде қолданылатын қосалқы реактивтер мен ерітінділерді дайындау әдістері.
5. МемСТ 23932-90 Е. Зертханалық шыны ыдыс және жабдық.
6. МемСТ 25336-82. Зертханалық шыны ыдыстар мен жабдықтар. Түрлері, негізгі параметрлері және өлшемдері.
7. МемСТ 24104-2001 Зертханалық таразы. Жалпы техникалық талаптар.
8. МемСТ 7584-77. Зертханалық сүзгі қағазы.
9. МемСТ 6709-72 Дистилденген су.
10. МемСТ 28498-90. Термометр.
11. МемСТ 2603-71 Реактивтер. Ацетон.
12. МемСТ 12.1.008-76 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Биологиялық қауіпсіздік. Жалпы талаптар. Техникалық шарттар.

АНЫҚТАМАЛАР

Осы диссертациялық жұмыста келесі анықтамаларға сәйкес терминдер қолданылды:

Ионалмастырғыш шайырлар - қышқылдық немесе негіздік функционалды топтары ион алмасу қабілеттеріне ие, құрамында үш өлшемді гельді және макрокеуекті құрылымдары бар жоғары молекулалы синтетикалық қосылыстар.

Интерполимерлі жүйе – екі не одан да көп полимерлерден және ортақ еріткіштерден тұратын көп компонентті жүйе.

Өзара активтену – полимераралық жүйедегі катион мен анион алмастырғыштардың стационарлық күйден реактивті күйге ауысуын қамтамасыз ететін құбылыс.

Сорбция – қатты немесе сұйық заттын сұйық ерітіндіден немесе газ фазасынан қажетті затты сіңіретін физика-химиялық процесс.

Десорбция – сорбция кезінде сіңірілген заттардың сұйық немесе қатты денеден шығарылуы.

Конформация – тізбекті молекуланың бөліктерінің (атомдарының немесе атомдар топтарының) жылулық қозғалыстың әсерінен кеңістікте әртүрлі болып орналасуы.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ИП-интерполимерлі жүйелер

КУ-2-8-эмбебап күшті қышқылдық катионит

АВ-17-8-күшті негіздік анионит

ПАҚ –полиакрил қышқылы

ПМАҚ- полиметакрил қышқылы

П4ВП- поли-4-винилпиридин

П2М5ВП – поли-2-метил-5-винилпиридин

ИК – инфрақызыл спектроскопия

ICP-OES – плазмамен индуктивті байланысқан атомды-эмиссионды спектроскопия

EDS – энергия диффузиялы рентгендік спектроскопия

ДСК –дифференциалды сканерлеуші калориметрия

χ – полимерлердің меншікті электрөткізгіштігі (мкСм/См)

рН – ерітінділер көрсеткіші

K_i– ісіну коэффициенті

С – концентрация (моль/л)

η – сорбция дәрежесі

K_d– иондардың таралу коэффициенті

T_к – кристалдану температурасы

T_б – балқу температурасы

β – иондардың бөліну коэффициенті

ТКШ – тиокарбамидті шаймалау

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс өндірістік ион алмастырғыш шайырлардың (КУ-2-8(H⁺) және АВ-17-8(OH⁻) және гидрогельдердің (ПАҚ, ПМАҚ, П4ВП, П2М5ВП) негізінде интерполимерлі жүйелерді құруға, олардың өзара қашықтықтан белсендірілу ерекшеліктерін зерттеуге, алтын мен темір иондарына сорбциясын зерттеуге арналған.

Диссертациялық жұмыстың өзектілігі.

Қазіргі таңда экономика мен индустриялық даму жағдайында бағалы металдарға деген сұраныстың артуы табиғи шикізатты кешенді әрі тиімді өңдеуді талап етеді. Бұл тұрғыда Қазақстан Республикасының тау-кен металлургия кешені ұлттық экономиканың тірегі болып табылады. Еліміздегі алтын, мыс және темір кендерінің бай қоры гидрометаллургиялық әдістерді кеңінен қолдануға мүмкіндік береді. Алайда, қазіргі уақытта өндіріске тартылатын шикізаттың сапасы төмендеп, құрамы күрделі көпкомпонентті техногендік және полиметалдық ерітінділердің үлесі артып келеді. Алтын, мыс және темір гидрометаллургиясында кездесетін негізгі технологиялық мәселе – ерітінділердегі негізгі және ілеспе компоненттердің химиялық қасиеттерінің ұқсастығы мен олардың әртүрлі иондық формаларда (катиондар мен аниондар түрінде) қатар болуы. Мысалы, алтынды цианидтеу процесінде күрделі аниондық кешендер $[Au(CN)_2]^-$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$ түзілсе, мыс пен темірдің негізгі бөлігі қышқылды шаймалау ерітінділерінде катиондық (Cu^{2+} , Fe^{3+}), Fe^{2+}) формада болады. Қолданыстағы дәстүрлі сорбциялық және экстракциялық технологиялар бұл компоненттерді тек кезекпен немесе жекелей бөлуге бағытталған. Бұл өндіріс циклінің ұзаруына, реагенттердің шығынына және сорбенттердің селективтілігінің төмендеуіне әкеледі. Әсіресе, шетелдік сорбциялық шайырлардың көпкомпонентті ортада сұрыптылығының төмендігі және десорбция процесінің күрделілігі отандық өндірістің тиімділігін шектейді. Осыған байланысты, гидрометаллургиялық технологиялық ерітінділердегі катиондық (мыс, темір) компоненттерді аниондық (алтын кешендері) компоненттерден параллельді әрі бір сатылы бөлудің инновациялық әдістерін құру өте өзекті. Жұмыстың ғылыми жаңалығы мен өзектілігі функционалды полимерлердің өзара активтену заңдылықтарына (Джумадилов эффектісі) негізделген интерполимерлі жүйелерді қолдану мүмкіндігімен айқындалады. Бұл тәсіл бір мезгілде катиондар мен аниондарды жоғары селективтілікпен бөліп алуға, өндірістік ерітінділерді тұйық циклде қайта пайдалануға және Қазақстанның металлургия саласының экологиялық қауіпсіздігін арттыруға жол ашады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты – модельдік ерітінділердегі катиондық және аниондық компоненттерді бөлу үшін функционалды торланған полимерлер негізінде интерполимерлі жүйелерді құру және технологиялық ерітінділердегі сорбциялық процестерді зерттеу.

Мақсатқа жету үшін келесі **міндеттер** қойылды:

1. Әртүрлі молярлық қатынастағы (Х:Y) КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻), КУ-2-8(H⁺)-П4ВП, гПМАҚ-гП4ВП интерполимерлі жүйелерін құру.

2. КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-), КУ-2-8(H^+)-П4ВП, гПМАҚ-гП4ВП интерполимерлі жүйелердің қашықтықтан өзара әрекеттесу нәтижесінде электрохимиялық және конформациялық қасиеттерін зерттеу.

3. Жеке иониттер мен гидрогельдер негізінде құрылған интерполимерлі жүйелермен үймелеп шаймалау кезінде түзілетін алтынды қосылыстарды модельдеу арқылы бөлу әдістерін жасау.

4. КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимерлі жүйелерін қолдана отырып, технологиялық ерітінділердегі сорбция процесін зерттеу.

Зерттеу нысандары: ион алмастырғыш шайырлар КУ-2-8(H^+), АВ-17-8(OH^-) және сирек торланған гидрогельдер ПАҚ, ПМАҚ, П4ВП, П2М5ВП, алтын және темір иондары.

Зерттеу әдістері: электрохимиялық, гравиметриялық, индуктивті байланысқан плазмалық атомды-эмиссиялық спектроскопия, сканерлеуші электрондық микроскоп, ИҚ спектроскопия, термогравиметриялық және дифференциалды сканерлеуші калориметрия қолданылды.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы:

1. Жүргізілген жұмыстар нәтижесінде алғаш рет әртүрлі молярлық қатынастағы (X:Y) КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-), КУ-2-8(H^+)-П4ВП, гПМАҚ-гП4ВП интерполимерлі жүйелер құрылды.

2. Алғаш рет КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-), КУ-2-8(H^+)-П4ВП, интерполимерлі жүйелердің қашықтықтан өзара әрекеттесу нәтижесінде электрохимиялық және конформациялық қасиеттері зерттелді.

3. Алғаш рет жеке иониттер мен гидрогельдер негізінде құрылған интерполимерлі жүйелермен үймелеп шаймалау кезінде түзілетін алтынды қосылыстарды модельдеу арқылы бөлу әдістері зерттелді.

4. Алғаш рет КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимерлі жүйелерді қолданып, технологиялық ерітінділердің сорбция процесі зерттелді.

Теориялық және практикалық маңызы. Бұл диссертациялық жұмыста гидрометаллургияның технологиялық ерітінділеріндегі катиондық және аниондық компоненттерді параллель бөлуге бағытталған зерттеулер нәтижесінде ион алмасу процестерінің өзара әсерлесу заңдылықтары айқындалды. КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимерлі жүйелерінің активтену процесіне полимерлердің бастапқы күйінің әсері және алтын және темір иондарына қатысты сорбциялық қасиеті бойынша зерттеу жұмыстары жүргізілді. Қашықтықтан өзара әрекеттесу нәтижелері көрсеткендей, катион мен анион алмастырғыштардың бір мезгілде қолданылуы жүйенің селективтілігін арттырып, компоненттерді тиімді әрі бағытталған түрде бөлуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, интерполимерлі жүйелердегі компоненттердің өзара активтелуі сорбциялық және десорбциялық қасиеттерін күшейтіп, жеке қолданылатын сорбенттерге қарағанда жоғары нәтижелерге қол жеткізуге мүмкіндік береді. Алынған зерттеу нәтижелері гидрометаллургиялық ерітінділерден бағалы металдарды кешенді түрде бөліп алу технологияларын жетілдіруге, өндірістік процестердің тиімділігін арттыруға және қоршаған ортаға түсетін жүктемені төмендетуге жаңа

мүмкіндіктер ашады.

Автордың жеке үлесі. Әдеби мәліметтерді зерттеу және қорытынды жасау, қашықтықтан өзара әрекеттесу нәтижесінде интерполимерлі жүйелердің өзара активтенуінің электрохимиялық қасиеттерін зерттеу, сорбция-десорбция процесіне тәжірбиелік тұрғыда зерттеу жүргізу, алынған нәтижелерді талдау, түсіндіру және қорытындылау.

Зерттеудің әдістемелік негізі. Гидрометаллургиялық технологиялық ерітінділеріндегі катиондық және аниондық компоненттерді параллель бөлу процестерін зерттеу үшін қышқылдық және негіздік функционалдық топтары бар ионалмастырғыштар және олардың негізінде құрылған интерполимерлік жүйелер қарастырылды. Интерполимерлі жүйелердің электрохимиялық және көлемдік-гравиметриялық қасиеттерін анықтау үшін кондуктометрия және гравиметрия әдістері қолданылды. Катиондық және аниондық компоненттердің сорбциялық дәрежесін анықтау үшін фотоколориметриялық және плазмамен индуктивті байланысқан атомды-эмиссионды спектрометр қолданылды. Бұл әдістер әртүрлі иондардың концентрациясын анықтауға және өзара әсерін бағалауға мүмкіндік береді. Интерполимерлі жүйелердің сорбция процесіне дейінгі және сорбциядан кейінгі үлгілеріне сканерлеуші электрондық микроскоптың көмегімен энергия диффузиялық рентгендік спектроскопия, ИҚ спектроскопия, термогравиметрия және дифференциалды сканерлеуші калориметрия талдаулары қолданылды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидаттар:

1. Интерполимерлі жүйедегі бір компоненттің бастапқы күйінің өзгеруі ион алмастырғыштар мен интерполимерлі жүйелердің электрохимиялық әрекетін өзгертеді. Өнеркәсіптік иониттер (КУ-2-8(H^+), АВ-17-8(OH^-)) мен жеке гидрогельдердің (ПМАҚ, П4ВП) қашықтықтан өзара әрекеттесу нәтижесінде электрохимиялық және конформациялық өзгерістері зерттелді. КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимерлік жүйесінің (4:2) қатынасында сулы ортаның меншікті электрөткізгіштігі 6 сағаттан кейін 7,0 мкСм/См мәніне жетіп, максимум нүктесін көрсетті. Бұл көрсеткіш бастапқы катиониттің (6:0) меншікті электрөткізгіштігімен (2,55 мкСм/См) салыстырғанда айтарлықтай жоғары. Ал КУ-2-8 -П4ВП жүйесі үшін тіркелген ең жоғары электрөткізгіштік мәні 5,5 мкСм/См құрады, (6:0) қатынасындағы бастапқы электрөткізгіштік (1,56 мкСм/См) мәнімен салыстырғанда өскенін байқатады. Бұл жүйенің ісіну дәрежесі ($K_i=5,45$ г/г) мәнін көрсетті. Сирек торланған полимерлі гидрогельдердің жеке күйіндегі ісіну дәрежелері $K_i(\text{ПМАҚ}) = 20,65$ г/г, $K_i(\text{П4ВП}) = 3,27$ г/г тең болды.

2. Қышқылдық және негіздік ион алмастырғыштардың белгілі бір қатынасында бастапқы иониттермен салыстырғанда металл иондарының сорбциясының айтарлықтай жоғарлауы байқалды. КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимерлік жүйесі (3:3) қатынасында 48 сағаттан соң Au (I) және Fe(II) иондарының максималды сорбциясы тиесінше 97,00% және 44,33% көрсетті, бұл бастапқы катиониттің (6:0) көрсеткішімен (4,70%) салыстырғанда айтарлықтай

жоғары. Таралу коэффициенті $K_d(3:3)_{Au}=3,233$ мл/мг. Бөлу коэффициенті $\beta_{Au/Fe}=40,62$. Десорбция дәрежесі $Cd(Au)=98,00\%$.

3. Бастапқы гидрогельдердің сорбция дәрежесі 7,70% құрады. Ал гПМАҚ-гП4ВП интергельдік жүйенің 3:3 қатынасында 6 сағаттық әрекеттесу кезінде (темір иондарында) сорылуы 90,1%, алтын иондарының сорылуы 4,6% құрады. Таралу коэффициенті $K_d(3:3)_{Au}=2,9587$ мл/мг; $K_d(3:3)_{Fe}=16,9207$ мл/мг. Бөлу коэффициенті $\beta_{Au/Fe}=0,1749$.

4. Күшті қышқылды катионалмастырғыш пен күшті негізді анионалмастырғыш негізінде құрылған КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйелерімен технологиялық ерітінділерден иондарды оңтайлы бөліп алу әдісі анықталды. Жүйеде анионит үлесі басым болғанда (1:5 және 0:6) алтын (Au⁺) және (Fe²⁺) иондары бойынша максималды сорбциялық 90-97% белсенділік байқалса, керсінше, катионит (6:0 және 5:1) мыс (Cu²⁺), кобальт (Co²⁺), никель (Ni²⁺) және мырыш (Zn²⁺) иондарында катионит жағдайында жоғары қарқынмен 95% сорбцияланатындығы анықталды.

Жұмыстың талқылануы мен жариялануы. Диссертациялық зерттеу жұмысының негізгі нәтижелері 10 басылымда жарық көрді, оның ішінде: Web of Science және Scopus мәліметтер базасына енгізілген халықаралық ғылыми журналдарда (Q1) 2 мақала (Polymers, процентиль 87% және Molecules, процентиль 89%) ҚР ҒЖБМ Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған журналдарда 7 мақала, халықаралық ғылыми конференцияларда баяндама тезистері жарияланды.

Диссертациялық жұмыс нәтижелері мына халықаралық конференцияларда талқыланды: «Химия ғылымы мен химиялық білім берудің заманауи аспектілері: теориясы және практикасы» тақырыбындағы х.ғ.д., профессор, МАИН және ҚЖМҰҒА академигі Н.А. Бектеновтың және х.ғ.д., профессор, РЖА корреспондент мүшесі Г.И. Мейірованың 70-жылдық мерейтойларына арналған III Халықаралық ғылыми-тәжірбиелік конференция материалдары (15-16 мамыр 2024ж.).

Диссертациялық жұмыстың ғылыми зерттеу жұмыстары мен мемлекеттік бағдарламалармен байланысы. Диссертациялық жұмыс «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, полимерлер синтезі және физикахимиясы зертханасында «Шөлді және тозған жерлерде қолдануға арналған көп функционалды тыңайтқыштар, композициялар, препараттар мен материалдар синтездеу және технологияларын құру» (BR 21882220, 2023-2025) және Инновациялық экологиялық қауіпсіз көп функционалды химиялық өнімдер мен материалдар алудың іргелі негіздері (BR 27101179, 2024-2026) мемлекеттік гранттық қаржыландыру бағдарламасы аясында орындалды.

Зертханалық талдаулар «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, полимерлер синтезі және физикахимиясы зертханасында, физика-химиялық талдау әдістері және экология зертханасында, сондай-ақ Каунас технологиялық университетінің Химиялық технология факультеті, Полимерлер химиясы және технологиясы кафедрасының зертханаларында орындалды.

Жұмыстың құрлымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс стандартты бөлімдерден құралған: нормативтік сілтемелер, анықтамалар, белгілеулер мен қысқартулар, кіріспе, әдебиеттік шолу, тәжірбиелік бөлім, тәжірбие нәтижелері және оларды талқылау. Жұмыс 114 беттен, 60 суреттен және 15 кестеден, қорытындыдан және 166 пайдаланылған әдебиеттер тізімінен және қосымшадан тұрады.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Гидрометаллургияның технологиялық ерітінділерінің құрамы

Гидрометаллургия (гр. Hydor-су, metallurgeo-кен өндіремін, металл өңдеймін)-түрлі еріткіштер көмегімен руда мен өндірістік қалдықтардан металдарды бөліп алу тәсілі [1].

Гидрометаллургия — химиялық реагенттердің көмегімен суға ерітіп кеннен, концентраттардан және әртүрлі өндіріс қалдықтарынан металды ажыратып алудың металлургиялық процесі. Бұл ерітінділерден таза металл бөлініп шығарылады. Гидрометаллургия әдісімен Рио Тинто (Испания) кен орнынан 16 ғасырда алғаш рет мыс алынды. Кейінірек көптеген басқа да металдардың: никель, платина, бокситтен алюминийді алу, мырыш, алтын, темір және тағы басқа гидрометаллургиялық әдіспен зерттеулер жүргізілді [2].

Гидрометаллургия технологиялық тізбегі бірнеше негізгі кезеңдерді қамтиды. Таңдау мен дәйектер шикізаттың құрамдық-минералдық өзгешеліктеріне байланысты. Гидрометаллургияның технологиялық операциялары руданы механикалық өңдегеннен кейін нақты бірізділікпен орындалады: бағалы минералдардың ұсақ бөлшектері; металы бар минерал түйіршіктерін максималды ашу мақсатында ұсақтау; бос жыныс және өнімдерді қоюландыру немесе фильтрлеумен сусыздандыру [3]. Сілтілендіруге дайындау үшін руда немесе концентраттың химиялық құрамының өзгеруі қажет: тотықтырғыш, хлорлаушы, тотықсыздандырғыш, сульфаттаушы, күйдіру немесе реагенттермен балқыту [4]. Бұл операциялар өндірілетін металл түрін еріген күйге ауыстырады. Дисперсті өнімдерді аппаратта сұйық қоспаны механикалық немесе әуелік араластыру (араластырып еріту), құм тәрізді шикізатты материал қабаты арқылы сұйықтықты арнайы фильтрлеуші ыдыста ерітіндіні фильтрлейді (перколяциялық сілтілендіру) немесе су ағатын жүйемен су сіңіретін аймақта ылғалдандыру (үйінділеп сілтілендіру), ұнтақталған рудаға реагент ерітіндісін жер қойнауында айдау және өңдеп шығару үшін жинақтау (жер асты сілтілендіру). Реагенттерді іріктеу, олардың концентрациясы, температуралары қарастырылып отырған компоненттердің ерітіндісіне таңдаулы ауысады [5].

Металды ерітіндіден алуды жоғарлату және сілтілендіруді жылдамдату жиірек температураны жоғарлатқанда атмосфералық қысымда әдетте 100 °C төмен, жоғары қысымда (8-10 МПа) автоклавтарда 150-300 °C жоғарылайды. Жоғары қысымда аппаратта жүретін сілтілендіру қосымша реакцияны бірнеше есе жылдамдатып сондай-ақ, тотығуды (тотықсыздану) өнімдері қысылған газ реагенттер пульпасымен бірге сілтілендіруін біріктіруге мүмкіндік туғызады [6]. Кей кездері минералдардың реагенттермен әрекеттесуінің күшеюі 1-5 мкм қосымша майдалағаннан соң немесе келесі ылғалдандыра отырып қыздыру, күйдірумен (термиялық белсенділендіру), кристалдық тор ыдырап ондағы дефектілердің топталуына алып келеді. Техникалық немесе экономикалық жағдайға байланысты шикізатты сілтілендіру кезінде тауар металдарын алуда концентрленбеген ерітінділер алынады. Мұндай жағдайда концентрлеудің басқада түрлі әдістері мен металдарды ерітіндіден алдын ала бөлу сияқты әдістер жиі қолданылады [7].

Уран, мыс, темір тәрізді металдар өндірісінде ион алмастыратын полимерлерде сорбциямен концентрлеу пайдаланылады, сорбияланған метал құрамы иондар элюенттің едәуір мөлшерімен десорбцияланады да концентрленген сұйықтық алынады [8]. Гидрометаллургиялық технологиялық ерітінділердің химиялық құрамы мен құрлымы-бұл күрделі физика-химиялық заңдылықтарға бағынатын, кеннің минералдық матрицасы мен таңдалған реагенттердің өзара әрекеттесуінен қалыптасатын динамикалық жүйе болып табылады [9].

Ерітіндідегі компоненттердің таралуы химиялық тепе-теңдік және массалар әрекеттесу заңы арқылы сипатталып, жүйенің күйі, температура қысым және иондық күштің өзгеруіне байланысты динамикалық түрде ауытқиды. Сонымен қатар, ерітінділердің құрлымы тек иондармен ғана емес, гидратталған кешендермен ассоциаттардың түзілуіменде анықталады [10].

Алтын өндірісіндегі негізгі технологиялық ерітінді болып табылатын цианидті жүйелерде алтынның еруі Эльснер теңдеуі сәйкес жүреді, мұнда ерітіндідегі дицианоуарат ионы $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ең тұрақты кешенді қосылыс ретінде танылады. Бұл кешеннің түзілуі мен тұрақтылығы бос CN^- концентрациясына, рН мәніне және ерітіндідегі еріген оттегінің мөлшеріне тәуелді. Реакция кинетикасы диффузиялық және химиялық сатылардан тұрады, сондықтан алтын бөлшектерінің беткі ауданы дисперстілігі маңызды рөл атқарады [11].

Технологиялық ерітінділердің маңызды сипаттамасы-олардың көпкомпонентті иондық құрамы мен компоненттердің өзара бәсекелес әрекеттесуі. Кен құрамындағы сульфидті минералдар, атап айтқанда пирит (FeS_2) мен арсенопирит (FeAsS), ерітіндіге өткен темір, мышьяк және күкір қосылыстарының күрделі формаларын түзеді [12].

Темір иондары цианидпен әрекеттесіп, ферро- және феррицианид кешендерін түзеді, ал мыс иондары (Cu^+ , Cu^{2+}) жоғары тұрақты цианокомплексер құрып, алтынмен бәсекеге түседі. Ғылыми зерттеулер көрсеткендей, мыс концентрациясының артуы алтынды сорбциялау процесін 15-25 % төмендетуі мүмкін [13].

Сонымен қатар, мырыш, никель және кобальт иондары да цианидпен кешен түзіп, ерітіндінің жалпы химиялық балансын өзгертеді. Бұл құбылыстарды сипаттауда кешен түзілу тұрақтылық константасы және белсенділік коэффициенттері маңызды рөл атқарады. Ерітіндідегі иондық күштің артуы тепе-теңдік константаларына әсер етіп, реакциялардың бағытын өзгертуі мүмкін [14]. Қазақстанның минералдық шикізат базасының ерекшелігі – ерітінділерде зиянды қоспалардың (As, Sb, Hg) жоғары болуы [15]. Бұл элементтер алтынның бетінде пассивті қабықша түзіп, еріту процесін баяулатады. Мұндай жағдайда қорғасын нитраты, күміс иондары немесе алдын ала тотықтыру әдістері қолданылады. Сонымен қатар, қысыммен тотықтыру және биологиялық тотықтыру рефрактерлі кендерді өңдеуде тиімді болып табылады. Ерітінді құрамындағы карбонаттар, бикарбонаттар және гидроксидтер буферлік жүйе құрып, рН тұрақтылығын қамтамасыз етеді. Бірақ, олардың артық мөлшері цианидтің ыдырауын тездетуі мүмкін. Сонымен қатар,

органикалық қоспалардың (гумин қышқылдары, флотациялық реагенттердің қалдықтары) болуы алтынның адсорбциясын төмендетеді. Кейбір зерттеулерде органикалық заттардың активтелген көмірдің сорбциялық қасиетін 20-30 % төмендететіні көрсетілген [16].

Ерітіндідегі масса алмасу процестері де үлкен маңызға ие. Араластыру қарқындылығы, диффузия коэффициенттері және қатты-сұйық фазалар арасындағы шекаралық қабаттың қалыңдығы алтынның еру жылдамдығына әсер етеді. Осы тұрғыдан қазіргі өндірістерде қарқынды араластырғыш реакторлар мен колонналық аппараттар қолданылады. Сонымен қатар, гидродинамикалық режимдерді оңтайландыру процестің жалпы тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді [17].

Заманауи гидрометаллургияда ерітінділерді қайта өңдеу мен экологиялық қауіпсіздік мәселелері ерекше орын алады. Ерітінділерді тазарту үшін мембраналық технологиялар, ионалмастырғыш шайырлар, сорбциялық материалдар және биотехнологиялық әдістер қолданылады [18]. Цианидті ыдырату үшін SO_2 ауа әдісі, сутек асқын тотығы немесе биодеструкция тәсілдері пайдаланылады. Сонымен қатар SART- процесі цианидті қалпына келтіруге мүмкіндік береді және өндірістің экономикалық тиімділігін арттырады [19]. Осылайша, гидрометаллургиялық технологиялық ерітінділердің химиялық құрамы – көпфакторлары, күрделі жүйе болып табылады. Оның тиімді басқарылуы ерітінді құрамын pH, Eh, иондық күш, кешен түзілу және кинетикалық параметрлерді кешенді түрде бақылауға негізделеді. Бұл факторларды ғылыми негізде оңтайландыру алтынды бөліп алу дәрежесін арттырып, реагент шығынын азайтады және өндірістің экологиялық қауіпсіздігін қамтамасыз етеді. Заманауи ғылыми зерттеулер мен өндірістік тәжірибе көрсеткендей, гидрометаллургиялық жүйелерді терең түсіну және басқару – болашақтағы тиімді және экологиялық таза металлургиялық технологиялардың негізі болып табылады [20].

Гидрометаллургиялық процестер-кендерден, концентраттардан, өндірістік жартылай өнімдерден және қалдықтардан металдарды су ерітінділеріндегі химиялық реагенттер арқылы ерітіп алу (шаймалау) және кейін сол ерітіндіден металды немесе оның химиялық қосылысын бөліп алу процестері [21].

Гидрометаллургияның дамуына әсер еткен екі негізгі мәселе бар:

- *Шикізат базасының мәселесі.*

Шикізат сапасы айтарлықтай төмендеді. Бай кендердің үлесі азайды, ал қолда бар кендердің көпшілігі полиметалды (көп құрамды) болып табылады. Сондықтан шикізатты кешенді түрде пайдалану қажеттілігі туындады [22].

- *Қоршаған ортаны қорғау мәселесі.*

Атмосфераға және су көздеріне улы заттарды шығаруға қойылатын талаптар күшейді.

Осы мәселелер аясында *гидрометаллургияның келесі артықшылықтары анықталды:*

Құрамында металл мөлшері аз, қиын байытылатын, полиметалды және қолжетімсіз шикізаттан металдарды таңдамалы түрде бөліп алу қиынға соғады;

Шикізатты кешенді өңдеу, элементтерді (соның ішінде күкірт пен темірді) жоғары дәрежеде пайдалы өнімдерге айналдыру – бұл қалдықсыз, экологиялық таза технологияның негізі;

Өндірістің ықшам болуы, механикаландыру мен автоматтандырудың қарапайымдылығы, еңбек жағдайының қауіпсіздігі (шаңның болмауы, балқымалар мен улы газдардың аздығы);

Шағын өндіріс көлемінде металл емес шикізатты қайта өңдеу экономикалық жағынан тиімді болып табылады [23].

Гидрометаллургиялық процестерді пирометаллургиялық процестерге қарағанда модельдеу оңай, сондықтан зертханалық нәтижелерді өндірістік масштабқа көшіру жеңіл болады.

Өндірісте гидрометаллургиялық процестердің тиімді жүзеге асуы мыналарға байланысты:

- *Теориялық негіздердің жетілдірілуіне;*
- *Технологиялық аппараттардың дұрыс және тиімді таңдалуына.*

Кез келген гидрометаллургиялық технология, әдетте, бірнеше кезеңнен тұрады.

Шикізатты дайындау кезеңінің операциялары:

1. Механикалық өңдеу (ұсақтау, майдалау) – бағалы минералдарды ашу және қатты фазаның меншікті бетін үлкейту үшін;
2. Химиялық құрамды өзгерту, яғни қиын еритін қосылыстарды еритін түрге айналдыру.

Қатты шикізаттағы мақсатты металл элементтері иондық түрде айналады және қышқылды (мысалы, H_2SO_4 , HCl) немесе сілтілі (мысалы, NH_4OH) шаймалау агенттері арқылы сілтілеу ерітіндісінде ерітіледі [24].

Мысалы: мыс, мыс кенінен сұйылтылған күкірт қышқылы ерітіндісімен шайылады.

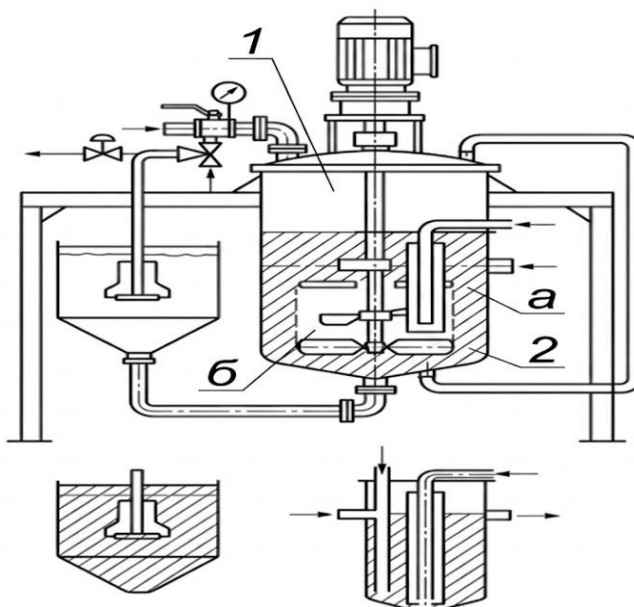


Гидрометаллургиялық технологияны қолдана отырып, шикізатты өңдеудің схемасы 1-суретте көрсетілген.



Сурет 1 – Гидрометаллургиялық технологияны өңдеудің схемасы

Шаймалау аппаратының схемасы 2-суретте бейнеленген. Шаймалау – алынатын металды шикізаттан су ерітіндісіне көшіру. Қатты және сұйық фазаларды бөлу: қоюландыру, пульпаны сүзу, центрифугалау, қатты қалдықты жуу. *Шаймалау (сілтісіздендіру)* – сәйкес техникалық еріткіштердің (су, қышқылдардың, сілтілердің немесе негіздердің, тұздардың сулы ерітінділері) көмегімен бір немесе бірнеше компоненттерді ерітіндіге өткізу [25].



Сурет 2 – Шаймалау аппаратының схемасы.

1-Механикалық араластырғышы бар араластырғыш; 2-Пачука типті пневматикалық араластырғыш; а-целлюлоза; б-ауа.

Шаймалау түрлері:

Агитациялық әдіс – кен мен еріткіштің бірге араласуына негізделген.

Перколяциялық әдіс – кен қабаты қозғалмайды, тек еріткіш кен арқылы сүзіліп өтеді.

- Сульфидті шикізатты тотықтыру арқылы күйдіру (сульфидтерді оксидтерге айналдыру);
- Сульфаттаушы және хлорлаушы күйдіру;
- Қалпына келтіруші күйдіру;
- Тұздармен немесе сілтілік реагенттермен (сода, әк, хлоридтер, сульфаттар және тағы басқа) қуыру немесе балқыту.

Бұл химиялық дайындық операцияларының ішінде көбінесе пирометаллургиялық әдістер қолданылады. Дегенмен, кейбір жағдайларда процесс гидрометаллургиялық жолмен де жүзеге асады [26].

Мысалы: Шеелитті (CaWO_4) тұз қышқылымен өңдеу нәтижесінде вольфрам қышқылы (H_2WO_4) тұнбаға түседі, кейін ол аммиак ерітіндісінде немесе сілті ерітіндісінде ерітіледі.

Қатты сұйықтықты бөлу

Сілтілеуден кейінгі қатты-сұйық қоспасы концентрленген мақсатты металл иондары бар тазартылған фильтрат алу үшін сәйкес қатты сұйықтықты бөлу жабдығы (мысалы, пластиналы және жақтау сүзгілері, картридждер сүзгілері немесе қап сүзгілері) арқылы бөлінеді.

Мысалы: мыс кенінің қышқылды шаймалауынан кейін сілтісіздендірілген суспензияны (қалдық және жүкті сілтісіздендіру ерітіндісі) қатты-сұйықтықпен бөлу және гетитті темірді жою процесінде ерітіндіден темір тұнбасын бөлу [27].

Сұйық – сұйықтықты бөлу.

Қатты сұйықтықты бөлуден алынған тазартылған фильтрат қажетті металдармен концентрленген тазартылған ерітіндіні алу үшін қоспаларды жою үшін сұйық – сұйықтықты бөлу әдістері (мысалы, химиялық тұндыру, еріткіш экстракция немесе ион алмасу) арқылы ары қарай өңделеді.

Мысалы: қара массалық сілтісіздендіру ерітіндісі алдымен Fe, Al және Cu қоспаларын бастапқы жою үшін тұндыру арқылы өңделеді, содан кейін қоспаларды мұқият жою үшін еріткішпен экстракция, содан кейін экстракция қадамдары арқылы Ni, Co, Mn және Li таңдамалы қалпына келтіріледі [28].

Ерітінді дайындау бөгде қоспалардан физика-химиялық әдістермен тазартуды қамтиды (қиын еритін қосылыстар түрінде тұндыру, цементация, сорбциялық–экстракциялық бөлу) сұйықтықты қайнату, сіңіру және бөліп алу әдістерімен концентрлеу, артынан десорбция және реэкстракция көмегімен қанықтырылған сұйық қабатын өндіру. Ерітіндіден құнды затты ажыратып алу электролиз, автоклавтық шөктіру, цементация (металл күйінде) немесе кристалдандыру, химиялық тұндыру, айдау көмегімен іске асырылады [29].

Химиялық өзара әрекеттесулерге негізделген кез келген процестің теориясы екі аспектіні қарастыруы тиіс:

1. Процестің термодинамикалық сипаттамалары;
2. Процестің кинетикасы мен механизмі.

Термодинамикалық сипаттамалар мыналарға мүмкіндік береді:

- процестің жүзеге асу шарттарын анықтау (температура, қысым, ерітіндідегі реагенттердің концентрациясы);
- процестің жылу балансын есептеу;
- реакциялардың тепе – теңдік константалары бойынша берілген реагент шығынында максималды шығымды бағалау [30].

Гидрометаллургиялық ерітінділердің құрамында көптеген компоненттердің болуы және олардың өзара әрекеттесу сипаты технологиялық процестерді тікелей қиындатады. Мұндай күрделі жүйелерді тиімді өңдеу мен металдарды селективті бөліп алудың ғылыми негізделген жолдарын іздестіру- бүгінгі күннің өзекті мәселесі. Осыған байланысты, процестің физика-химиялық механизмін толық түсіну үшін *параллель бөлу әдістерінің теориялық негіздеріне* тоқталып өтейік.

1.2 Параллель бөлу әдістерінің теориялық негіздері

Параллель бөлу гидрометаллургияда бір мезгілде бірнеше металды немесе компонентті бөліп алудың тиімді стратегиясы ретінде қарастырылады. Бұл әдістер бір-бірімен өзара байланыста жүретін химиялық операцияларды қамтиды, мысалы экстракция, ионалмасу тұндыру сияқты. Параллель бөлудің теориялық негізін түсіну гидрометаллургияда процестерді тиімді жобалау, реакцияларды жылдамдату, энергияны үнемдеу және бөлуді жоғары селективті ету үшін аса маңызды [31].

Теориялық негіздерінде: Көп фазалы тепе-теңдік модельдері; Кинетикалық теңдеулер мен аралас реакциялардың сипаттамасы:

Селективтілік және фазалар арасындағы алмасудың математикалық моделі. Параллель бөлу процесінің барысында әрбір реакция белгілі бір химиялық тепе-теңдікке ие болады және бұл тепе- теңдікті дұрыс басқару жалпы тиімділікті арттыруға мүмкіндік береді. Мысалы: бір сұйық фазадан металл иондарын адсорбция + экстракция комбинациясы арқылы параллель алып кету процесі – екі реакция теңдеуі бір уақытта бір жүйеде жүреді, сондықтан олардың кинетикасын және термодинамикалық параметрлерін дұрыс есептеу керек [32].

Гидрометаллургиялық параллель бөлуде селективтілікті арттыру маңызды рөл атқарады: бұл белгілі бір металл иондарының басқа компоненттерден айқын айрықша қарым-қатынаста ерітінді мен органикалық фазалар арасында ауысуын біліреді. Бұл теория Солвенция мен Ионалмасу сияқты әдістердің фазалық коэффициенттеріне негізделеді [33].

Гидрометаллургиялық бөлудің тиімділігі көбінесе реагенттердің химиялық құрлымына, еріткіштің табиғатына және фазалар арасындағы тепе-теңдікке байланысты. Бұл факторларды теориялық тұрғыда зерттеу пигменттік қоспалардан тазартуға мүмкіндік береді [34].

1.2.1 Параллель бөлу әдістерінің практикалық қолданылуы

Экстракция мен ионалмасудың параллель комбинациясы. Гидрометаллургияда ең кең тараған параллель әдістердің бірі сұйық-сұйық фаза экстракциясы және ионалмасу комбинациясы болып табылады. Мұнда бір фазадан металдардың бірден айқын бөліп алынуы мүмкін, мысалы: Бір кезеңде Cu, Ni сияқты базалық металдарды экстракциялау; Сол өнімнен кейін басқа реагент арқылы ірі-ірі компоненттерді ионалмасу; Сонында тұндыру немесе электролиттік алу.

Бұл әдіс литий - ионды батарея қалдықтарынан металдарды алу сияқты қазіргі заманғы проблемаларда да қолданылады, бұл бірнеше металды тиімді түрде бөліп алуға мүмкіндік берді [35].

Каскадтық сұйық-сұйық экстракция процесі

Кейбір гидрометаллургиялық өндірістерде каскадтық экстракция қолданылады – яғни бірнеше экстракция сатысы бірінен кейін бірі тізбектеледі, бұл әр түрлі металдардың жеке-дара әрі таза күйде алынуын қамтамасыз етеді. Бұл әдіс әсіресе сирек жер металдарын алу кезінде тиімді [36].

Параллель түрде орындалатын каскадтық экстракция схемалары металды бір-бірінен бөліп алу кезінде жоғары селективтілікті қамтамасыз етеді және фазалық тепе-теңдікті оңтайлы пайдалануға мүмкіндік берді [37].

Заманауи зерттеулер гидрометаллургиялық сепарациялық технологияларды жетілдіруге бағытталған. Бұл тек классикалық экстракция мен сорбция ғана емес, сонымен қатар жаңа элементтердің фазалық өзара әрекеттесу механизмдері, зарарсыз бөлшектердің сыртқы агенттермен селективті байланысуы және микрофазалық жүйелердің математикалық модельдері сияқты жаңа бағыттарды қамтиды [38].

Экстракция және ион алмасу комбинациясының тиімділігі

Зерттеулерге қарағанда, кейбір литий-ионды батареялардан металдарды алу жобаларында экстракция арқылы Al, Cu, Mn сияқты элементтердің 99 %-дан астамы селективті түрде алынған, ал кейін басқа металдар да жоғары тиімділікпен іріктелген. Бұл гидрометаллургиялық процестердің көпкомпонентті жүйелерді параллель модельдеу мен реагенттік схемалар арқылы нақты өндірістік масштабта да жүзеге асырылатынын көрсетеді [39]. Ғасырлар бойы гидрометаллургияның дәртсіздігі әдістері басты рөл атқарса да, 2023 жылы Коеп Binnemans және Peter Tom Jones тұрақты гидрометаллургияның 12 принципі ұсынды. Бұл принциптер ресурстарды, энергияны және реагент тұтынуды азайтумен қатар, параллель әдістердің тиімділігін арттыруға мүмкіндік берді. Мысалы: реагенттердің қайта өңделуі; Су айналымы жабылуы; Бөлуде қатты селективтілік; Процестердің энергия тиімділігі [40, 41].

Параллель гидрометаллургиялық әдістер энергия мен уақыт үнемдеуге мүмкіндік береді, себебі бір уақытта бірнеше металды бөліп алу жүзеге асады. Бұл өндірісте энергия шығынын азайтуға, өндірістік уақытты қысқартуға және жалпы құнын төмендетуге септігін тигізеді [42].

Параллель бөлу процестерінің қарастырылған теориялық негіздері жүйенің физика-химиялық күйін болжауға және реакциялардың бағытын

алдын ал түсінуге мүмкіндік береді. Дегенмен, бұл теориялық қағидаларды нақты технологиялық жағдайларда іске асыру үшін ерітіндідегі тиімді компоненттерді ажыратудың тиімді тәсілдерін таңдау маңызды. Осыған байланысты, металдарды селективті бөліп алу үшін иондарды бөлу және тазартудың негізгі әдістеріне тоқталайық.

1. 3 Иондарды бөлу және тазарту әдістері

Қазіргі таңда Гидрометаллургиялық процестерде металдарды бөлу және тазарту әдістері тек химиялық реакциялар негізінде ғана емес, сондай-ақ термодинамикалық, кинетикалық, сорбциялық және электрохимиялық факторларға сүйенеді. Көпкомпонентті ерітінділерде бір металдың әрекеті басқа иондардың қатысуымен күрделенеді, сондықтан селективтілік, кешен түзілу тұрақтылығы, диффузия коэффициенттері басты рөл атқарады [43].

Термиялық металлургиялық әдістерімен салыстырғанда гидрометаллургиялық тәсілдердің өзгеше ұтымды тұстары байқалады, өйткені бұл әдістердің металды ажыратып алу шамасы үлкен, болжамды, оңай басқарылады және сапасы жақсы өнім түрлерін өндіреді [44]. Гидрометаллургиялық әдістерге экстракция, адсорбция, тұнбаға түсіру сонымен қатар ион алмастыру технологиялары жатады.

Тұндыру әдісі – сұйықтықтағы металл бөлшектерін ерімейтін қосылысқа айналдыру арқылы бөліп алу процесі. Бұл процесс көп жағдайда химиялық реагенттерді қосу арқылы орындалады, соның нәтижесінде металл гидроксидтері, сульфидтері немесе карбонаттары түрінде тұнбаға түседі. Тұндыру әдісі қарапайымдылығымен және арзандығымен ерекшеленеді, сондықтан өндірістік масштабта кеңінен қолданылады. Дегенмен, оның селективтілігі кей жағдайда төмен болуы мүмкін, яғни бірнеше металл бір мезгілде тұнбаға түсуі ықтимал. Ғылыми зерттеулерде тұндыру кинетикасын, кристалдану механизмдерін және тұнбаның құрлымын басқару маңызды бағыттардың бірі болып табылады. Тұндыру – сирек кездесетін жер металдарын өндіріп алудың ең оңай әдісі, бірақ осы әдістің біраз осал тұстары кездеседі. Мысалы, қажетті металды өндіріп алу үшін химиялық реагенттердің артық көлемін қажет етеді, тұнба түзіледі және де концентрациясы төмен металдар үшін қолайсыз [45].

Экстракция (сұйық-сұйық экстракция) – металл иондарын бір-бірімен араласпайтын екі сұйық фаза арасында таратуға негізделген әдіс. Әдетте су фазасындағы металл иондары органикалық еріткішке арнайы экстрагенттердің көмегімен көшіріледі. Бұл әдіс жоғары селективтілігімен және металдарды тиімді бөліп алу мүмкіндігімен ерекшеленеді. Экстракция процесі бірнеше сатылардан тұрады: экстракция, жуу және қайта экстракция (реэкстракция). Қазіргі зерттеулерде экстрагенттердің жаңа түрлерін синтездеу және олардың комплекс түзу қасиеттерін зерттеу маңызды рөл атқарады. Бұл әдіс сирек және бағалы металдарды алу кезінде кеңінен қолданылады. Сирек жер металдарын алу үшін экстрагенттің көптеген түрлері зерттелген, соның ішінде ди (2-этилгексил) фосфор қышқылы [46].

Күкіртті фосфор органикалық қышқылдар (Суанех 301, Суанех 302 және Суанех 923, Суанех 925) алайда қолданыстағы экстрагенттер экстракция барысында басқа да металдарды қоса шығаратындықтан сирек жер металдарының қажетті таза мөлшерін алуды қиындатады [47].

Сорбциялық әдістер – металл иондарын қатты фазадағы сорбентке адсорбциялау принципіне негізделеді. Алтынды бөлу үшін активтелген көмір, полиамидтік және иониттік сорбенттер қолданылады. Ерітіндідегі токсикалық иондар (мыс, темір, мырыш) алдын ала тазартылуы керек, себебі олар алтынның адсорбциялық тиімділігін 15-25 % төмендетуі мүмкін [48].

Мысты бөлу үшін тиюретан немесе амин құрамындағы сорбенттер пайдаланылады, олар Cu^+ және Cu^{2+} иондарымен тұрақты кешен түзеді [49].

Темірді бөлу үшін катиониттік колонкалар мен гидроксид түзілу принципі қолданылады. Темір иондары феррицианид немесе гидроксид түрінде тұнбаға түседі, бұл процестің селективтілігін қамтамасыз етеді. Сорбциялық әдістердің негізгі артықшылықтары: жоғары селективтілік, көпкомпонентті ерітінділерді бөлу мүмкіндігі және экологиялық қауіпсіздік. Кемшілігі – сорбенттің қайта қалпына келтіру процесінің күрделілігі және кейбір металдардың төмен сорбциялық қабілеті [50].

Адсорбция – ерітіндідегі металл иондарын қатты сорбент бетіне жинақтау процесі. Бұл әдісте белсендірілген көмір, цеолиттер, полимерлі шайырлар және наноқұрылымды материалдар сияқты сорбенттер қолданылады. Адсорбция физикалық немесе химиялық күйде кездесуі мүмкін, бұл металл және сорбент арасындағы байланысу күшіне байланысты [51].

Әдіс жоғары тиімділігімен және төмен концентрациядағы металдарды бөліп алу қабілетімен ерекшеленеді. Қазіргі ғылыми жұмыстарда адсорбенттердің беткі қасиеттерін жақсарту, олардың сыйымдылығын арттыру және қайта қолдану мүмкіндігін зерттеу басты бағыттардың бірі болып табылады. Адсорбциялық әдістермен элементтерді сапалы дәрежелі ажыратуға және жоғарғы концентрациялық көрсеткішке қол жетуі мүмкін [52].

Сирек жер элементтерін бөліп алу үшін адсорбенттің сыртқы қабатында металл иондарына сұрыпты функционалды құрылымдар пайдаланылады. Сондықтан, әртүрлі адсорбциялық бағандар қажет болуы ықтимал. Адсорбция концентрациясы әлсіз ерітінділерден де металдарды шығара алуы мүмкін, сол себепті бұл әдісті өндірістік ластанған суларды тазарту үшін пайдалануға болады [53].

Сұйық мембраналар технологиясы – экстракция мен мембраналық бөлудің үйлескен түрі болып табылады. Бұл әдісте металл иондары донор ерітіндісімен акцептор ерітіндісіне арнайы сұйық мембрана арқылы өтеді. Сұйық мембрана көбінесе органикалық еріткіш пен тасымалдаушы реагенттен тұрады. Бұл технология жоғары селективтілік пен төмен реагент шығынымен сипатталады. Сонымен қатар, бір уақытта тасымалдау және концентрлеу процестері жүреді, бұл оны тиімді етеді. Ғылыми әдебиеттерде сұйық мембраналардың тұрақтылығы, массалық алмасу жылдамдығы және өнеркәсіптік қолдану мүмкіндіктері кеңінен зерттелуде [54].

Ион алмасу технологиясы – ерітіндідегі металл иондарын қатты фазадағы ион алмастырғыш шайырлармен алмастыру арқылы жүзеге асатын процесс. Бұл әдісте катиондидтер мен анионидтер қолданылады, олар ерітіндідегі иондарды өз құрылымындағы иондармен алмастырады. Ионалмастырғыш колонкалар металл иондарын селективті алмастыру арқылы бөледі. Катион алмастырғыш колонкалар мысты, никельді және темірді бөлу үшін қолданылады. Анионалмастырғыш колонкалар цианидтік ерітіндідегі алтынды алу үшін қолданылады. Бұл әдіс параллель бөлуге тиімді, себебі әр металл өз селективті катион немесе анион орнымен байланысты [55].

Ион алмасу жоғары селективтілікке ие және ерітінділерді терең тазартуға мүмкіндік береді. Бұл әдіс әсіресе су тазарту, сирек жер металдарын бөлу және радиохимия салаларында кеңінен қолданылады [56]. Қазіргі зерттеулерде ион алмастырғыш материалдардың құрлымын жетілдіру, олардың механикалық және химиялық тұрақтылығын арттыру мәселелері қарастырылуда. Ионалмастырғыш әдістерде ерітіндінің рН мәні, температура және иондық күш маңызды. Мысалы, жоғары иондық күш колонканың тиімділігін төмендетуі мүмкін, сондықтан процесті бақылауда ұстау керек. Жалпы алғанда, аталған гидрометаллургиялық әдістер металдарды тиімді түрде бөліп алу мен тазартудың заманауи тәсілдері болып табылады. Әр әдістің өзіндік артықшылықтары мен шектеулері бар, сондықтан нақты өндірістік жағдайға байланысты олар жеке немесе кешенді түрде қолданылады [57].

1.3.1 Гидрометаллургиялық процестерде алтынды бөлу әдістері

Алтын – бұл химиялық элемент, оның символы Au және атомдық саны 79. Ол металдардың ішінде ең инертті және химиялық тұрақты болғандықтан, құрамында өзгерістер болмайды және коррозияға төзімділігі өте жоғары. Алтынның физикалық қасиеттері ерекше: ол сығымдалмай, бір атом қалыңдығындағы сымға дейін созылуы мүмкін, сонымен қатар бейберекет күйде 1 граммы 1 м²-ге дейін созуға болады, бұл оның ең икемді және созылғыш металл екенін көрсетеді [58].

Алтын суда және ауада коррозияға түспейді, көптеген қышқылдармен әрекеттеспейді, тек тек aqua regia (патша арағы) сияқты ерекше қоспаларда еріп, хлороаурит иондарын түзеді. Алтын табиғатта химиялық жағынан тұрақты еркін (native) күйінде кездеседі, бұл оның жоғары стандартты редокс потенциалы мен коррозияға төзімділігімен түсіндіріледі, сондықтан алтын әдетте басқа элементтермен химиялық қосылыстар түзбей, жеке металл түрінді сақталады [59].

Ғылымда алтынның табиғи кездесуі бірнеше режим бойынша қарастырылады:

Еркін алтын – бұл металл ретінде жеке өзі орналасқан қалып, ең экономикалық маңызды және ең көп кездесетін түр. Электрум – алтын мен күмістің табиғи қосылысы, онда күміс саны айтарлықтай өзгеріп отырады. *Коллоидтық алтын*, яғни өте ұсақ бөлшектер немесе нанобөлшектер түрде минерал беттеріне адсорбцияланған алтын [60].

Латентті алтын – басқа минералдардың кристалды торына атомдық немесе иондық түрде енгізілген, яғни алтын пирит сияқты минералдардың кристалдық матрицасында «жиі көрінбейтін» түрде болады.

Органикалық байланысқан алтын – көміртекті минералдармен немесе органикалық заттармен күрделі кешендер түрінде кездеседі [61].

Алтын кендері әдетте гидротермальды жүйелерде түзіледі – бұл жоғары температуралы және қысымды сұйықтардың жер қыртысының жарықтары арқылы қозғалып, су ішіндегі еріген алтын мен басқа элементтерді алып келулері. Температура, қысым, рН және құрамында байланысқан иондардың өзгеруі алтынды ерітіндіден тұндыруға және кен қондырымдарын қалыптастыруға әкеледі [62].

Құрамында алтыны бар кендер көп түрлі болады: олар негізінен аллювийлі және түндік кен орындары болып бөлінеді.

Аллювийлі кендер – өзен арасында немесе шөгінділерде механикалық жолмен жиналған алтын бөлшектері, ал *түндік кендер* – кварц желілері немесе сульфидті минералдардың ішінде пайда болған алтын.

Бағалы кендердің ішінде алтын көбінде пирит пен арсенопириттің ішінде «invisible gold» түрінде, яғни өте ұсақ бөлшектермен немесе минерал торына енген күйінде кездеседі, бұл оны өңдеуді күрделендіреді. Алтынның жер қыртысында таралуы өте сирек – орташа концентрациясы тек шамамен 0,004 мг/кг (ppm), сол себепті алтынды экономикалық тұрғыдан өндіру үшін оның белгілі бір жерде концентрациясы жоғаруы болуы қажет [63].

Алтын ең жиі гидротермальды жетектерде және плацерлі шөгінділерде кездеседі, сондай – ақ сульфидті минералдарда өте ұсақ бөлшектер ретінде «жабылған» түрде де болуы мүмкін [64].

Алтын иондарын ерітіндіден бөліп алу үшін [65]:

- Ерітінді құрамындағы басқа металл иондарына әсер етпейтін арнайы адсорбенттер таңдалады;
- рН-ты бақылау арқылы Au^{3+} түріндегі комплекстердің беріктігі тура басқарылады;
- Кейде органикалық экстрагенттер арқылы алтын органикалық фазада топтасады.

Алтынды ерітінділерден (көбіне цианидті) бөлудің басты әдісі – белсендірілген көмірге адсорбциялау [66].

Ғалымдардың зерттеулері: Кристофер Флемминг пен Майкл Николлстың іргелі еңбектерінде $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ белсендірілген көмір бетіндегі функционалды топтармен иондық жұптар түзу арқылы байланысатыны дәлелденген. Қазіргі таңда СІЛ технологиясы алтын өндірісінің 90,00% қолданылады [67].

Ион алмасу шайырлары: Джон Марсен мен корт Хаус өз зерттеулерінде күшті негізді аниониттердің (мысалы, Amberlite) көмірге қарағанда мыс пен мырыш қатысында алтынға жоғарғы селективтілік көрсететінін атап өткен [68].

Аффинаждау: Электролиттік тазартуда Вольвилл процесі қолданылады. Мұнда алтын хлорауратты ерітіндіде (HCl қатысында) 99,99% тазалыққа дейін жетеді. Миллер процесі (Хлормен тазарту) механизмі. Бұл әдіс балқытылған

алтын құймасы арқылы хлор газын жіберуге негізделген. Процестің химиялық негізі қоспа металдардың алтынға қарағанда хлормен әрекеттесуге термодинамикалық бейімділігінің жоғары болуында жатыр. Ең алдымен, балқымадағы негізгі қоспа металдар (темір, мырыш, мыс) хлормен реакцияға түсіп, хлоридтер түзеді [69]:



Күміс қоспасы хлормен әрекеттесіп, балқыған алтынның бетіне жеңіл шлак түрінде қалқып шығатын күміс хлоридін түзеді [70]:



Алтын тек барлық қоспалар толық тотығып болғаннан кейін ғана хлормен реакцияға түсе бастайды, бұл процестің аяқталғанын білдіреді [71]:



Вольвилл процесі – электрохимиялық аффинаж механизмі. Бұл процесс тұз қышқылымен алтын хлоридінен тұратын электролитте жүретін электрохимиялық тотығу-тотықсыздану реакцияларына негізделген. Процесс барысында анодтағы алтын иондалып ерітіндіге өтеді, ал катодта аса таза металл түрінде тұнады. Анодта алтынның еруі және хлороаурат кешенінің түзілу реакциясы жүреді [72]:



1.3.2 Мысты иондарын бөлу және тазарту: SX-EW технологиясы

Мыс иондарын бөлу саласында гидрометаллургиялық және адсорбциялық әдістер кең қолданылады. Мыс иондарын Cu^{2+} тазартудағы әлемдік стандарт – Solvent Extraction – Electrowinning-Еріткіш экстракциясы – электрлендіру (SX-EW) [73].

Экстрагенттердің рөлі. Ричард Сиверс пен Гэри Крейн оксимді экстрагенттерді LIX сериясын енгізу арқылы мыс гидрометаллургиясында төңкеріс жасады. Экстракция механизмі келесідей:



Бұл реакция мысты рН 1,5-2,0 аралығында темірден селективті бөлуге мүмкіндік береді [74].

Электроэкстракция: Тазартылған ерітіндіден мыс катодқа жиналады. Дугл Робинсонның зерттеулерінде анодтардың коррозиясын азайту және «қышқыл тұманымен» күресу үшін ББЗ (беттік белсенді заттар) қолдану тиімділігі көрсетілген.

Бұл әдіс мыстың таза түрін өңдеуге, сондай-ақ басқа металдардан бөлек алу мүмкіндігін береді, себебі электролит құрамын басқару арқылы Cu^{2+} қалдығын $0,01 \text{ г/дм}^3$ төмендетуге болады [75].

Адсорбция және ионалмасу. Мыс иондарын судан алу үшін кең таралған әдістің бірі – аниониттердің көмегімен сорбция. Төмен-негізді аниониттермен көмекші зерттеулерде: ерітінді концентрациясы $10\text{-}15 \text{ ммол/л}$ болғанда мыс иондарының сорбциядан алыну дәрежесі $98,3\text{-}99,6\%$ жеткені анықталды; сорбция тез орындалып, теңгерім жағдайына алғашқы $10\text{-}15$ минутқа жетеді. Бұл көрсеткіштер мыс иондарын ағымды сулардан жоғары өнімділікпен алып тастауға мүмкіндік береді [76].

1.3.3 Темірді бөліп алу және ерітіндіні тазарту

Темір иондарын бөліп алу кезінде ең жиі қолданылатын жолдардың бірі – хроматография, гидролиз және рН-ты басқару [77].

Бағаналық хроматография. Хроматография арқылы Cu^{2+} және Fe^{3+} иондарын бөліп көрсету классикалық аналитикалық әдіс әрі практикалық зерттеулерде де қолданылады:

Мыс және темір үлестерін алдын-ала дайындап, бағанадан өткізгенде: Fe^{3+} аумағы қарқынды көк түске; Cu^{2+} аумағы қоңыр түске боялады. Бұл аналитикалық химиядағы қарапайым бөлудің көрнекі мысалы болса да, зертханалық практикада Fe^{3+} мен Cu^{2+} арасындағы селективті айырмашылықты көрсетеді [78].

рН-қа байланысты бөлу. Темір иондарын бөлу тиімділігі көп жағдайда шешімнің рН байланысты: рН төмен болғанда Fe^{3+} толық ерігенде, рН 3-ке жақындаған сайын $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гидроксиді түзіліп, иондар шөге бастайды. Сонымен бірге мыс пен темірдің селективті бөлімі кезінде (Cu/Fe) коэффициенттері рН-тың жоғарлауына байланысты күрт өседі. Темір Fe^{3+} , Fe^{2+} – түсті металдар технологиясындағы ең зиянды қоспа. Оны бөлудің үш негізгі гидролитикалық әдістері бар: Ярозит –процесі, Гетит –процесі, Гематит-процесі арқылы:

Ярозит-процесі: Темірді сілтілік металдар (K, Na) немесе аммоний катысында ярозит $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ түрінде тұндыру. Джон Дютризак пен Джон Джамбор бұл процестің термодинамикалық тұрақтылығы мен өндірістік тиімділігін толық сипаттаған.

Гетит-процесі: Темірді а- FeOON түрінде тұндыру. Бұл әдіс ерітіндідегі темір концентрациясын 1 г/л ден төмен түсіруге мүмкіндік береді.

Гематит-процесі: Темірді автоклавты жағдайда (жоғары температура мен қысымда) а- Fe_2O_3 түрінде бөлу. Алан Монамиус бұл әдістің артықшылығы ретінде алынған өнімнің (гематит) экологиялық қауіпсіздігін және оны пигмент ретінде қолдану мүмкіндігін атап өткен [79].

1.3.4 Алтынның қолданылуы

Алтын негізінен бижутерия және зергерлік бұйымдарда пайдаланылады, себебі оның сұлулығы мен коррозияға төзімділігі сәндік заттар үшін таптырмас қасиет болып табылады.

Ол қаржы және инвестициялық құрал ретінде, мысалы, алтын слиткілер, монеталар және алтын қорлары түрінде маңызды рөл атқарады, өйткені алтын экономикалық тұрақтылықты қамтамасыз ететін «қауіпсіз актив» болып есептеледі [80]. Алтынның электроника мен микроэлектроникада қолданылуы да кең, өйткені ол жоғары өткізгіштікке ие және коррозияға төзімді: мысалы, микросхемалардағы контактілер мен ұялы телефондардағы қосқыштарда пайдаланылады. Сондай-ақ ол стоматологияда (тіс протездері, пломбалар мен көпірлерде) және кейбір медициналық жабдықтарда кенінен қолданылады [81].

Ғарыштық және аэрокосмостық техникада алтын қорғаныс қабаты ретінде пайдаланылады, өйткені ол ультракүлгін сәулелерден қорғайды және температураның кенет өзгерістеріне төзімді. Сонымен қатар алтын радиологиялық белгілеу және диагностикалық құралдарда, кейбір дәрілік препараттарда, сондай-ақ химиялық катализатор ретінде өнеркәсіптік реакцияларда қолданылады. Алтынның оптикалық қасиеттері мен жылу өткізгіштігі оны лазерлерде, телекоммуникациялық құрылғыларда және жоғары дәлдіктегі датчиктерде қолдануға мүмкіндік береді. Соңғы жылдары алтын нанотехнологияларда, мысалы дәрілік тасымалдау жүйелері, биомаркерлер және фототермиялық терапияда белсенді қолданылуда, бұл оның қолдану ауқымын айтарлықтай кеңейтті [82].

1.3.5 Алтынды анықтаудың аналитикалық әсері

Алтынды талдау оның химиялық инерттілігіне және табиғи нысандардағы өте аз концентрациясына байланысты күрделі процесс болып табылады [83].

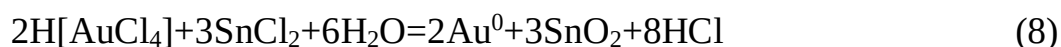
I. Сапалық анықтаудың әдістері

Бұл әдістер үлгі құрамында алтынның бар-жоғын микро- немесе макро деңгейде растау үшін қолданылады [84].

1. «Патша арағымен» тотықтыру. Алтын тек күшті тотықтырғыш ортада ериді. Бұл процесс диссертациялық зерттеулерде үлгіні дайындаудың негізгі кезеңі болып табылады:



2. Касий күлгінін алу реакциясы. Ерітіндіге қалайы (II) хлоридін қосқанда алтын (III) иондары тотықсызданып, тұрақтандырылған коллоидты алтын түзіледі. Бұл өте сезімтал реакция [85]:



Ерітінді қою күлгін немесе қызыл түске боялады.

Микрокристаллоскопиялық сынама. Алтын (III) иондарының цезий

хлоридімен (CsCl) әрекеттесуі нәтижесінде микроскоп астында анық көрінетін сары – қызғылт сары түсті ине тәрізді кристалдар түзіледі [86]:



II. Сандық анықтаудың классикалық әдістері

1. Гравиметриялық әдіс. Алтынды ерітіндіден металдық күйге дейін тотықсыздандырғыштармен (қымыздық қышқылы, гидрохинон немесе темір (II) сульфаты) тұндырады. Тұнбаны сүзіп, күйдіріп, тұрақты массаға дейін өлшейді [87].

2. Купеляция әдісі. Кен үлгілері үшін сенімді әдіс. Процесс 1000-1100 °C температурада жүреді. Алтынды қорғасынмен бірге балқытып, қоспа металдарды тотықтыру арқылы бөледі. Соңғы кезеңде алтын-күміс қорытпасын азот қышқылымен өңдейді. Қалған таза алтынды өлшеп, оның мөлшерін (сынамасын) есептейді [88].

3. Йодометриялық титрлеу. Реакция алтын (III) иондарының йодид-иондарын тотықтыруына негізделген. Бөлінген бос йодты натрий тиосульфатымен титрлейді [89].

III. Заманауи физика-химиялық әдістер

1. Атомдық – абсорбциялық спектроскопия (ААС) [90]:

Зерттеу жұмысындағы ең кең таралған әдіс. Ол бос алтын атомдарының 242,8 нм толқын ұзындығында жарықты жұтуына негізделген. Артықшылығы: Өте жоғары сезімталдық 10^{-5} - 10^{-6} [91].

2. Экстракциялық-фотометриялық әдіс.

Алтынды Родамин Б немесе кристалл күлгіні сияқты органикалық реагенттермен кешенді ассоциат түрінде бензолмен экстракциялайды. Ертіндінің оптикалық тығыздығын спектрофотометрде өлшейді.



1. Инверсиялық вольтамперометрия:

Электрохимиялық әдіс. Алтынды алдын ала электрод бетіне жинақтап, кейін оны еріту кезіндегі тоқтың максимумын өлшеуге негізделген. Өте аз концентрацияларды (10^{-9} М) анықтауға мүмкіндік береді.

4. Индуктивті байланысқан плазмалы масс – спектрометрия (ICP-MS).

Ең заманауи және қымбат әдіс. Ол үлгінің плазмада иондап, массалары бойынша бөледі. Бұл әдіс алтынмен бірге барлық ілеспе элементтерді бір уақытта анықтауға мүмкіндік береді [92].

1.3.6 Алтынды қайта өңдеу

Қазіргі уақытта минералдық – шикізат базасын кеңейту және Қазақстан Республикасының алтын қорын ұлғайту елдің үдемелі индустриялық – инновациялық дамуының өзекті міндеттері болып табылады. Себебі, мемлекетіміздің теңгеріміндегі құрамында алтыны бар шикізат қорларының

сарқылып жатуы бір жағынан, ал екінші жағынан құрамы күрделі әрі құрамында алтыны бар шикізатты қайта өңдеуді қиын санатына жатады [93].

Қойылған міндеттерді шешу үшін шикізаттың типтері мен төзімділігіне байланысты технологиялық ерекшеліктері бар, құрамында алтыны бар қиын алынатын шикізатты қайта өңдеуге жіберу маңызды. Әлемдік және отандық практикада құрамында алтыны бар шикізатты қайта өңдеу үшін дәстүрлі түрде цианидтік әдістерді пайдаланады. Олар бір жағынан құрамында алтын бар қиын алынатын шикізатты қайта өңдеу үшін тиімділігі төмен және екінші жағынан экологиялық қауіпті болып келеді [94]. Осыған байланысты құрамында алтыны бар қиын алынатын кендер мен концентраттарды гидрометаллургиялық өңдеудің неғұрлым тиімді және экологиялық таза тәсілдерін әзірлеу алтын металлургиясының маңызды міндеттерінің бірі болып табылады. Қазіргі уақытта осы талаптарға шыдайтын перспективалы цианидсіз тәсілдердің қатарына автоклавтық әдіс жатады. Ол металл сульфидтерінің неғұрлым толық тотығуына мүмкіндік береді. Олардың көпшілігімен алтын ассоциацияланған, демек, бұл әдіс алтынның неғұрлым жоғары алынуын қамтамасыз етеді.

Сонымен қатар, автоклав процесі алтын алудың цианидтік тәсілдеріне қарағанда экологиялық таза процесс болып табылады. Алтынмен байытылған шикізаттың технологиялық ерекшеліктері оны қайта өңдеу технологиясын таңдауды анықтайды. Құрамында алтын бар кендер мен концентраттардың қиын алынуы зиянды заттардың (сурьма, мышьяк, көмірді және сазды компоненттердің), кеннен алтын алуды қиындататын сульфидтері мен металл оксидтері бар дисперсті алтынның еркін және дәнекерленген ассоциацияларының болуымен байланысты [95].

Құрамында алтыны бар Республикамыздың көптеген кендері «металы қиын алынатын» кендерге тән болып келеді [96, 97]. Жер қыртысының жоғарғы горизонттарында ол көмірдің және сазды – шламды бөлшектердің болуымен, жыныс құраушы минералдарға көмумен байланысты, сондай-ақ жер қыртысының орташа және төменгі горизонттарында ол жұқа дисперсті алтынның сульфидтермен және металл оксидінің ассоциацияларымен анықталады. Құрамында алтыны бар «қиын алынатын» кендердің басқа ерекшеліктеріне заттық құрамы (мышьяк пен сурьманың зиянды қоспаларының болуы) дисперсиялық алтынның ірілігі мен бүркемелігінің сипаты, алтынның геометриялық формалары және тағы басқа жатады [98]. Қайта өңделетін алтын құрамды шикізаттың технологиялық ерекшеліктеріне байланысты қайта өңдеудің әртүрлі тәсілдері металлургиялық тәсілдер мен құрамдастырылған байыту тәсілдері, тікелей байыту немесе металлургиялық тәсілдер қолданылады [99]. Алтын құрамды шикізат бар кендерді байыту тәсілдері кен дайындау тәсілдерінен (ұсақтау, елеу, сұрыптау, ұсақтау) және дайындалған кенді байыту әдістерінен (гравитация, флотация, магнитті сепарация және тағы басқа) тұрады [100].

Құрамында еркін ірі және орта алтыны бар кендердің барлық түрлерін өңдеу кезінде кеннен көрсетілген іріліктің еркін алтынын толығымен табысты бөліп алатын кенді ірі ұсақтау немесе дезинтеграциялау және гравитациялау

сияқты байыту әдістерін қолдану жеткілікті [101]. Кендерді еркін орта, ұсақ жіңішке алтынды ашу үшін, әдетте жұқа ұсақтау қолданылады, бірақ ол тегістелген және қауымдасқан дисперсті алтынды толық ашпайды. Сондықтан құрамында тегістелген және қауымдасқан дисперсиялық орташа, ұсақ және жіңішке алтын бар кенді байыту үшін флотация немесе металлургиялық әдістерді күйдіру, цианирлеу және амальгамация ретінде қолданады және өте сирек жағдайларда – экстракциялық гравитациялық тәсілдер (бөлектеу машиналарында, концентрациялық үстелдерде байыту және тағы басқа) қолданылады [102].

Бұл ретте флотациялық үдерістер таңдалып алынған тәсілді және тасушы минералдардың флотациялық қасиеттерін есепке алуды талап етеді [103]. Мысалы, ауыр түсті металдарды алу үшін оңтайлы және олардың қасиеттерін ескеретін флотация жағдайлары, алтынды алу үшін әрдайым қолайлы емес, әсіресе сульфидті күкірт концентрациясы 100-500 мг/л, алтын флотациясын басу басталатын жоғары құнарлы орта. Сондықтан флотация кезінде тәжірибелік түрде ортаның қалыпты рН мәндерін және күкіртті натрийдің концентрациясын, селективті және тиімді жинағыштармен ксантогенаттардың үйлесімін (МКБТ, S-703) іріктейді, сондай-ақ ұсақтаудың дамыған сызбаларын және флотациялық операциялардың сатылылығын қолданады. Бұл ретте ашық кезде еркін ірі алтынды гравитациямен, ұсақтау сатылары арасындағы орташа ірілік алтынды және ұсақ флотацияны алдын ала бөліп алуды көздейді [104].

Құрамында ұсақ, жұқа және жұқа дисперсті алтыны бар кенді өңдеудің осындай күрделі технологиялық сызбаларын жеңілдету үшін байыту әдістері металлургиялық әдістермен біріктіріледі: цианирлеу, тотықтырғыш күйдіру немесе балқыту. Құрамында алтын бар кендерді өңдеудің металлургиялық тәсілдері, сондай-ақ беті ашылған кеуекті алтыны бар кендер үшін де қолданылады. Дұрыс пішінді алтын (дөңгелек, текше) кеннен гравитациямен жақсы алынады, бірақ флотациямен нашар болып келеді [105].

Құрамында алтыны бар тотыққан, аралас, аз сульфидті алтын-кварцты, баланстан тыс кедей кендерді [106], кенденуі бос (цианидтелетін, ашық өсінділерде) ұсақ және жұқа алтынмен, беткі қабаты ашық (тотықты қоспасыз) жарықшақтарға бөлінген техногендік материалдарды зиянды қоспасыз (мышьяк, сурьма, көміртегі) өңдеу үшін цианидті схема пайдаланылады: алдын ала кендайындау (ұсақтау, ұнтақтау, жіктеу және тағы басқа) және байыту әдістерін қолданбай ұсақталған кендер мен материалдарды тікелей үймелеп шаймалау (Серро Колорадо кендері, Май, Кузнецов, Меркьюр, Олимпиада, Лопухов, Рудная, Кировское, Покровский, Воронцовск, Васильковское, Жанан Орталық Мұқыр Суздаль Шоқысы) [107, 108].

Еркін ірі ұсақ алтынмен тотыққан және аралас кендер гравитациялық цианидтеу схема бойынша өңделеді (Тибек -Май, Олимпияда кендері). Жұқа дисперсті күйдегі алтын сульфидтермен және құрамында мышьяк бар минералдармен ассоцияланған аралас, аз сульфидті алтын-колчеданды полиметалл кендері кен дайындаудың дамыған тәсілдері (Серро Колорадо кендері), шыңдау (Коннемар кендері), құрамында мышьяк бар кендерді

бактериялық сілтілеу (Олимпияда кендері), автоклавты тотықтыру (Меркьюр кендері) сияқты алдын ала (үймелеп шаймалауға дейін) ашу әдістерін пайдалана отырып өңделеді [109, 110].

Құрамында алтыны бар сульфид кендерін өңдеудің цианидсіз технологиясы Тобато зауытында (Кова-Сейко кәсіпорны, Жапония) қолданылады. Онда алтынды, сондай-ақ оған ілеспе басқа да құнды компоненттерді; күкіртті, мысты, мырышты, қорғасынды, күмісті концентраттан шығару жоғары температуралы хлорлау (хлоридовозгонка) әдісімен концентраттарды тотықтырып күйдіруден басталады. Бұл технология концентраттардан металдарды жоғары дәрежеде айдауды қамтамасыз етеді, мысты – 92%, қорғасынды – 95%, мырышты – 98,2%, алтынды – 97%, күмісті – 82% [111].

Мысалы, бірнеше он жыл бойы еріткіштерді цианидтермен салыстыра отырып зерттеген және технологиялық бағалау бойынша жүйелі зерттеулермен Иргиредметте (Иркутск асыл және сирек металдармен алмаздар ғылыми зерттеу институты) бірқатар еріткіштерді зерттеу және технологиялық бағалау жөнінде жүйелі зерттеу жұмыстары жеткілікті түрде көрсетілген. Олар үшін берік алтын мен күміс кендердің түрлері тиокарбамидті шаймалау (ТКШ) негізінде қайта өңдеудің цианидсіз гидрометаллургиялық технологиясы неғұрлым ұғымды ұсынылады. Зерттеу барысында еріткіштердің кинетикалық белсенділігі мен әсерінің селективтілігі, олардың әртүрлі конструкциялық материалдарға әсері бойынша агрессивтілігі, реагенттердің құны (ірі масштабты өндірістің мүмкіндіктерін есере отырып) ерітінділерден металдарды алудың тиімді әдістерінің болуы, сондай-ақ ағынды суларды және гидрометаллургиялық өндірістің қалдықтарын залалсыздандырудың сенімді тәсілдерінің болуы сияқты факторлар зерттелді [112, 113].

Кен шикізаттың технологиялық түрлері анықталды, оларға қатысты тиокарбамидті технология техникалық-экономикалық тиімділікті цианидтеумен салыстырғанда анағұрлым жоғары болуын қамтамасыз ете алды. Оларға, ең алдымен, бір мезгілде алтын мен мыс, алтын мен сурьма бар кешенді рудалары мен концентраттар: күміс кендері (көбінесе сульфидті нысандардағы күміс) сондай-ақ өзге де кейбір материалдар, оның ішінде құрамында Au және Ag кездесетін асыл металдардың (мыс, мырыш, уран және тағы басқа) гидрометаллургиялық өндірісінің өнімдері [114].

Соңғы жылдары алтынды бромды шаймалау процесі әлемнің көптеген елдерінде өте белсенді зерттелді. Бұл еріткішке қызығушылық негізінен оның алтынға, сондай-ақ басқа да асыл металдарға (Ag, Pt, Pd) қатысты жоғары кинетикалық қабілеттілігінен туындады. Иргиредметтің ғалымдары еріткіштерді келесі кезектілікте пайдалану кезінде алтынның еру белсенділігі төмендегенін көрсетті: бром хлор сілті цианидтері тиокарбамид. Бұл тұжырым асыл металдардың гидрометаллургиясында бромды сілтілеуді қолданудың үлкен перспективаларын куәландырады. Бастапқы шикізатта алтынның химиялық депрессорларының (негізінен мыс пен сурьма минералдарының) немесе NaCN

еркін алтынның ірі бөлшектерінің болуына байланысты цианидтеу үлкен ұзақтықпен сипатталатын кендер мен концентраттар тиімді өңделеді [115].

1.3.7 Алтын өндіру технологиясы

Алтынның гидрометаллургиясындағы сорбция әдістері кең қолданылуда, мұнда металдың концентрациясын тиімді арттыруға қол жеткізіледі, әсіресе құрамындағы алтын мөлшері өте төмен кендерді өңдеу кезінде [116]. Сонымен, құрамында алтыны бар кендерде алтынның мөлшері 0,5 -5 г/т құрайды. Руданы цианид ерітінділерімен сілтілеу кезінде өнімді ерітіндідегі алтынның концентрациясы 1-10 г/м³ болады. Содан кейін алтынды аниониттерге, көмірге немесе ион алмастырғыш шайырларға сорбциялау кезінде алтынның концентрациясы 5-15 кг/т жетеді. Осылайша алынған компоненттің концентрациясы мың еседен астам артады [117]. Сорбенттерді қолдану цианидті ерітінділерден алтын алудың басқа әдісі – цементтеу алмастыруға мүмкіндік береді. Алтынды цементтеу фильтрация шығындарының көп болуына байланысты көп еңбек талап ететін процесс болғандықтан, цементтеу әдісі сорбция әдісімен алмастырылады, өйткені оны ерітіндіден тікелей жүргізуге болады. Алтынды алудың сорбциялық технологиясындағы маңызды кезеңдердің бірі – сорбенттің регенерациясы. Бұл операцияны жүргізу кезінде ерітіндіден сорбцияланған алтынды тиімді десорбциялау ғана емес, сонымен қатар сорбентті қайта пайдалану үшін оның бастапқы қасиеттерін қалпына келтіру қажет. Осы арқылы сорбция әдісінің экономикалық тиімділігі қамтамасыз етіледі [118].

Алтынның сорбциялық экстракциясы үшін негізінен NR₂ типті әлсіз негіздік функционалды топтары мен NR₃ типті күшті негіздік топтары бар кеуекті құрылымды АМ-2В екі функционалды анион алмастырғыш қолданылады, мұнда R – CH₃. АМ-2В анионитінің хлор ионы бойынша жалпы алмасу сыйымдылығы 3,2 мг-экв/г, меншікті бетінің ауданы 32 м²/г, негізгі кеуектердің орташа радиусы шамамен 100 А⁰, масса тығыздығы 0,42 г/см³, ал хлор түріндегі ион алмастырғыштың ісіну коэффициенті 1,2 құрайды [119].

Кесте 1 – Руда целлюлозасынан алтынды алу кезінде сұйық фазаның құрамы келесі шектерде ауытқиды, мг/дм³:

Элементтер	Мәннің өзгеру диапазоны (шектері)	Өлшем бірлігі
Алтын (Au)	0,8 –0,9	мг/дм ³
Мырыш (Zn)	2,4 –6,5	мг/дм ³
Мыс (Cu)	4,0 –5,7	мг/дм ³
Кобальт (Co)	0,3 –0,5	мг/дм ³
Никель (Ni)	0,1–0,5	мг/дм ³
Цианидтер (CN ⁻)	80 –100	мг/дм ³
Темір (Fe)	6,5 –12,9	мг/дм ³
Сутектік көрсеткіш(pH)	9,5 –10,5	мг/дм ³

Ион алмастырғыштардың селективтілігі алтын бойынша ионалмастырғыш сыйымдылығының цианидті руда массалары мен ерітінділеріндегі алтынмен бірге жүретін негізгі қоспалар үшін ион алмастырғыш сыйымдылықтарының қосындысына қатынасы ретінде бағаланды [120].

АМ-2В аниониті сорбциялық қабілеті бойынша басқа аниониттерден асып түседі және алтын-цианидті кешенді анағұрлым таңдамалы сорбциялайды. АМ-2В анионитінің алтынға қатысты салыстырмалы селективтілігі АМ шайырына қарағанда 6 есе жоғары (кесте-1) [121].

Кесте 2 – Ион алмастырғыштардың сорбциялық сыйымдылығы және селективтілігі.

Ион алмастырғыш маркасы	Сыйымдылығы, мг/г						Таңдау
	Au	Ni	Fe	Zn	Cu	Co	
АМ	5,7	1,8	27,8	6,4	21,3	1,0	0,10
АМ-2В	12,8	1,4	3,9	5,0	98,8	0,8	0,62

Алтынның цианидті комплексті ионының және ілеспе негізгі металдардың сіңу жылдамдығын анықтау барысында алтынды сорбциялау кезінде тепе-теңдік күйге 50-60 сағ ішінде жететіні анықталды. Темірдің сорбциялық қабілеті тепе-теңдік мәніне АМ-2В анион алмастырғышы үшін 10 сағатта, ал АМ анион алмастырғышы үшін 20 сағатта жетеді [122].

Мырыш-цианидтік кешен ионы АМ анион алмастырғыш баяу сіңіреді. Мыс пен никельді АМ және АМ-2В анион алмастырғыштары салыстырмалы түрде баяу сорып алады (мысқа қанығу уақыты 50 сағат, ал синергетикалық никель кешені үшін 30 сағат [123]. Әдетте, алтынның сорбциялық экстракциясы бәсекелес қоспалардың жоғары концентрациясы кезінде құрамында алтыны аз ерітінділер мен суспензиялардан алынады. Қалдық целлюлозасының сұйық фазасындағы алтын мөлшері 0,02-0,03 мг/дм³ аспауы керек, сондықтан сорбент алтынның бастапқыдан қалдыққа дейінгі концентрация аралығында жоғары сіңіргіштік қабілетке ие болуы керек (кесте-2) [124].

Алтынның тепе-теңдік концентрациясы 0,8-0,9 мг/дм³ болған кезде және көрсетілген қоспаның құрамында АМ-2В анион алмастырғышының сыйымдылығы АМ ион алмастырғыштың сорбциялық қабілетінен 2 есе жоғары. Алтын аймағындағы кеуекті ион алмастырғыш үшін изотерманың тік көтерілуі (0,1 мг/дм³) осы ион алмастырғыштың алтынға қатысты селективтілігінің жоғары төмен концентрациясын көрсетеді және алтынның бос қалдық концентрациясын алуға мүмкіндік береді [125].

Сорбенттердің тиомочевина (тиоурей) ерітінділерімен регенерациясы

ТМД елдерінің кәсіпорындарында реакцияға сәйкес катионды кешендер түзіле отырып, тиомочевинаның артық мөлшерімен қышқыл ортада алтынның анионды цианидті комплекстерін жоюға негізделген алтынды тиоурей ерітінділерімен десорбция әдісі қолданылады [126]:



Ең тиімді десорбент – қышқылдық ерітінділер: тиоурей (тиомочевиналар) (8-9% $\text{CS(NH}_2)_2$ және 2,0-2,5% күкір немесе тұз қышқылы). Тиомочевиналар төмен концентрацияларында да (4,5-6,0%) алтынның толық қалпына келуін алуға болады, дегенмен бұл жағдайда бастапқы шайырдағы мыс мөлшері 3-5 мг/т аспауы керек, өйткені ерітіндідегі мыс концентрациясының жоғары болуы алтынның толық емес десорбциясына әкеледі [127]. Алтынды элюциялау процесінде тиомочевинаның қышқыл ерітінділері, әдетте, салыстырмалы түрде азғана көлемде (5мг/г аспайды) алтынды десорбциялайды, бірақ мыс – толықтай, мырыш және темір-әлсіз. Температураның көтерілуі тиоурей (тиомочевина) қышқылды ерітінділерінде алтынның десорбция үдерісін біраз жылдамдатады. Алайда, термиялық тұрақсыз аниониттерге байланысты 60 °C-тен жоғары қыздыру ерітінділері орынсыз [128]. Қаныққан шайырларды қышқылмен алдынала өңдеу алтынның қышқыл тиоурей ерітінділерімен десорбциясын едәуір жақсартады, элюенттің бірінші көлемінің қышқылдығын алып тастайды. CN^- ионы және қоспалардың бөлігі де өңделеді. Тиоурейның регенерациясы үшін бірқатар әдістер ұсынылды, бірақ олар жеткіліксіз тиімді болды. Атап айтқанда, қоспалардың жинақталуынан болатын элюаттар мәселесі шешілмеген, ұсынылған тазарту әдістері қымбат (улы) реагенттерді қолданады және олардың ыдырауына байланысты реактив жоғалады [129]. Тиоционат ерітінділері аз селективті алтын десорбенттері болып табылады; сызықтық анион CNS^- жақындығы анион алмастырғыштар үшін Cl^- , OH^- , CN^- , NO_3^- жақындығынан асады. Сондықтан оның басқынш эффектісі түсіп, ауыр металдардың еріген қоспаларының әсерінен әлдеқайда күшті, нәтижесінде асыл металдар сорбциясының нашарлауына, тиімділіктің төмендеуіне әкелуі мүмкін [130].

1.3.8 Металл қоспаларын анион алмастырғыштардан тазарту мәселелері.

Алтынды арнайы элюент ерітінділерімен (тиоурей, ацетон және т.б) десорбциялау кезінде қоспалардың бір бөлігі анион алмастырғышта қалады. Бұл сорбцияның нашарлауына, тиімділіктің төмендеуіне және алтынның жоғарлауына әкелуі мүмкін, сондай-ақ қалдықтар целлюлозасының сұйық фазасымен байланысты шығындарды туғызады [131]. Ион алмастырғыштарды циркуляцияда, сорбциялық-десорбциялық циклде сәтті қолдану үшін сорбцияланған компоненттерді шайыр фазасынан толығымен алып тастау қажет [132]. Темірдің 80 г/дм³ NaNO_3 ерітіндісімен немесе 80 г/дм³ NH_4NO_3 қоспасымен десорбциялауға болады; сондай-ақ 7 г/дм³ NH_4OH . Концентрацияланған цианидті ерітінділер (40-60 г/дм³ NaCN) темірдің десорбенттері болып табылады.

Құрамында 230-350 г/дм³ болатын NH_4CNS ерітінділерімен толық қалпына келтіруге болады. Барлық жағдайда десорбция процесі элюент температурасының жоғарлауымен жеделдейді [133]. Мырышпен никельді күкірт (20 г/дм³), тұз немес азот (10 г/дм³), қышқылдарының ерітінділерімен толығымен кетіруге болады. Десорбент температурасының жоғарлауы мырыш

элюциясының параметрлеріне айтарлықтай әсер етпейді, ал мыс пен темірдің ассоциацияланған жоғарғы қалпына келу мүмкіндігі сақталады. Соңғысының толықтығы элюенттің көлеміне байланысты, ал мырыштың негізгі мөлшері ерітінділердің алғашқы бес көлемімен десорбцияланады. Мырыш пен күкірт қосылыстарының сілітілік ерітіндімен ($40 \text{ г/дм}^3 \text{ NaOH}$) селективті десорбциялау әдісі ұсынылды. Мыстың цианидті комплекстері концентрацияланған цианид ерітінділерінің шайырына ($40 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCN}$), тиоцианатты еріткіштерден ($230\text{--}250 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{CNS}$), тиоуреяның қышқыл ерітінділерінен десорбцияланады [134].

1.4 Ионалмастырғыш шайырлар

Қазіргі таңда химия ғылымы әлемінде полимерлер деген термин жиі айтылып жүр. Бұл түсінікті де, өйткені полимерлер техника, медицина салаларында, құрылыста, ауыл шаруашылығында, ғылыми зерттеу жұмыстарында, күнделікті жұмыс қажетін өтеуде барған сайын жиі қолданылып отыр [135]. Полимерлерді қолдану аясы жыл өткен сайын ұлғая түсуде өйткені ол көптеген заттардың орнына пайдаланылады, әсіресе, полимерлердің ішінде өндірістің көптеген саласында кеңінен пайдаланылып отырған ионалмастырғыш шайырлардың орны ерекше [136,137].

Ион алмастыратын полимерлер-қышқылдық немесе негіздік функционалды топтары ион ауыстыру қабілеттеріне ие, құрылымында кеңістік гельге ұқсас және макрокеуекті жүйелері бар жоғары дәрежелі молекулалы жасанды қосылыстар [138]. Ионалмастырғыш шайырлар әдетте *алмасу сипаттамаларына байланысты төрт негізгі* санатқа бөлінеді:

- Күшті қышқылдық катиондық алмастырғыштар;
- әлсіз қышқылдық катиондық алмастырғыштар;
- күшті негіздік аниондық алмастырғыштар;
- әлсіз негіздік аниондық алмастырғыштар [139].

Бұл шайырлар арзан бағасы мен кең қолданылуына байланысты қоршаған орта үлгілерінен радионуклидтерді алу және алдын ала концентрлеу үшін жиі қолданылады. Ең көп қолданылатын катион алмастырғыштардың қатарына SO_3^- топтарын қамтитын күшті қышқылды сульфондалған шайырлар, сондай-ақ қышқылдығы аз фосфорланған және карбоксилденген шайырлар жатады [140]. Ионалмасу процестерінде кеңінен қолданылатын шайыр түрлеріне- катиондар мен аниондар жатады [141].

Катион алмастырғыш шайырлар – судың қаттылығын тиімді түрде төмендетеді, алайда бұл процесс нәтижесінде ерітіндінің қышқылдығы артады. Пайда болған қышқылдық суды тазалаудың келесідей сатысында анион алмастыру үдерісін жүргізу арқылы тазартылады. Катиондық шайырларды регенерациялау үшін де күшті қышқыл сұйықтықтары, мысалы тұз қышқылының су қосылған ерітіндісі пайдаланылады. Регенерация үдерісі барысында регенерациялаушы реагент шайыр арқылы өтіп, оның алмасу қабілетін қалпына келтіреді және байланысқан оң иондарды ығыстырып шығарады [142]. Катионалмастырғыш шайырдың формуласы: R-H .

Анион алмастырғыш шайырлар – күшті және әлсіз негізді болып бөлінеді. Күшті негізді анион алмасушылар рН кең диапазонында минус зарядын сақтап қалады, ал әлсіз негізді шайырлар жоғары рН жағдайында бейтарап күйге өтеді. Бұл әлсіз негізді шайырлардың протондану қасиетімен түсіндіріледі, соның нәтижесінде олар жоғары рН кезінде зарядтарын ұстап тұра алмайды. Соған қарамастан, әлсіз негізді шайырлар жоғары механикалық және химиялық тұрақтылығымен сипатталады. Бұл қасиеттер олардың ион алмасу жылдамдығының жоғарылығымен үйлесіп, органикалық тұздарды бөлу процестерінде тиімді қолданылуына мүмкіндік береді. Анион алмасу шайырларын регенерациялау, әдетте оларды натрий гидроксидінің сулы ерітіндісі сияқты күшті сілтілі ерітінділермен өңдеуді жүргізуді талап етеді. Регенерация үдерісі барысында реагент шайыр қабаты арқылы өтіп, байланысқан теріс иондарды ығыстырып шығарады және шайырдың алмасу қабілетін жаңартады [143]. Анион алмастырғыш шайырдың формуласы: R-ОН.

Сулы ерітінділерде иондық заттар ериді, ал иондар еркін қозғала бастайды. Зарядталған беттері бар кейбір ерімейтін заттар иондық ерітінділермен әрекеттесіп, белгілі бір иондарды таңдамалы түрде алып тастай алады, оларды басқаларымен алмастыра алады. Бұл процестер ион алмасу реакциялары деп аталады [144, 145].

Ион алмасу процесі алғаш рет тәжірбие жүзінде аммиакты органикалық қосылыстардан бөліп алу үшін пайдаланылады. Ағылшын ғалымдары Фолин мен Белл цеолитті зәр құрамындағы аммиактың мөлшерін Несслер реактиві арқылы табуға қолданды. Өйткені зәрді цеолиті бар ыдысқа аралыстырғанда аммиак түйіршіктеріне сіңеді де қалған заттар ерітіндіде өзгеріссіз күйде қалады. Қатты заттарды ерітіндіден бөліп алып, содан соң натрий сілтісімен аралыстырған кезде аммиак ерітіндіге қайтадан бөлініп шығады, ал оның мөлшерін белгілі Несслер реактиві арқылы табуға болады. Функционалды топтардың табиғи ерекшеліктеріне қарай карбоксил, сульфо және фосфор қышқылы деп бөлінеді. Сульфо қышқылды катиониттерді қышқылды немесе негізгі ортада, ал әлсіз ыдырауға ұшырайтын карбоксил катиониттерін негізгі ортада пайдалануға болады.

Қазіргі кезде сынды компаниялар Amberlite, Lewatit, Jupiter, Purotech, Purolite, Dowex, Ambersep кен өнеркәсібінде ионалмастырғыш шайырлармен жұмыс істейді. Бірақ, асыл металдарға селективті ионалмастырғыш шайырлардың түрі сирек кездеседі. Ионалмастырғыштар айқын иондарды өндіруде жоғарғы тиімділік байқатпайды және олардың қалпына келуі тым күрделі процесс болып табылады [146]. Сонымен қатар, ион алмастырғыш шайырларды пайдалану бір металды селективті түрде бөлуге бағытталғанын екерген жөн, бірақ өнеркәсіптік ерітінділерде әртүрлі бағалы компоненттер бар, бұл процесті күрделендіреді. Қазақстан Республикасында гидрометаллургияның технологиялық ерітінділерінен алтын, мыс және темірді тиімді бөлу үшін шетелде өндірілген синтетикалық ион алмастырғыш шайырлар кеңінен қолданылады [147]. Бұл шайырлар металдарды селективті түрде бөліп алу мүмкіндігімен ерекшеленеді және өнеркәсіптік процестерде жоғары тиімділік

көрсетеді. Заманауи ион алмастырғыш полимерлер жоғары алмасу мүмкіндігі мен сенімді жұмыс тұрақтылығына ие болады. Ион алмастырғыш шайырлар гидратацияға бейім гидрофильді бекітілген құрылымдардың болуына байланысты суда ісінуге қабілетті болып табылады. Алайда ионалмасу шайырларының шексіз ісінуіне, яғни толық еруіне, олардың құрылымындағы көлденең байланыстар кедергі жасайды. Иониттерді синтезде барысында енгізілетін торлаушы агенттің мөлшері көлденең байланыстыратын түзілу мүмкіндігін анықтайды. Көп жағдайда зарядталған иондар, атап айтқанда сутегі және гидроксил иондары, ісіну процесінің аса жоғары дәрежесін көрсетеді, ал көп зарядталған қарсы иондар керісінше, жүйенің сығылуына және тор түйіндері көлемнің азаюына алып келеді [148].

Әдеби шолуға қорытынды

1. Күрделі технологиялық ерітінділерде элементтердің бір мезетте әрі катиондық, әрі аниондық формаларда болуы оларды жоғары тазалықпен жеке-жеке бөліп алуды қиындатады. Сондықтан катиондық компоненттерді аниондық компоненттерден параллель бөлудің тиімді әдістерін жасауға деген қажеттілік үнемі өсіп отыр.

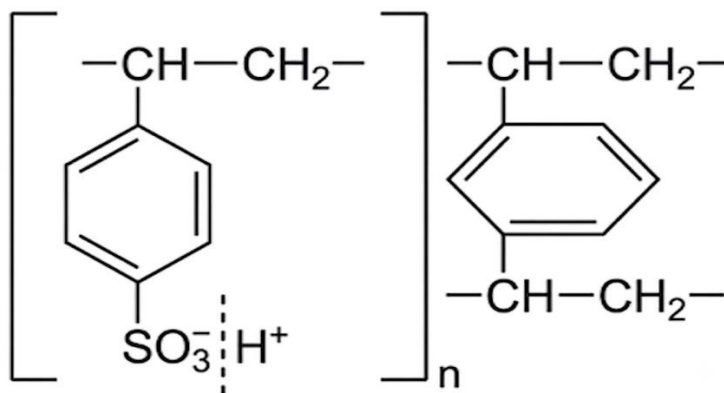
2. Шикізат қоры ретінде пайдаланылатын технологиялық ерітінділердің құрамындығы металдарды иондық формаларына қарай жіктеу энергияны үнемдейтін және өнімділігі жоғары технологиялық жүйелерді (схемаларды) қалыптастыруға негіз болады. Әсіресе, ерітінді құрамындағы негізгі компоненттер мен қоспалардың зарядтық күйін ескере отырып, оларды қатар бөлу процестері химиялық реагенттердің шығынын азайтуға және өндіріс тиімділігін арттыруға қолайлы жағдай жасайды.

3. Күрделі иондық құрамы бар ерітінділерді өңдеу барысында катиондар мен аниондарды параллель бөлу үшін арнайы таңдамалы сорбенттер мен ионалмасу технологияларын қолдану ең тиімді экологиялық таза гидрометаллургиялық әдістердің бірі болып табылады. Бұл әдіс ерітіндідегі қарама-қайшы зарядты компоненттерді бір технологиялық цикл ішінде селективті ажыратуға, сол арқылы технологиялық схеманы оңтайландыруға және алынатын өнімнің тазалығын қамтамасыз етуге жол ашады.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Бастапқы материалдардың, ерітінділердің және реагенттердің сипаттамасы

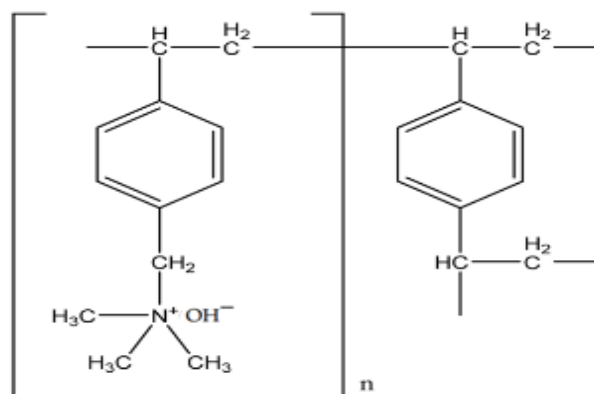
Катионит КУ-2-8 (H^+) (Новохим, Харьков, Украина) – стирол мен дивинилбензол сополимерін сульфохлорлау арқылы алынған күшті қышқылды гель типті катионалмастырғыш шайыр. Түйіршектер өлшемі 0,3-1,25 мм аралығында болатын, қою қоңыр және ашық сары гель тәріздес полиакрилат негізіндегі полимер болып табылады. Шайырдың құрамында 45-55% ылғал бар, ал құрғақ салмағы оның жалпы алмасу қабілеті 4,0-5,4 мэк/г деңгейінде болады [149]. Ол 120 °С дейін өзінің термиялық тұрақтылығын сақтап, рН диапазонында (0-14) ион алмасу белсенділігін сақтайды. КУ-2-8(H^+) катионалмастырғыш шайыры көбінесе минералсыздандыру, суды жұмсарту, ауыр металл иондарын сорбциялау сондай-ақ, гидрометаллургиялық үдерістерде кеңінен қолданылады. Оны органикалық синтезде катализатор ретінде де қолдануға болады. Сонымен қатар, металл өңдеу қалдықтарын қайта өңдеу үшін қайтарылатын және ағынды суларды тазарту үшін де пайдаланылуы мүмкін. КУ-2-8(H^+) катиониті суда және органикалық еріткіштерде ерімейді, құрамында радиоактивті компоненттер жоқ, ыстыққа төзімді [150]. Шайырдың ерекшелігі – оның жоғары ион алмасу сыйымдылығы, физика-химиялық тұрақтылығы, жылуға төзімділігі және жақсы гидродинамикалық сипаттамалары. КУ-2-8 химиялық құрлымы 3-суретте көрсетілген.



Сурет 3 – КУ-2-8 химиялық құрлымы

Анионит АВ-17-8 (Азот, Черкаскы, Украина)-стирол мен дивинилбензол сополимерінен алынған күшті негізді анионит. Түйіршектер өлшемі 0,4-1,2 мм болатын түсі ашық сарыдан қою сарыға дейін өзгертін, күшті негіздік гель тәрізді анион алмастырғыш шайыр. Анионит құрамында 50-60% ылғал бар, рН диапазонында 100 °С дейінгі термиялық төзімділікті көрсетеді [151]. Бұл ионалмастырғыштар гидрометаллургияда, соның ішінде әртүрлі табиғаттағы металл иондарын ерітінділерден тиімді бөліп алу үшін кеңінен қолданылады. Осмостық тұрақтылығымен, қышқылдарға, сілтілерге және тотықтырғыштарға жоғарғы химиялық тұрақтылығымен ерекшеленеді. АВ-17-8 аниониті суда және органикалық еріткіштерде ерімейді.

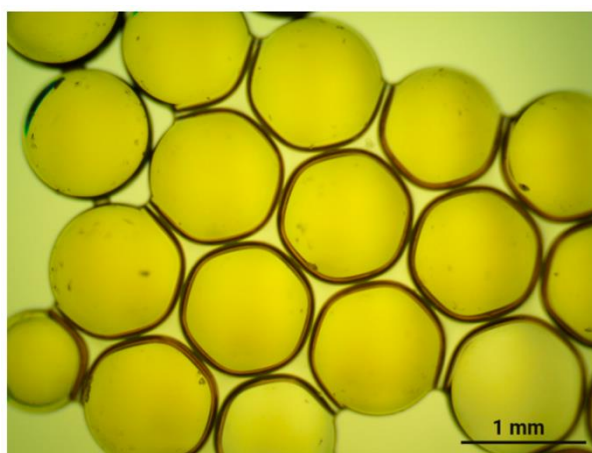
Мономердің молекулалық салмағы 190 г/моль. АВ-17-8 химиялық құрлымы 4-суретте көрсетілген.



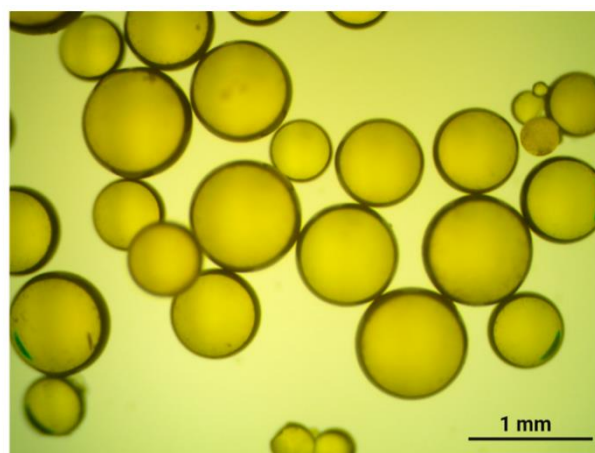
Сурет 4 – АВ-17-8 химиялық құрлымы

Интерполимер жүйесінде сульфоқышқылының КУ-2-8 функционалды топтары (H^+ формасы) бар күшті қышқылды катион алмастырғыш және төрттік аммоний функционалды топтары АВ-17-8 (OH^-) бар күшті негізді анион алмастырғыш қолданылды.

КУ-2-8 және АВ-17-8 ионалмасу шайырларының оптикалық микроскопиялық кескіндері микроскопын Levenhuk D32OL (Levenhuk, Inc., Тампа, Флорида, АҚШ) 40 есе үлкейтуде пайдаланып алынды. 5-суретте КУ-2-8 және АВ-17-8 ионалмасу шайырларының 40 есе үлкейтудегі оптикалық микроскопиялық кескіндері көрсетілген.



(a)



(b)

Сурет 5 – КУ-2-8 (a) және АВ-17-8 (b) оптикалық микроскопиялық кескіндері 40 есе үлкейту кезінде

2.2 Полиакрил қышқылы (ПАҚ), полиметакрил қышқылы (ПМАҚ), поли-4-винилпирдин (П4ВП) гидрогелдерін синтездеу және тазалау

Бастапқы заттардан гидрогелдерді алу үшін полимерлеу әдісімен тазартудың маңызы зор. Құрылғыларды максималды тазарту үшін дистилденген сумен мұқият шаю қажет. Тазартудың фракциялық, азеотропты немесе инертті газдағы экстрактивті айдау, кристалдану, сублимация және бағандағы

хроматография сияқты бірнеше әдістері бар. Мономерлерді жоғары дәрежеде тазарту мақсатында алдын-ала полимерлену әдісі қолданылады. Бұл процесте қыздыру, сәулелену, немесе инициаторларды қосу арқылы тазартылған мономер шамамен 10-20 % конверсияға дейін полимерленеді. Мономер полимерден азот атмосферасында фракциялық айдау арқылы бөлінеді. Осындай ішінара полимерлену кезінде белсенді қоспалар реакцияға түсіп, кейінгі негізгі полимерлену процесінің тиімділігі мен басқарылуын жақсарттады. Тәжірбие барысында полиакрил қышқылының $T=77^{\circ}\text{C}$ температурада, ал полиметакрил қышқылының $T=103^{\circ}\text{C}$ температурада айдалу жылдамдығы 2-3 секундта 1 тамшы таматыны анықталды.

Полиакрил қышқылы (ПАҚ) – сирек кездесетін полимерлі гидрогельдерін синтездеу үшін N,N-метилен бис-акриламид, ал инициатор ретінде $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ тотығу жүйесі қолданылды. Полиакрил қышқылының полимерлеу процесін жүргізу үшін 100 мл өлшеуіш колбаға 10 мл акрил қышқылының мономері алынып, үстіне 40 мл дистилденген су қосылып жақсылап араластырылды. Ерітіндіге N,N-метилен бис-акриламид тігуші агент қосып қыздырылды, реакцияның толық жүруі үшін 1 мл $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ инициаторы қосылды. Алынған колбадағы қоспалар арнайы ампулаларға құйылып, 1 сағатқа алдын ала $60\text{-}65^{\circ}\text{C}$ температураға дейін қыздырылған кептіру шкафына орналастырылды. Полиакрил қышқылы синтезделген гидрогелінің K_i (ПАҚ) ісіну коэффициенті 27,93 г/г.

Полиметакрил қышқылы (ПМАҚ) – негізіндегі гидрогельдер сирек тігілген радикалдық полимерлену әдісімен синтезделді. Полимерлену процесіне тігуші агент ретінде N,N-метилен бис-акриламид (Sigma-Aldrich, Дармштадт, Германия) ал инициатор ретінде $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Sigma-Aldrich, Дармштадт, Германия) тотығу-тотықсыздану жүйесі пайдаланылды. Полиметакрил қышқылының гидрогелін синтездеу келесі ретпен жүргізілді: Алдымен 10 мл метакрил қышқылының мономері 100 мл өлшеуіш колбаға алынып, үстіне бөлме температурасында 40 мл дистилденген су қосылды. Тігуші агент ретінде N,N-метилен бис-акриламид енгізілді, ол суда қыздырғанда толық ериді. Полимерлену процесін бастау үшін 1 мл $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ инициаторы қосылды, бұл реакцияның толық жүруіне мүмкіндік береді. Барлық алынған қоспалар арнайы ампулаларға құйылып, $60\text{-}65^{\circ}\text{C}$ температурада алдын ала қыздырылған кептіру шкафына 1 сағатқа орналастырылды. Синтезделген гидрогельдердің K_i (ПМАҚ) ісіну коэффициенті 20,65 г/г болды.

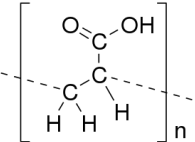
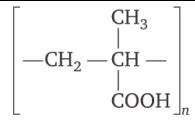
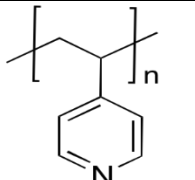
Поли-4-винилпиридин гидрогелі (П4ВП) – диметилформамид ортасында эпихлоргидринді тігуші агент ретінде пайдалану арқылы синтезделді. Бұл процесс гидрогельдердің үш өлшемді желісін қалыптастырып, нәтижесінде олардың механикалық беріктігі мен ісіну қасиеттерін жақсарттады. Поли-4-винилпиридин гидрогелін синтездеу үшін 4 г сызықтық поли-4-винилпиридин 15 мл диметилформамид еріткішінде толық ерігенше және біртекті болғанша араластырады. П4ВП гидрогелінде полимер молекулалары еріткіште кеңейіп, біртекті ерітіндіге айналады. Тігуші агент ретінде ерітіндіге 2 мл

эпихлоргидринді 65 °С температурада араластыра отырып, тамшылатып құяды. Синтезделіп алынған, гидрогельдің ісіну дәрежесі K_i (П4ВП) 3,34 г/г құрады.

Синтезделген (ПАҚ) полиакрил қышқылы, (ПМАҚ) полиметакрил қышқылы және (П4ВП) поли-4-винилпиридин гидрогелі полимердің еритін фракцияларынан және реакцияға түспеген өнімдерден тазарту мақсатында 14 тәулік бойы стационарлық жағдайда дистилденген сумен ұзақ уақыт жуылды. Дистилденген су күніне екі-үш рет ауыстырылып отырды. Гидрогельдердің тазалық дәрежесі жуылған судың меншікті электрөткізгіштігі мен рН мәндері тұрақталғанға дейін бақыланды. Тазартылған гидрогельдер кейіннен бөлме температурасында кептіруге орналастырылды.

Зерттеу барысында синтезделген және қолданылған гидрогельдердің негізгі қасиеттері 3-кестеде келтірілген.

Кесте 3 – Синтезделген гидрогельдердің негізгі қасиеттері

Гидрогельдің атауы	Құрылымы	Физикалық қасиеті	Шығымы	Ісіну коэффициенті	Тазалығы	Тығыздығы
Полиакрил қышқылы		Ақ түсті, мөлдір	84,1%	27,93 г/г	99,5%	1,09 г/см ³
Полиметакрил қышқылы		Ақ түсті кристалл	72,3%	20,65 г/г	99,9%	1,18 г/см ³
Поли-4-винилпиридин		Мөлдір түссіз	56,2%	3,27 г/г	99,2%	0,968 г/см ³

2.3 Құрылғылар мен жабдықтар

Келесі өлшеу құралдары мен техникалық жабдықтар пайдаланылды:

1. Аналитикалық электронды таразы Shimadzu AY220 (Жапония);
2. рН метр Metrohm 827 (Швейцария);
3. кондуктометр Эксперт-002 (Ресей);
4. спектрофотометр Jenway-6305 (Коул-Пармер, Ұлыбритания);
5. Плазмамен индуктивті байланысқан атомды-эмиссионды (ICP-OES) Optima 8300 DV спектрометрі (Perkin Elmer, Waltham, MA, АҚШ);
6. 500-4000 см⁻¹ дейінгі толқындар аймағындағы Фурье таратқышы бар NICOLET 5700 спектрофотометрі (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, АҚШ);
7. Көп функционалды дифференциалды сканерлеуші калориметрі DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия);
8. TG 209 F3 құрылғысында (NETZSCH, Зельб, Бавария, Германия).

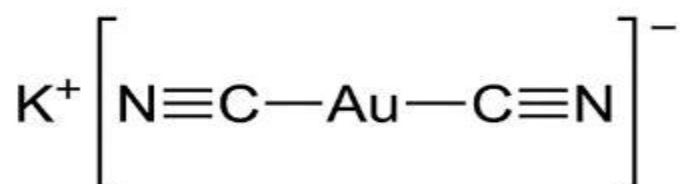
9. Auriga Crossbeam 540 SEM сканерлеуші электрондық микроскоп (Carl Zeiss, Germany).

2.4 Зерттеу және талдау әдістері

2.4.1 Ерітінділерді талдау әдістері

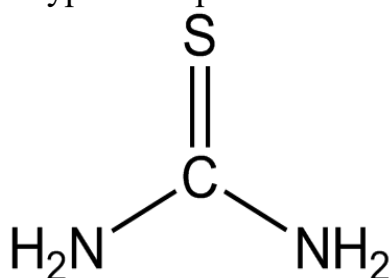
Ерітіндіні дайындау үшін калий дицианоауратын (I) ($K[Au(CN)_2]$) және калий гексацианоферраты (II) тригидратын ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) (Sigma-Aldrich, Дармштадт, Германия) пайдаланады. Алынған ерітіндідегі алтын және темір иондарының концентрациясы тәжірибе барысында дәлдікті сақтау мақсатында қатаң бақылауда ұсталды. Десорбция процессінде десорбент ретінде тиомочевина 9% және күкірт қышқылының 2% ерітіндісі пайдаланылды. Бұл ерітінді алтынды ионалмастырғыш шайырлардан тиімді десорбциялау қабілетіне ие болғандықтан таңдап алынды. Барлық ерітінділерді дайындау үшін тазартылған су пайдаланылды. Реагенттер қосымша тазартусыз қолданылды. Үлгілер A&D Company, Limited (Токио, Жапония) шығарған HR-100AZG аналитикалық таразыда өлшенді.

Алтын және темір иондары калий дицианоауратын (I) ($K[Au(CN)_2]$) және калий гексацианоферраты (II) тригидратын ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) (Sigma-Aldrich, Дармштадт, Германия) сулы ерітіндісінен интерполимерлік жүйелер арқылы адсорбцияланды. Суда жақсы ериді және ауада тұрақты. Калий дицианоауратын ($K[Au(CN)_2]$) молекулалық салмағы 288,1 г/моль. Оның химиялық құрлымы 6-суретте көрсетілген. Калий дицианоауратын ($K[Au(CN)_2]$) қосылысында алтын иондарының тотығу дәрежесі +1 болады.



Сурет 6 – Калий дицианоаураттың химиялық құрлымы

Полимерлерден алтынның десорбция процесінде десорбент ретінде тиомочевина 9% және күкірт қышқылының 2% ерітіндісінде жүрді. Тиомочевина, тиокарбомид деп те аталады, молярлық массасы 76,12 г/моль, ал тығыздығы 1,405 г/см³. Түссіз, кристалды қатты зат. Ол суда, метанолда, этанолда және пиридинде жақсы ериді. Бірақ, диэтил эфирінде аздап ериді. Оның химиялық құрлымы 7-суретте көрсетілген.



Сурет 7 –Тиомочевинаның химиялық құрлымы

2.4.2 Кондуктометриялық әдіс

Сулы ортаның меншікті электрөткізгіштігі мен рН шамаларын анықтау үшін кондуктометр МАРК 603 Expert 002 (Эконикс-сарапшы, Мәскеу, Ресей Федерациясы) және ортаның рН өлшеу үшін 827 рН-Lab (Metrohm, Herizau, Швейцария) құрылғылары қолданылады. Индикатор электродының потенциалы сутегі иондарының концентрациясына тікелей байланысты. Газ күйіндегі қышқыл сутегі мен қаныққан платиналы пластинкаға батырылған электрод сутегінің ионымен (H^+) тепе-теңдік күйде болады. Полимерлердің электрохимиялық қасиеттерін зерттеу қашықтықтан әрекет ету кезінде полимерлік құрылымдардың жоғары ионизацияланған аудандарының пайда болуын болжауға мүмкіндік береді [152].

2.4.3 Ісіну коэффициентін анықтау

Ісіну дәрежелерін (K_i) анықтау үшін гравиметриялық әдіс пайдаланылады. Гравиметриялық әдіс ісіну дәрежелерін анықтаудың көп қолданылатын әдісінің бірі. Кепкен және ісінген полимерлердің массасы SHIMADZU AY220 аналитикалық таразысында салмағы өлшеніп, төмендегі формула көмегімен ісіну дәрежесі (K_i) есептеліп шығарылды [152]:

$$K_i = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (12)$$

Мұндағы K_i – ісіну коэффициенті, г/г;

Сәйкесінше m_1 және m_2 (г) ісінген және құрғақ ион алмастырғыштардың массалары.

2.4.4 Сорбенттердің ИҚ- спектрлері

Интерполимерлі жүйенің құрлымдық және физика-химиялық қасиеттері жан-жақты зерттеу мақсатында келесі полимерлі талдаулар жасалды: функционалды топтарды анықтау үшін Фурье түрлендіру инфрақызыл спектроскопия (FTIR) пайдаланылды. Фурье түрлендірілген инфрақызыл спектроскопия толқын ұзындығының инфрақызыл жұтылуын немесе спектрлерге берілуін жинайды және өңдейді. Сорбенттердің инфрақызыл сигналдары Nicolet 5700 IR Фурье түрленуі бар спектрофотометрмен $500-4000\text{ см}^{-1}$ диапазонында түсірілді. Талданатын сорбент сынамаларын жақсылап майдалағанан соң сусыздандырылған калий бромидімен ұнтақ қоспасы жасалды. Дайындалған затты негізгі шағылысу компонентінің бетіне түгелдей тығыз орнығатындай қойып, сіңіргіш заттың сәулелік сигналы түсірілді. Дайындалған сынамалардың ИҚ-спектрлері тіркеліп, талдау жүргізілді [153,154].

2.4.5 Физико-химиялық зерттеу әдістері

Индуктивті байланысқан плазмасы бар атомды-эмиссиялық спектрометр (ICP-OES)

Аликвотты үлгілердегі алтын мен темір иондарының қалдық концентрациясы, индуктивті байланысқан плазмасы бар атомды-эмиссиялық спектрлік талдауыш аппарат (ICP-OES Perkin Elmer, Waltham, MA, АҚШ) арқылы анықталды. Бұл тәжірбиелік жұмыстағы алынған барлық үлгілер индуктивті байланысқан плазмасы бар атомды-эмиссиялық спектрометр (ICP-OES) пайдаланып талданды. Индуктивті байланысқан плазма электрондар мен иондардың саны бірдей жоғары иондалған инертті газ (аргон). Құралдың толқын ұзындығының диапазоны 167,021-852,145 нм дейін. Анықтау үшін өз диапазон нанограммнан (MS-ISP) микрограммға дейін (AES-ISP). Өлшеу қатесі 1% кем болған. Спектрлік сигналдың жиілігі пробадағы тиісті элементтің концентрациясына тікелей тәуелді.

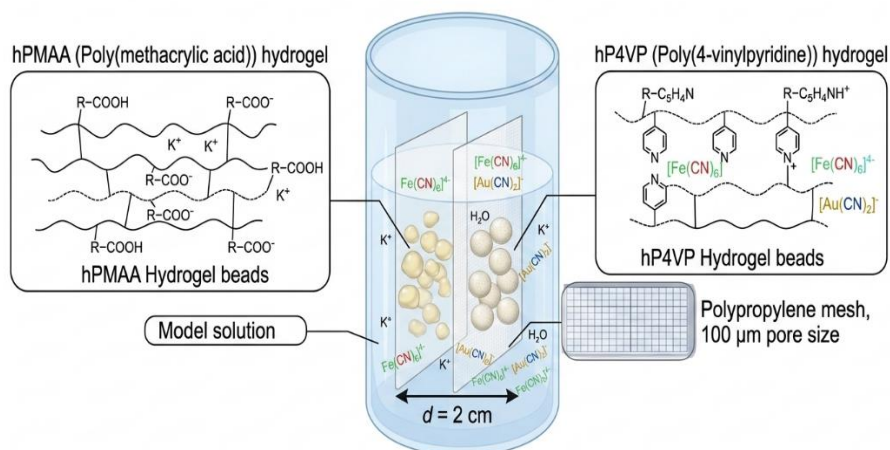
Термогравиметриялық (ТГА) және дифференциалды термиялық талдау (ДТА) әдістері

Термиялық тұрақтылықты анықтау үшін термогравиметриялық (ТГА) және дифференциалды термиялық талдау (ДТА) әдістері жүргізілді. Полимер текті сорбенттердің сіңіру үдерісіне дейінгі сонымен қатар сіңіруден кейінгі пробаларының термодеструкциясы TG 209 F3 аппаратында (NETZSCH, Зельб, Бавария Германия) 35-800 °C температура аралығында масса ауытқуын табу арқылы талдаудан өткізілді. Осы жағдайда қыздыру қарқыны (β) 10 °C/мин. Бейтарап атмосфера түрінде азот жұмсалды. Зерттеу үшін масса салмағы 3,38-4,72 мг үлгілер пайдаланылды. Дифференциалды сканерлеуші калориметрия тәсілімен полимерлі өнімдерді талдау солардың термиялық өзгеруін анықтау мақсатында жиі пайдаланылады. Негізгі мәнді термиялық өзгерістерге шыны тәрізді күйге ауысу температурасы, (T_k) кристалдандыру температурасы сондай-ақ балқу (T_6) температуралары жатады. Бақыланатын термиялық өзгерістерді өнімдердің ерекшелігін байқау үшін пайдалануға болады. Пробалардың термиялық ауысуы DSC 204 F1Phoenix құрылғысында (NETZSCH компаниясы) 80-250 °C температура арасында талдаудан өткізілді, қыздыру жылдамдығы (β) 10 °C/мин. Талдауға массасы 5 мг сынамалар жұмсалды.

Полимерлік қосылыстардың құрлымы және химиялық құрамын табу үшін SEM және EDS (Энергия диффузияы рентгендік спектрлік) талдаулары Auriga Crossbeam 540 SEM (Carl Zeiss, Germany) электрондық сканерлеуші микроскобында орындалды.

2.5 Интерполимерлі жүйелерді активтендіру

Екі гидрогель арасындағы қашықтықтан өзара әрекеттесуді жеңілдету үшін әрбір полимер жеке полипропилен торлы қоршауларға орналастырылды (кеуек өлшемі 100 мкм). Торлар модель ерітіндісі бар шыны стаканның ішінде 2 см белгіленген қашықтықта полимер желілерін физикалық түрде бөле отырып, иондар мен еріткіш молекулаларының еркін диффузиясына мүмкіндік береді (8-сурет).



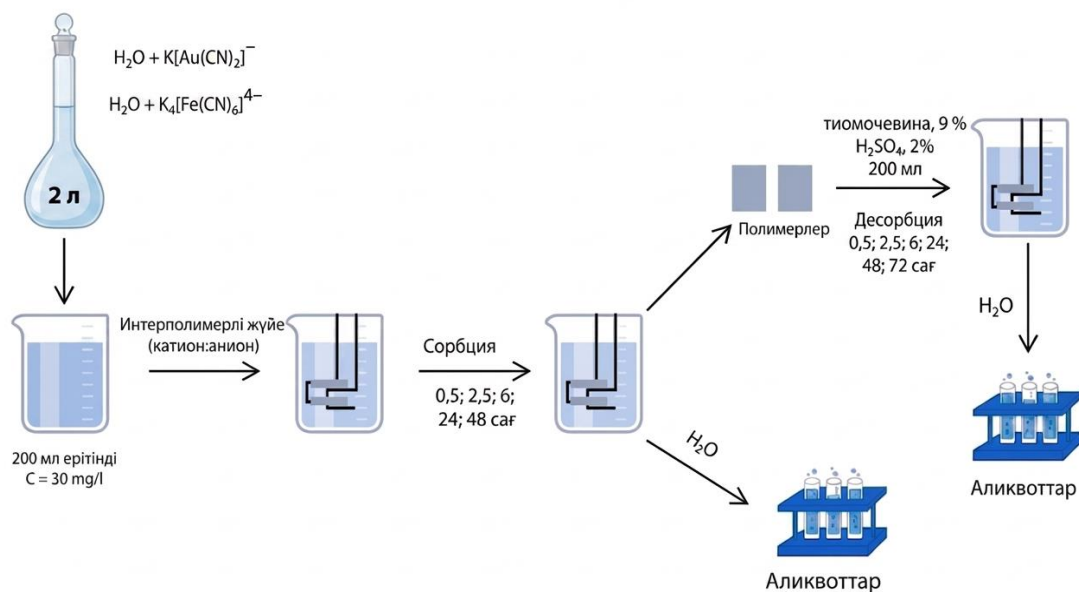
Сурет 8 – Сулы ортадағы гПМАК:гП4ВП интергельдік жүйесінің эксперименттік қондырғысының иллюстрациясы

Бұл тәжірбиелік қондырғы сорбциялық процестің тікелей физикалық жанасумен емес, ұзақ қашықтықтағы интергель әсерімен басқарылуын қамтамасыз етеді. Гидрогельдердің молярлық қатынастары 6:0, 5:1, 4:2, 3:3, 2:4, 1:5 және 0:6 ретінде өзгерді, ал әрбір тәжірбиелік қондырғыда полимер материалының жалпы мөлшері 6 мольде тұрақты болды.

2.6 Интерполимерлі жүйелердің сорбциялық және десорбциялық қасиеттерін зерттеу

Біздің тәжірибемізде әрбір ион үшін концентрациясы 30 мг/л болатын калий дицианоаураты ($K[Au(CN)_2]$) және калий гексацианоферрат (II) тригидрат ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) еріту арқылы құрамында алтын және темір иондары бар модельді ерітіндісі дайындалды. Бұл ерітінді интерполимерлі жүйенің сорбциялық тиімділігін бағалау үшін пайдаланылды. Тәжірибелер сорбциялық тиімділікті пен интерполимерлі жүйенің сорбция кинетикасын бағалау мақсатында 48 сағат бойы жүргізілді. Белгіленген уақыт аралықтарында (1 сағат, 2,5 сағат, 6 сағат, 24 сағат және 48 сағат) әр стаканнан ағымдағы сорбция процессін сараптау үшін көлемі 2 мл болатын аликвотты үлгілер алынды. Барлығы 35 аликвот алынып, бұл сорбцияның жүру динамикасын егжей-тегжейлі талдауға және алтын мен темір иондарының максималды сорбциясы үшін оңтайлы уақытты анықтауға мүмкіндік береді.

Алтын және темір иондарының сорбция және десорбция процестерінің тәжірбиелік бөлімі 9-суретте бейнеленген.



Сурет 9 – Иондардың сорбция және десорбция процестерінің тәжірбиелік бөлімінің сызба нұсқасы.

Полимердің сорбциялану дәрежесі (η) берілген формула негізінде есептелді:

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100\% \quad (13)$$

Мұндағы C_0 – металл бөлшектерінің ерітіндідегі бастапқы концентрациясы, мг/л; C_e – ерітіндідегі металл бөлшектерінің қалдық концентрациясы, мг/л.

КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимер жүйесінен алтын және темір иондары десорбциясын зерттеу үшін 9% тиомочевина мен 2% күкірт қышқылының қоспасы дайындалып, элюент ретінде пайдаланылды. Десорбция процесі 72 сағат ішінде жүргізілді, аликвот үлгілері (0,5 сағат, 2,5 сағат, 6 сағат, 24 сағат, 48 сағат және 72 сағат) уақыт аралықтарында алынды. Десорбцияланған иондардың шоғырлануы әдісімен анықталды. КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимерлі жүйесінен алтын және темір иондары десорбциясын зерттеу полимерлер қатынасына түрлі тиімділікті көрсетеді.

Десорбция дәрежесі (R) келесі теңдеу арқылы есептелді:

$$R = \frac{C_{дес}}{C_{сорб}} \times 100\% \quad (14)$$

Мұндағы $C_{дес}$ – десорбцияланған ионның концентрациясы (мг/л), ал $C_{сорб}$ – сорбцияланған ионның мөлшері.

Полимерлік тізбегі арқылы байланыстыру дәрежелерін анықтау

Алтын және темір иондарындағы полимер тізбектік құрылымымен байланысу көрсеткішін табу макромолекуланың иондарға ыдырау дәрежесін айқындайтын, сонымен қатар полимердің құрылымы мен тізбектерінің металл иондарының әрекеттесу дәрежесін сандық жағынан анықтауды көрсетеді. Полимердің түйін аралық буындарының металл иондары арқылы байланысу дәрежесі (θ) төмендегі формула арқылы есептелді:

$$\theta = \frac{v_{\text{сорб}}}{v} * 100\%, \quad (15)$$

мұндағы $v_{\text{сорб}}$ – сорылған металл иондарының массасы, моль; v – полимерлік зат массасы, моль.

Тиімді динамикалық алмасу сыйымдылықтарын анықтау

Ион алмастырғыш полимерлердің тиімді динамикалық алмастыру сыйымдылығы (Q) КУ-2-8(H^+) және АВ-17-8(OH^-) полимерлері мен полимерлік матрица ішіндегі иондар арасындағы өзара әрекеттесудің сандық көрсеткіші болып табылады. Бұл параметр ион алмасу процесіне қатысатын ионалмастырғыш топтардың санын сипаттайды және полимерлердің ерітіндіден атаулы иондарды тиімді түрде сіңіру қабілетін бағалауға мүмкіндік береді. Ионалмастырғыш шайырлардың тиімді динамикалық алмасу сыйымдылығы Q теңдеуді пайдаланып есептелді:

$$Q = \frac{v_{\text{сорб}}}{m_{\text{sorbent}}} \quad (16)$$

мұндағы $v_{\text{сорб}}$ – сорылған металл иондарының зат мөлшері, моль;

m – тәжірибеге пайдаланылған полимерлік зат массасы (егер ерітіндіге қос полимер қатысқанда, онда әрбір полимердің массасының жалпы салмағы есептеледі), г.

Десорбция кинетикасы эмпирикалық модельдерді, атап айтқанда псевдо-бірінші ретті (PFO) және псевдо-екінші ретті (PSO) теңдеулерін қолдана отырып, математикалық түрде сипатталады. Бұл модельдер уақытқа тәуелді десорбция деректеріне қолданылды, мұндағы q_t (мг/г) – t (сағ) уақытындағы полимердің бір граммына десорбцияланған ион мөлшері, ал q_e – тепе-теңдік десорбция сыйымдылығы. PFO теңдеуі:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (17)$$

мұндағы k_1 -PFO реакциясының жылдамдық константасы (h^{-1})
PSO моделі келесідей көрінеді:

$$q_t = \frac{k_2 q_e t}{1 + k_2 q_e t} \quad (18)$$

Мұндағы k_2 – PSO жылдамдық константасы ($\text{г мг}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

Модель сызықтық емес регрессияны қолдана отырып, сәйкестендіруден өтті, ал сәйкестендіру сапасы анықтау коэффициентін (R^2) қолдана отырып бағаланды. Концентрация деректерін сәйкестендіру үшін $q_t (C_{\text{des}} \times V)/m$, ретінде есептелді, мұндағы V - ерітінді көлем (мл), ал m - полимер массасы (г) Дегенмен, V/m тұрақты болғандықтан, C_{des} қолданылған пропорционалды жуықтау эквивалентті кинетиканы береді. Au(I) және Fe(II) иондарының бөліну коэффициенті (K_d) келесі формуланы қолдана отырып есептелді:

$$Kd = \frac{ZB}{B} \cdot \frac{V}{m}, \quad (19)$$

Мұндағы ZB – полимер сіңірген металл бөлшектерінің мәні; B - ерітіндідегі металл иондарының мөлшері; V - ерітіндінің көлемі (мл); m - полимердің массасы (г).

Иондардың бөліну коэффициенті (β) ерітінді көлемінің (V) және полимер массасының (m) бірдей мәндері үшін алынған, иондардың A және B таралу коэффициенттерін (K_d) келесі формуланы қолдана отырып бөлу арқылы анықталды:

$$\beta = \frac{Kd_A}{Kd_B} \quad (20)$$

2.7 Алынған мәліметтерді статистикалық өңдеу

Тәжірибені жасау мен талдау кезінде алынған соңғы көрсеткіштерге көптеген жағдайлар әсер етеді. Осыған байланысты тәжірбиелік деректерді түрлі нақтылықпен таңдауға рұқсат. Математикалық талдаудың тәсілдерін қолданып, негізгі метрологиялық параметрлерді есепке алуға және алынған нәтижелердің қайталануы мен дәлдігін сараптауға болады. Барлық сараптамалар кемінде үш қайтара жүргізілді. Көрсеткіштер орташа шама $\pm$ стандартты ауытқу (SD) үлгісінде ұсынылған, салыстырмалы стандартты ауытқушылық 2% жоғары емес. Бұл эксперименттік өлшеулердің жоғары дәлдігін көрсетеді. Деректерді өңдеу және статистикалық талдау, соның ішінде орташа мәндер мен стандартты ауытқуды есептеу Origin Pro 2024 бағдарламалық құралының (Origin Lab Corporation, Northampton, Массачусетс, АҚШ) көмегімен төмендегі формула арқылы есептелді:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X)^2}{n - 1}} \quad (21)$$

Мұнда:

S – стандартты ауытқу;

$\bar{X}$ – орташа арифметикалық мәні;
 X_i – анықталатын шама;
 n – өлшеулер саны.

Екінші бөлімге қорытынды

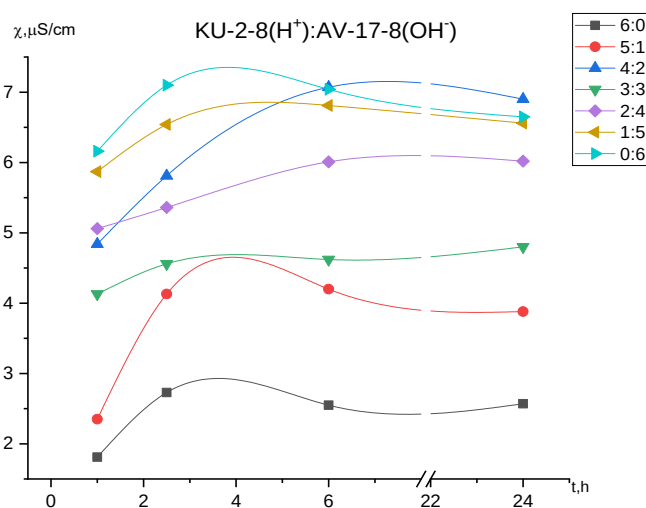
1. Бұл бөлімде интерполимерлі жүйелердің сулы ортада қашықтықтан әрекеттесу кезінде функционалды топтардың активтену (иондану) және конформациялық өзгеру заңдылықтарының теориялық негіздері анықталды.

2. Зерттеудің эксперименттік негізі құрылып, сорбенттерді синтездеу мен тазарту әдістемелері орындалды және жүйелердің қасиеттерін зерттеуге арналған физика-химиялық талдау әдістері таңдалды.

3 ТӘЖІРБИЕ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 КУ-2-8(H⁺) – АВ-17-8(OH⁻) интерполимер жүйесінің сулы ортада өзара активтелу ерекшеліктері

Полимерлер активтену кезінде жоғары иондану күйіне ауысады, бұл ерітіндінің электрөткізгіштігін және рН ортасын электрохимиялық қасиеттерін айтарлықтай өзгертеді. КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйелерінің электрөткізгіштігінің уақытқа байланысты өзгерістері (10-сурет). Полимерлі жүйеде тек КУ-2-8(H⁺) (6:0) болғанда ерітіндінің электрөткізгіштігінде ешқандай өзгеріс белгілері анықталмады. 6:0 қатынасында рН көрсеткіші 1 сағаттан кейін 7,9 максимумға көтеріліп, кейін 6 сағатта 5,95 түскенін байқаймыз (11-сурет). Зерттеудің әртүрлі уақыт аралығында (1; 2,5; 6 және 24) КУ-2-8(H⁺) 6:0 қатынасында (12-сурет) ісіну дәрежесі тұрақталды. Суреттен электрөткізгіштіктің минималды мәні 1 сағаттан соң 1,83-ке дейін төмендегенін байқаймыз [155].

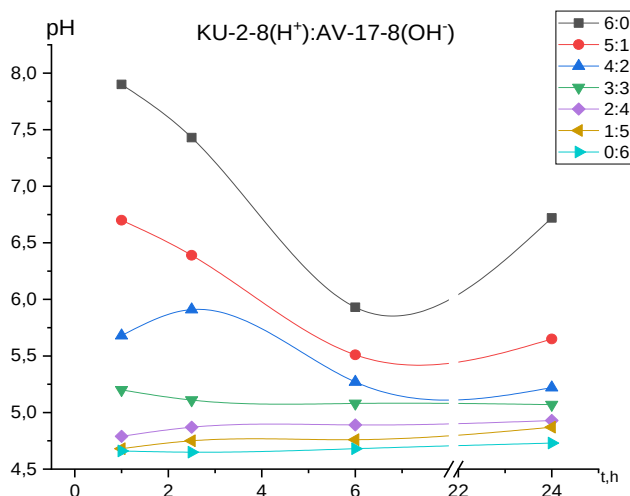


Сурет 10 – КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйелерінің қатысында су ерітінділерінің меншікті электрөткізгіштігінің уақытқа тәуелділігі

Сулы ортаның меншікті электрөткізгіштігі 5:1 қатынасында 2,5 сағаттан 24 сағатқа дейін біртіндеп жоғарылаған, дәл осы қатынаста рН мәні (11-суретте) 24 сағатта салыстырмалы түрде төмен мәнге жетеді. Полимерлердің өзара қашықтан әрекеттесуі нәтижесінде 6 сағатта (4:2) ортаның электрөткізгіштігі максималды мәнге жеткен, яғни 7,0 мкСм/См тең. Полимерлік тордың қозғалысын шектейтін және карбоксил топтарының диссоциациялануын тоқтататын комплекс түзілуімен түсіндіреміз. Электрөткізгіштіктің мәні 2:4 және 1:5 қатынастарында уақыт өте ақырындап артқан. Зерттеудің әрбір уақыт аралығында электрөткізгіштіктің (0:6) максималды көрсеткішті байқатты. Интерполимерлі жүйедегі электрөткізгіштіктің максималды мәндері су ерітіндісіндегі (H⁺) иондарының болуын көрсетеді (10-суретте).

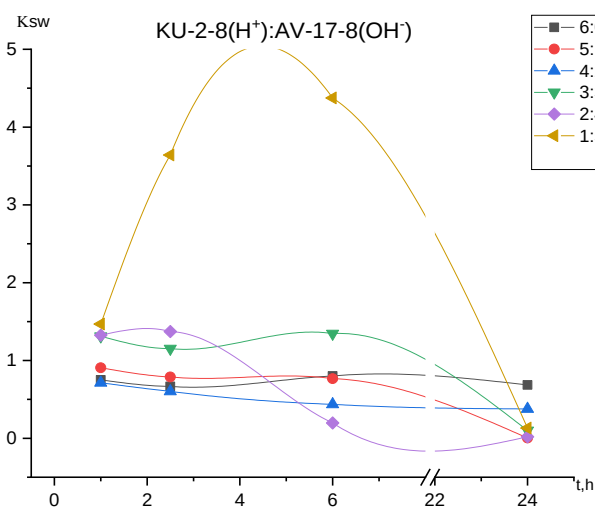
11-суретте КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) жүйесіндегі рН мәндерінің уақытқа байланысты ауытқуының кескіні берілген. Берілген графикте айтарлықтай

ауытқулар интерполимерлі жүйенің (6:0) қатынасында байқалады. Ерітіндіде рН мәндерінің түсуі H^+ немесе H_3O гидроксоний иондары концентрациясының көтерілуін білдіреді.



Сурет 11 – КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимерлі жүйесінің рН көрсеткіштерінің сулы ортадағы уақытқа тәуелділігі

рН ортаның алғашқыда жоғарлауы, ионалмастырғыш полимерлердің түйінаралық буындарының трансформацияға түсуіне байланысты болуы ықтимал. H^+ иондары ассоциациялар жойылған уақытта ионалмастырғыш полимерлердің H^+ иондарымен ассоциация түзеді. Жүргізілген зерттеулерден 5:1 және 4:2 қатынастарда ортаның рН мәні 2,5 сағатта максималдыға жетіп, біртіндеп төмендеген байқаймыз. Сулы ортаның рН көрсеткіші 3:3, 2:4, 1:5 сонымен қатар 0:6 қатынастарында бастапқы тәжірбие уақыты басталғаннан 24 сағатқа дейін ешбір ауытқу белгілері байқалмай, рН ортасы біртіндеп түскен.



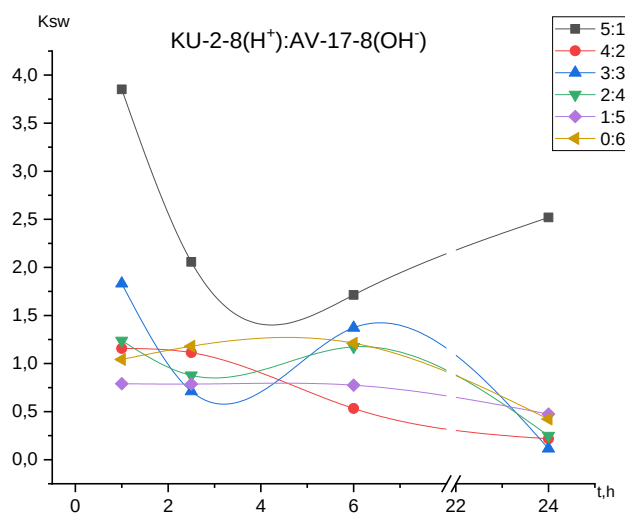
Сурет 12 – Анионит АВ-17-8(OH^-) қатысында КУ-2-8(H^+) ісіну дәрежесінің полимерлердің уақытқа тәуелділігі

12-суретте КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимерлі жүйесінің ісіну дәрежесінің әр түрлі уақытта өзгерістері сипатталған.

Полимерлі торлардың ісіну дәрежесінде бір тәуліктен соң 5:1 қатынаста аса қатты өзгеріске ұшырамаған, бұл полимер құрлымының сығылуының себебінен. Полимердің әрекеттесу уақыты 6 сағатқа жеткенде (3:3) ісіну деңгейі біртіндеп жоғарласа, (2:4) минимумға түсіп, 24 сағатта қайта көтерілген. Полимерлер қашықтықтан өзара байланысу кезінде қосымша ісінуге ұшырап, торап аралық байланыстың конформациялық өзгерісіне ауысады. Қашықтықтан өзара әрекеттесу нәтижесінде 1:5 қатынасында ісіну дәрежесі 6 сағатта максималды мәнге жеткен, бұл диссоциациялануы кезінде түзілген иондану көрсеткішімен айқындалады.

13-суретте АВ-17-8(OH^-) аниониттің ісіну көрсеткішінің түрлі мольдік қатынастарда кескіні көрсетілген.

Әрекеттесу нәтижесінде анионит АВ-17-8(OH^-) 5:1 қатынасында ісіну дәрежесі 1 сағатта максимумға 3,86 жоғарылаған. Бұл ерітіндідегі катиондардың жоғары концентрациясының салдарынан және карбоксил топтарының ыдырау көрсеткішінің төмендігінен. Ісіну көрсеткіші зерттелген барлық қатынастарда жоғарылап, белгілі бір уақыттан кейін сатылап түскенін байқаймыз. Себебі, полимерлердің бастапқы кезеңде ісініп, одан әрі біртіндеп суды ығыстыратын полимер құрылымының толық қаныққаны байқалады, ол кезде ісіну көрсеткіші тұрақталады.



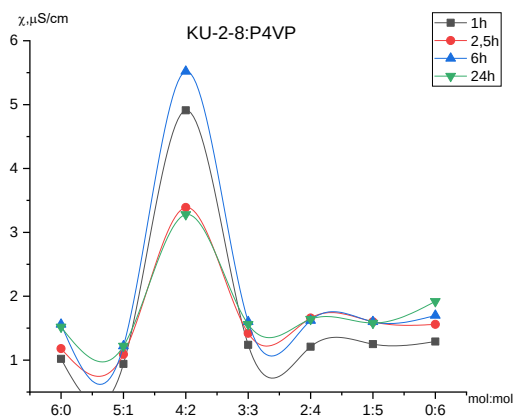
Сурет 13 – КУ-2-8 (H^+) қатысуымен АВ-17-8 (OH^-) ісіну коэффициентінің уақытқа байланысты өзгеруі

Ісіну коэффициенті бір тәулік өткен соң 4:2 қатынасында 0,25 азаяды. Себебі негізгі функционалды топтардың H^+ иондарының жоғары ісіну жылдамдығымен байланысуында. Әрекеттесу уақыты бір тәулікке жеткенде анионит АВ-17-8(OH^-) 2:4, 3:3 және 1:5 қатынастарында ісіну дәрежесі тұрақталып, минимумды көрсеткен.

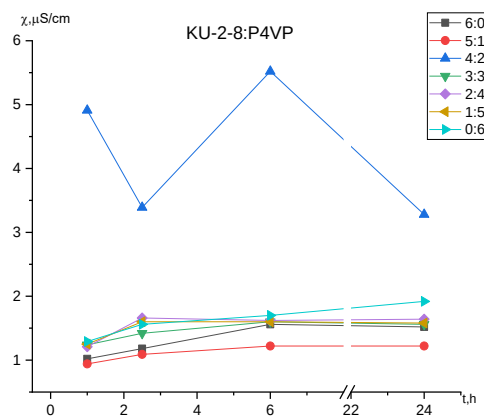
Бұл диапазонда ісінудің бәсеңдеуі молекулаішілік $\geq \text{NH}^+ \dots \text{N} \leq$ әрекеттесу типінің түзілуімен немесе ішкі байланыстық оссоциаттардың бірігуімен түсіндіріледі. АВ-17-8(ОН) (0:6) гидрогелінің ісіну коэффициенті аса қатты өзгеріске ұшырамаған.

3.2 КУ-2-8(H^+) – П4ВП интерполимер жүйесінің сулы ортада өзара активтелу ерекшеліктері

Полимерлердің электрохимиялық қасиеттерін зерттеу қашықтықтан әрекет ету кезінде полимерлік құрылымдардың жоғары ионизацияланған аудандарының пайда болуын болжауға мүмкіндік береді. Сулы ортада интерполимерлі жүйелердің болуы ерітіндінің электрохимиялық тепе-теңдігінің өзгеруіне және түрлі процестердің іске асуына ықпал етеді [156]. КУ-2-8(H^+)-П4ВП интерполимерлі жүйесінің меншікті электрөткізгіштігінің сулы ортада уақыт пен полимерлердің мольдік қатынастарына байланысты түрленуі 14-суретте бейнеленген. Жеке катионит КУ-2-8(H^+) 6:0 қатысында, зерттеудің басында және соңында электрөткізгіштік мәндерінде айырмашылықтар байқалмайды. Меншікті электрөткізгіштіктің минимум мәндері 5:1 қатынасында КУ-2-8(H^+)-П4ВП жүйесінде байқалған. Өзара әрекеттесу нәтижесінде 4:2 қатынасында сулы ортадағы электрөткізгіштік мәні 6 сағат ішінде 5,5 мкСм/См ең жоғарғы нүктесіне көтерілген, бұл полимерлердің бір-біріне қашықтан әсер етуі нәтижесінде, жаңадан иондардың түзілуімен дәлелденеді.



(а)



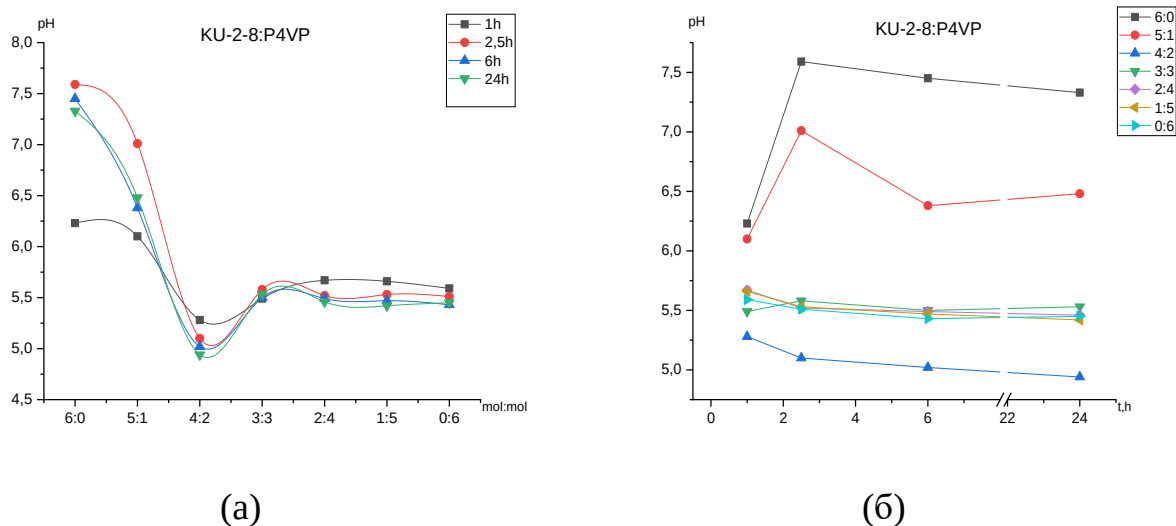
(б)

Сурет 14 – КУ2-8(H^+)-П4ВП интерполимерлі жүйесінің меншікті электрөткізгіштік көрсеткіштерінің мольдік қатынастарына және уақытқа байланысты өзгерісі

Электрөткізгіштіктің максимум мәндері (4:2) 1 және 6 сағатта байқалған. Берілген графикте сутек ионының азот гетероатомына байланысуына қарағанда, жоғарғы белгісінің байқалуы, карбонил топтарының ыдырауының басым болуымен түсіндіріледі. 3:3; 1:5 және 0:6 қатынастарында ортаның электрөткізгіштігі түрлі уақытта өзгеріссіз сақталады, ешбір ауытқу белгілері көрінбейді. Сонымен қатар, полимердің қатыспауы ерітіндінің максималды иондалған деңгейге жетуге мүмкіндік туғызбайды, бұл процесс ерітіндінің тиісті

физика-химиялық ерекшеліктеріне ие болу үшін әртүрлі полимерлер ішіндегі байланысының маңызын көрсетеді.

КУ2-8(H^+)-П4ВП интерполимерлік жүйесіндегі рН ортасының мольдік қатынастарына және уақытқа байланысты өзгерістері 15-суретте көрсетілген. Интерполимерлі жүйенің 6:0 қатынасында 2,5 сағатта рН мәні 7,65 максимумға жеткен.

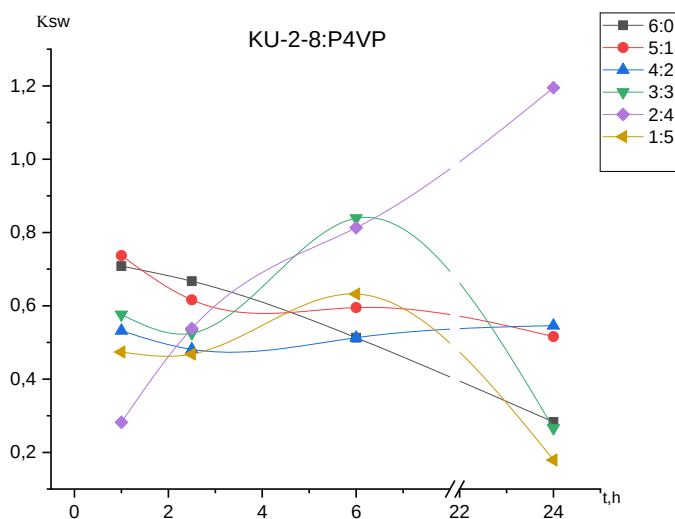


Сурет 15 – КУ2-8(H^+)-П4ВП интерполимерлік жүйесіндегі рН ортаның өзгерістері

6:0 қатынасында КУ-2-8(H^+)-П4ВП жүйенің рН ортасы бастапқы уақытта 6,2 түскен, 2,5 сағатқа жеткенде жоғарлаған. 2,5 сағатта ортаның қышқылдығы 5:1 қатынасында едәуір көтеріліп, кейін бәсеңдеген негізгі рН тенденциядан ауытқушылық осы нүктеде байқалған. Бұл ортаның рН уақытша тұрақтылық беретін иондардың алмасу құбылысы жүзеге асқанын байқауға болады. Ерітіндіде рН деңгейі гидроксил иондарының санының басымдығын дәлелдейді. 4:2 қатынасында жүйенің рН мәні алғашқы уақытпен салыстырғанда 24 сағатта 4,8 түскен, бұл ауытқулар молекулааралық байланысулар ыдырауымен түсіндіріледі. Полимерлердің молярлық қатынастарында сутек иондарының концентрациясының жоғарлағаны сонымен қатар рН деңгейінің төмендеуі көрінеді. Сулы ерітіндідегі бос протондар концентрациясының өсуімен және П4ВП сулы гелінің амин топтарының протондануымен түсіндіріледі. Ерітіндінің қышқылдығының жоғарлауына түрткі тудыратын химиялық процестердің түзілуін рН көрсеткішінің түсуі көрсетеді. Полимерлердің 3:3, 2:4 және 1:5 қатынастары 6 және 24 сағатта елеулі өзгешеліктер байқалмаған, рН көрсеткіштері ақырындап түскен.

КУ-2-8(H^+) ісіну коэффициентінің 6:0 қатынасында салыстырмалы түрде төмен болады, себебі П4ВП қатыспағанда КУ-2-8(H^+) суды сіңіру мүмкіндігінің шектігін байқатады (16-суретте). 5:1, 4:2 және 3:3 қатынастарында ісіну дәрежелерінің түрлі өзгерістері байқалады. Катионит КУ-2-8(H^+) және анионит П4ВП арасындағы күрделі өзара әрекеттесуді көрсетеді, бұл полимерлердің құрлымы мен қасиеттерін өзгертеді. Ісіну көрсеткіштері 24 сағатта 2:4

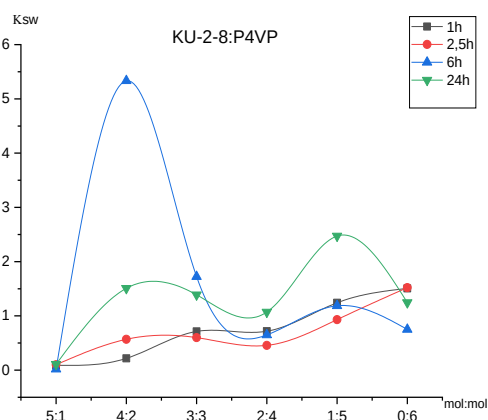
қатынасында 1,2 максималдыға көтеріліп, 1:5 қатынасына келгенде күрт төмендеген, себебі негізгі топтардың ісіну дәрежесінің жеткіліксіздігінен.



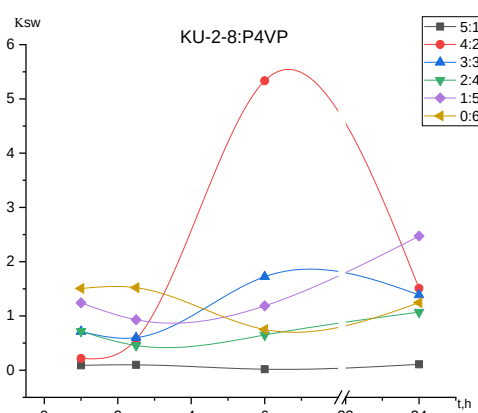
Сурет 16 – негізгі анионит П4ВП қатысында КУ2-8(H^+) ісіну дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

Суреттен байқағанымыздай полимерлі торлардың ісіну дәрежесі 3:3 қатынасында 6 сағаттан соң жоғарылап, уақыттың ағымына байланысты жүйелі түрде төмендегенін көре аламыз. Себебі, полимерлердің бастапқы кезеңінде ісіну дәрежесі уақытқа байланысты өсіп, қажетті уақытқа келгенде біртіндеп сулы полимер құрлымының қаныққандығын, яғни, ісіну дәрежесінің тұрақталатынын байқаймыз.

17-суретте әртүрлі мольдік қатынастарында (5:1, 4:2, 3:3, 2:4, 1:5 және 0:6) П4ВП ісіну дәрежесінің өзгерістері келтірілген. Қашықтықтан бір-бірімен әрекеттесу нәтижесінде сулы ортада негізгі анионит П4ВП катионит КУ-2-8(H^+) қатысында 4:2 қатынасында 6-сағатта ісіну дәрежесі ең жоғарғы 5,45 максимум деңгейіне дейін көтерілген.



(a)



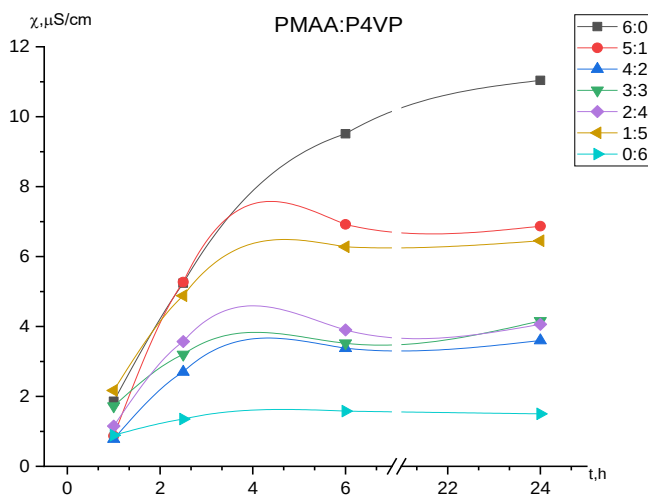
(б)

Сурет 17 – КУ-2-8 (катион алмастырғыш) қатысында П4ВП ісіну коэффициентінің мольдік қатынастарына және уақытқа байланысты өзгерісі

3:3 қатынасында 6 сағатта басқа қатынас аймақтарымен салыстырғанда ісіну коэффициентінің өзгерістері көрінеді. Барлық уақыт аралықтарында (1; 2,5; 6; 24 сағатта) 5:1 және 2:4 қатынастарында полимер бөлшектерінің өлшемдері сулы ортада қозғала алмай аса қатты өзгеріске ұшырамағаны байқалады, себебі ерітіндіде жаңа иондардың пайда болмағанымен байланысты деп айтуға болады. Сонымен қатар полимерлердің қашықтықтан өзара әрекеттесу салдарынан бір тәуліктен соң жоғарғы ісіну дәрежесі 1:5 қатынасында байқалған, нәтижесінде жүйенің сіңіру қабілеті әртүрлі уақыт аралықтарында жоғарылайды. 24 сағатта П4ВП (0:6) гидрогелінің ісіну коэффициентінде аса қатты өзгеріс байқалмайды, тұрақты қасиет көрсетеді.

3.3 гПМАҚ – гП4ВП гидрогельдерінің сулы ортада өзара активтелу ерекшеліктері

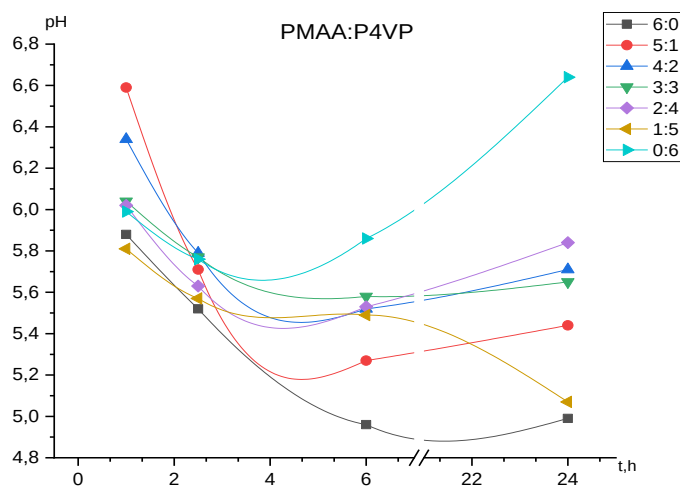
Интергелді жүйеде қашықтықтан өзара әрекеттесуі нәтижесінде полимерлерлі торлардың өзара активтенуінің электрохимиялық қасиеттері зерттелді. 18-суретте гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінің сулы ортадағы меншікті электрөткізгіштігінің уақытқа байланысты өзгерістері берілген. Әрекеттесудің 24 сағатта гПМАҚ (6:0) гидрогелінде сулы ортаның меншікті электрөткізгіштігінің мәні максимумға көтерілген [157]. Ал анионит гП4ВП (0:6) гидрогелінің электрөткізгіштігінде айтарлықтай өзгеріс байқалмайды. Зерттеудің 6 сағаттан соң гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінде 5:1 және 1:5 қатынастарында меншікті электрөткізгіштік бір сарында көтерілген, бұл OH^- иондарының түзілуі гидрогельдердің қашықтықтан өзара әрекеттесуі нәтижесінде, сулы ортаның электрөткізгіштігі өсетіні көрінеді.



Сурет 18 – гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінің электрөткізгіштігінің уақытқа байланысты өзгерісі

19-суретте гПМАҚ-гП4ВП жүйесінде гидрогельдердің рН ортасының уақытқа байланысты өзгерістері көрсетілген.

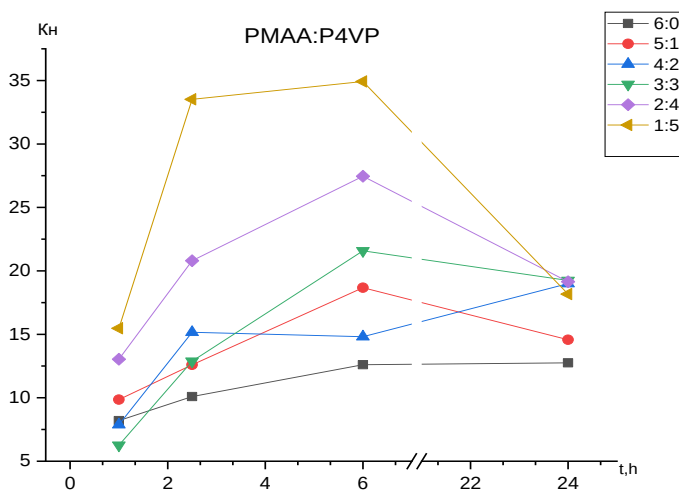
Жеке гПМАҚ гидрогелінің рН мәні 24 сағатта 6:0 қатынасында 4,95 сәйкес келген.



Сурет 19 – гПМАҚ-гП4ВП жүйесінде рН коэффициентінің уақытқа байланысты өзгерістері

5:1 қатынасында ортаның рН көрсеткіші бастапқы уақытта 6,6 максимумға жетіп, 6 сағатта 5,3 күрт азайған, ал 1 тәуліктен соң көтерілген. гПМАҚ-гП4ВП жүйесінде 4:2, 3:3 және 2:4 қатынастарда ортаның рН деңгейі минималды мәндерге сәйкес келген. Ертіндінің рН мәні (1:5) 24 сағатта 5 түсіп, ең төменгі көрсеткішті байқатты. Жүйенің 0:6 қатынасында рН шамасы бір тәуліктен кейін 6,65 максимум нүктеге жеткен, бұл ерітіндіде H^+ және OH^- иондарының концентрациялары шамалас екендігін көрсетеді.

20-суретте Жеке гПМАҚ гидрогелінің ісіну коэффициенттерінің уақытқа байланысты өзгерістері байқалған.

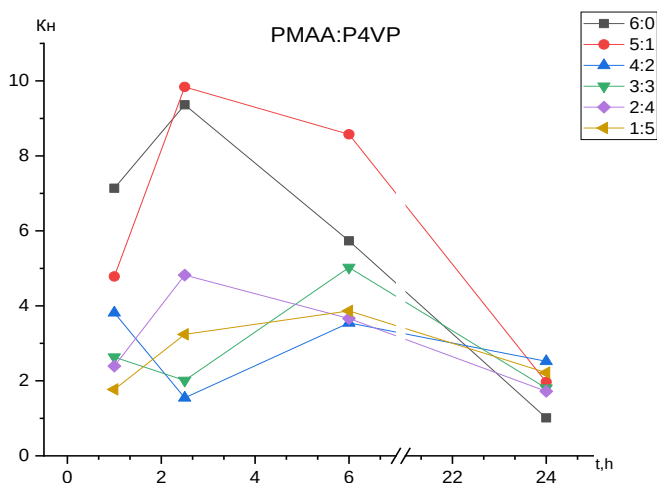


Сурет 20 – Әртүрлі уақыт аралықтарында гПМАҚ гидрогельдің ісіну коэффициентінің уақытқа тәуелділігі

6:0 қатынасында полимерде тек (гПМАҚ) гидрогелі болғанда ісіну дәрежесінде аса қатты өзгеріс аймақтары байқалмайды.

Зерттеу уақыты бір тәулікке жеткенде 2:4 және 1:5 қатынастарында гП4ВП гидрогелінің суды сіңіру қабілетінің төмендегенін, гидрогельдің қаңыққандығы көрінеді. гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінде гПМАҚ гидрогельдің суды өзіне сіңіру қабілетінің едәуір жоғарлауына, иондану дәрежесінің өзгерістеріне алып келеді. Интергельді жүйенің 2,5 және 6 сағатта ісіну дәрежесінің максимум нүктелері 1:5 қатынасында байқалып, жақсы нәтиже көрсеткен. Өртүрлі уақытта 2:4 және 3:3 қатынастарда да ісіну белсенділігі айтарлықтай жоғары болды.

21-суретте гП4ВП гидрогелінің ісіну дәрежесінің уақытқа байланысты өзгерістері бейнеленген.



Сурет 21 – гП4ВП гидрогелінің ісіну коэффициентінің сулы ортадағы уақытқа тәуелділігі

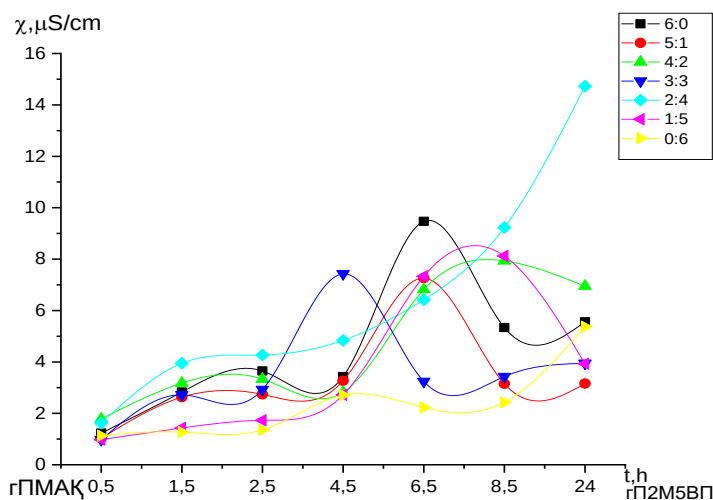
Жеке гПМАҚ гидрогелінің (6:0) ісіну көрсеткіші 2,5 сағатқа жеткенде максимум мәнді көрсеткен, бұл протонның азот атомдарымен әрекеттесуінен болады. Әрекеттесудің 2,5 және 6 сағаттарында 5:1 қатынасында ісіну дәрежесі ең жоғарғы мәндерді көрсетіп, 24 сағатта күрт төмендеген. 3:3 және 2:4 қатынастарында 2,5 және 6 сағатта ісіну көрсеткіштерінің аздап көтерілгенін байқаймыз.

3.4 гПМАҚ – гП2М5ВП гидрогельдерінің сулы ортада өзара активтелу ерекшеліктері

Интергельді жүйелердің басты ерекшелігі, ерітіндідегі гидрогельдердің арасында тікелей әрекеттесудің болмауында. Қышқылдық және негіздік полимерлі гидрогельдер жүйеде қашықтықтан әсер етуі арқылы, ерітіндінің электрохимиялық қасиеттерін өзгертеді [158].

22-суретте әр түрлі қатынаста алынған интергельді жүйесінің меншікті электрөткізгіштігінің сулы ортадағы уақытқа тәуелділігі көрсетілген. Қышқылдық және негіздік гидрогельдердің белгілі бір қатынасында бастапқы гидрогельдермен салыстырғанда гПМАҚ-гП2М5ВП жүйесінің 5:1 және 3:3 қатынастарында электрөткізгіштіктің ең төменгі көрсеткіштері тіркеліп, гидрогельдердің ең жоғарғы белсенділік аймақтары байқалады. 8,5 сағаттан соң

гидрогельдердің 2:4 қатынасында сулы ортаның электрөткізгіштігі жоғарлағаны байқалады, мұндай құбылысты, гидрогельдер өзара активтелгенін және жоғары ионданған күйге көшкенін қашықтықтан әсер ету кезінде болады деп тұжырымдасақ болады.

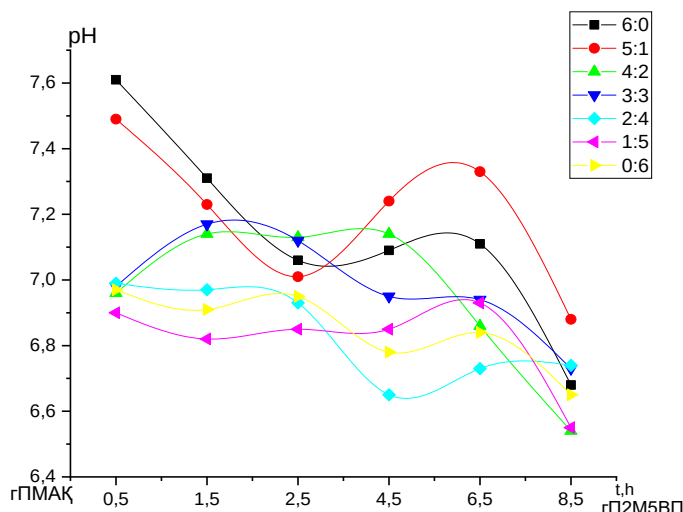


Сурет 22 – гПМАҚ-гП2М5ВП интергелді жүйесінің меншікті электрөткізгіштігінің сулы ортадағы уақытқа тәуелділігі

Диссоциациялану константасы жоғары карбоксил тобы бар гидрогельдер қашықтықтан өзара әсер еткенде, ортаның электрөткізгіштік мәні жоғарлайды. Карбонилді топтар алдымен ионданады, кейін карбоксилат анион- COO^- мен H^+ сутек ионына диссоциацияланады. гПМАҚ-гП2М5ВП интергельді жүйесінің 1:5 қатынасында ортаның электрөткізгіштігі қашықтықтан әсер етудің 8,5 сағатқа жеткенде, максимум мәнге 8-ге жетіп, ары қарай уақыт өткен сайын 2,8-ге дейін төмендеді. П2М5ВП гидрогелінің (0:6) аса қатты өзгеріске ұшырамағаны суретте көрсетілген, яғни ерітіндіде жаңа иондардың пайда болуы жүрмеген деп болжауға болады. Гидрогель бөлшектерінің өлшемдері үлкен болғандықтан сулы ортада қозғала алмайды. Интергельді жүйеде екі гелдің белгілі бір қатынастарында электрөткізгіштіктің жоғары шамалары карбонилді топтардың диссоциациясы протонның азот гетероатомдарына ассоциациялану процесінен басым болатынын көрсетеді.

23-суретте полиметакрил қышқылы мен поли-2-метил-5-винилпиридин гелдерінің рН ортасының уақытқа байланысты өзгерістері бейнеленген.

Ортаның рН 6:0 қатынасында бастапқы уақытта максимумға өскен, ал кейін уақыт өте келе біртіндеп көрсеткіші төмендегені байқалады, мұнда жалпы тенденциядан ауытқу байқалады. 5:1 қатынасында сулы ортаның рН мәнінің 0,5 сағатта максимум мәнге 7,9-ға жетіп, ары 2,5 сағатта төмендеп, 6,5 сағатқа жеткенде қайта көтерілгені байқауымызға болады. Көрсетілген нәтижелер полиқышқыл басым болғанда ерітіндінің бастапқы уақытта жүйеде рН шамасы жоғары болатынын көрсетеді, диссоциация кезінде H^+ ионының бөліну жылдамдығы полинегізге қарағанда полиқышқылда жоғары.



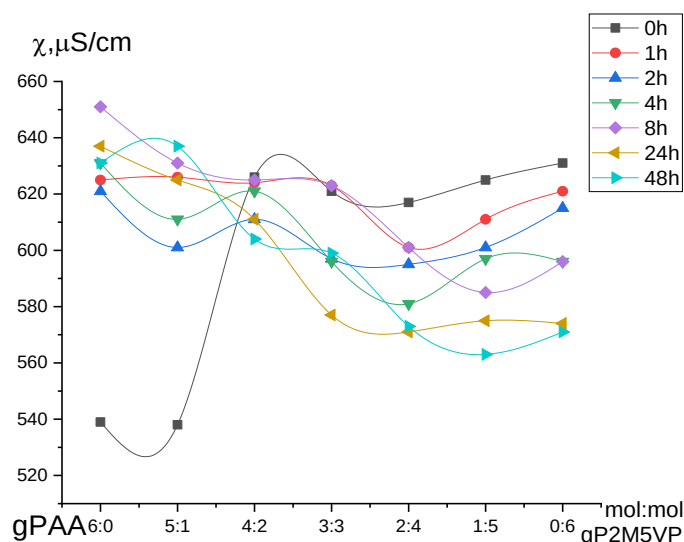
Сурет 23 – гПМАҚ-гП2М5ВП интергелді жүйесінің рН сулы ортадағы уақытқа тәуелділігі

Карбоксил COOH тобының диссоциацияда бөліну жылдамдығы төмендеп, соның нәтижесінде рН ортасы өседі. Сол себепті, H^+ ионының концентрациясы екі процестің тепе-теңдігін анықтап отырады. Ерітіндінің рН шамасы гПМАҚ-гП2М5ВП интергельді жүйесінің 4:2 қатынасында минимум арқылы өте отыра поливинилпиридин үлесінің артуымен біртіндеп түсе бастайды. Зерттеудің 8,5 сағатында протондардың концентрациясы төмен болғаны гидрогельдердің 3:3 қатынасында байқалады, бұл молекулаішілік ассоциаттардың ыдырауымен түсіндіріледі. Суретте, уақытқа қатысты гидрогельдердің барлық қатынастары үшін рН шамасының өзгергені байқалады. Сулы ерітіндінің рН мәні гП2М5ВП (0:6) әрекеттесудің 8,5 сағатында 6,07 төмендеген.

3.5 гПАҚ – гП2М5ВП гидрогельдерінің сулы ортада өзара активтелу ерекшеліктері

гПАҚ-гП2М5ВП интергельді жүйесінің мольдік қатынастарымен сулы ортаның меншікті электрөткізгіштігінің өзгерістері 24-суретте көрсетілген. Интергельді жүйенің 6:0 және 5:1 қатынастарында ортаның меншікті электрөткізгіштігі максималды мәнге жеткендігін байқаймыз, бұл құбылысты, қашықтықтан өзара әрекеттесу нәтижесінде гидрогельдер өзара активтелгенін және жоғары ионданған күйге көшкенін болжауға болады [159].

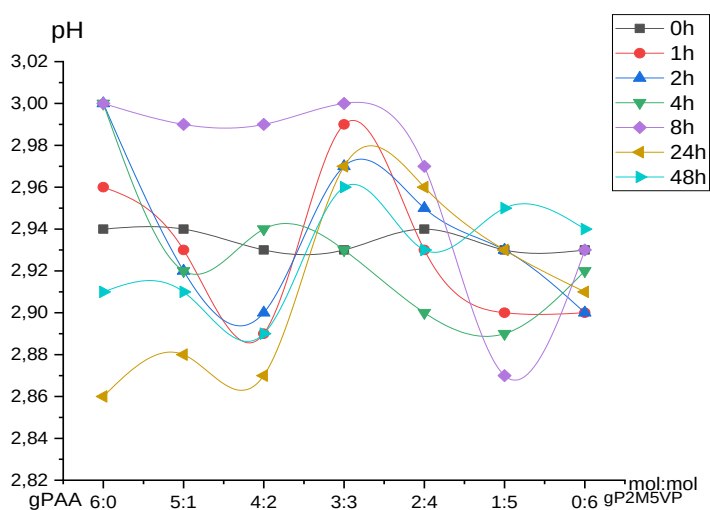
гПАҚ-гП2М5ВП интергельді жүйеде сулы ортаның меншікті электрөткізгіштіктің мәні 48 сағат әрекеттесу кезінде полимерлердің 5:1 молярлық қатынастарында 0,645 мкСм/См мөлшеріне дейін жоғарлап, ары қарай біртіндеп 0,575 мкСм/См дейін азайғанын байқаймыз. Суретте гидрогельдердің 4:2 қатынасында да электрөткізгіштіктің жоғары мәндері байқалады, сәйкесінше 0,625 мкСм/См құрайды. Жоғары нүктесінде байқалатын максимум мәндер электрөткізгіштіктің заряд тасымалдаушылары концентрациясының артқанын көрсетеді.



Сурет 24 – гПАҚ-гП2М5ВП жүйесінің электрөткізгіштік мәндерінің өзгерістері

Меншікті электрөткізгіштіктің гПАҚ-гП2М5ВП жүйесіндегі максималды көрсеткіштері 1:5 қатынасында сулы ерітіндідегі H^+ иондарын білдіреді. Иондардың қозғалу жылдамдығында максималды көрсеткіштің орын алуы концентрацияға ерекше тәуелді еместігін білдіреді.

Сулы ерітіндінің рН мәндерінің өзгерістері 25-суретте көрсетілген.

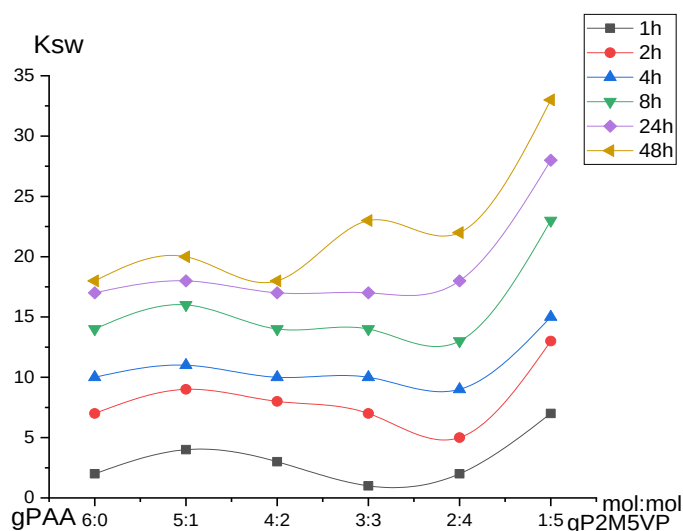


Сурет 25 – Полиакрил қышқылы мен поли-2-метил-5-винилпиридин интергельді жүйесінің рН көрсеткішінің гидрогельдердің мольдік қатынастарына тәуелділігі

Зерттеу нәтижелерінен ортаның рН минимум және максимум мәндері байқалғанын көруге болады. рН ортаның максимум нүктесі 2 және 4 сағатта 6:0 қатынасында байқалып, 3,03 құрады. гПАҚ-гП2М5ВП интергельді жүйесінің рН ортасының минималды мәндері 4:2 және 1:5 қатынастарында, ал максималды мәндері 8 сағатта 5:1 және 3:3 қатынастарында байқалады, сәйкесінше 3:3

қатынасында рН мәні 2,99 тең. рН көрсеткіштерінің жоғары болуы H^+ иондарының концентрациясының төмендігін, ал төмен болуы сутегі иондарының концентрациясының жоғарлауын білдіреді. Полимердің әрекеттесу уақыты 8 сағатқа жеткенде 4:2 қатынасының рН көрсеткіші максималды, сәйкесінше 2,98. H^+ және OH^- иондарының бейтараптануы 3:3 қатынасында байқалады. Осындай қатынаста жүйенің электрөткізгіштігі минималды. 2:4 қатынасында ерітіндідегі сілтінің су молекулаларымен байланысуының әсерінен рН мәні біртіндеп көтеріліп, гидроксил иондары түзіле бастаған. Суреттен байқағанымыздай, 1:5 қатынасында рН мәні төмендейді, рН мәнінің төмен болуы және электрөткізгіштік мәнінің жоғары болуы H^+ ионының әсерінен.

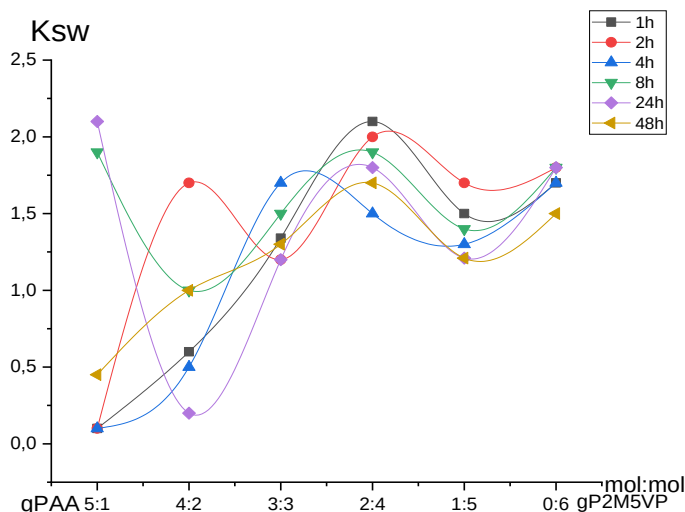
26-суретте гПАҚ-гП2М5ВП интергельдік жүйесінің әртүрлі уақыт аралығында ісіну коэффициенттерінің мольдік қатынастарына байланысты өзгерістері көрсетілген.



Сурет 26 – гП2М5ВП гидрогелі қатысында гПАҚ ісіну дәрежесінің гидрогельдердің мольдік қатынастарына тәуелділігі

гПАҚ гидрогелінің ісіну дәрежесі 6:0 қатынасында бастапқы 1 сағаттан 48 сағатқа дейін біртіндеп жоғарлағанын байқаймыз, яғни гПАҚ гидрогелдің суды өзіне сіңіру қабілетінің шектеулі екенін көрсетеді. Әрекеттесудің 4 сағатында 5:1 қатынасында гидрогельдердің ісіну коэффициенттері (K_i) 10,1 құрады. Бұл мәліметтер берілген нүктеде екі гидрогельдің жоғары дәрежелі иондануын көрсетеді. H^+ ионының жоғары дәрежесі ерітіндідегі поликышқылдың артық болуымен және $COOH$ топтарының диссоциациялануының жоғары болуымен түсіндіріледі. Қашықтықтан өзара әрекеттесу нәтижесінде ісіну коэффициенті 4:2 және 3:3 қатынастарындағы поли-2-метил-5-винилпиридин гидрогелінің өлшемінің секірмелі өсуі байқалады. Қышқылдық және негіздік гидрогельдердің белгілі бір арақатынасында бастапқы гидрогельдермен салыстырғанда 48 сағаттан кейін 1:5 қатынасында ең жоғары ісіну коэффициентін (K_i) байқаймыз, бұл мәліметтер берілген нүктеде гидрогельдің жоғары дәрежелі иондануын көрсетеді. гПАҚ-гП2М5ВП интергельді жүйесінің әртүрлі уақыт аралығында поли-2-метил-5-винилпиридин гидрогелінің мольдік қатынастарына

байланысты өзгерісі 27-суретте көрсетілген. Тігілген гПАҚ гидрогеліне қарағанда 5:1 және 4:2 қатынастарында поли-2-метил-5-винилпиридин гидрогелінің максималды ісінуі байқалады. Себебі поли-2-метил-5-винилпиридин гидрогелінің ісіну коэффициентінің белгілі уақытқа сай өзгеруінде минимум 0,1 мәнінде, ал максимум 2,1 мәніне дейін өсетінін, поли-2-метил-5-винилпиридин гидрогелі мен полиакрил қышқыл гидрогелі қатысында көлемдік-гравиметриялық қасиетінің өзгерісінен байқауға болады.



Сурет 27 – гПАҚ гидрогелі қатысында гП2М5ВП ісіну дәрежесінің гидрогельдердің мольдік қатынастарына тәуелділігі

Гидрогельдердің максималды ісіну мәндері 2:4 қатынасында да сақталынады. Бұл гидроксильді иондардың протондармен бейтараптануымен және карбоксильді топтардың өте аз диссоциациялану дәрежесімен, ерітіндіде оң иондардың жоғары концентрациясы сақталуымен түсіндіріледі. Интергельді жүйедегі гПАҚ-гП2М5ВП гидрогельдер 4:2 қатынасында минимумдық көрсеткішті көрсеткен. Жалпы (K_i) ісіну коэффициенті 3,8 есе артады. Осы аймақтағы ісінудің азаю минимумы молекулаішілік байланыс типінің түзілуімен немесе молекулаішілік оссоциат құруымен байланысты.

3.6. Активтелген КУ-2-8(H^+) – АВ-17-8(OH^-) интерполимерлі жүйелерінен алтын және темір иондарын бөлу

Жүргізілген зерттеулерден полимерлердің белсендірілу процестері металл иондарын сіңіру кезеңінде байқалуы мүмкін. Алдыңғы жұмыстарда сирек жер элементтерінің иондарын сорбциялауда интерполимерлік жүйеге кіретін катиониттің белсенділік көрсететіні анықталған. Бізге қойылған келесі міндет-интерполимерлік жүйенің аниондық компоненттерінің белсенділігін анықтау болды. Бұл тұжырымды нақтылау үшін КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) жүйесінде металл иондарының сіңіргіштік қабілетіне зерттеулер жүргізілді [160].

4 және 5-кестеде КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) жүйесіндегі алтын мен темір иондарының сорбциялық процестеріндегі өзгерістері берілген.

КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимер жүйесінің алтын иондарын сору дәрежесінің уақытқа байланысты өзгерістері 4-кестеде сипатталды. Зертеудің алғашқы 0,5 сағатында бастапқы катионит үшін сорбция дәрежесінде айтарлықтай айырмашылық байқалмайды, ал анионит үшін бұл көрсеткіш 53,70% құрап, кейін 84,67%-89,93% аралығында сақталады. КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлік жүйесінде 5:1 қатынасында алтын иондарының сорбция дәрежесі 10,00%-тен 77,00%-ке дейін бір сарынды өзгеріп отырады.

Кесте 4 – КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйесінің алтын иондарына қатысты сору дәрежесі

η (Au ⁺), %							
КУ-2-8(H ⁺)-АВ-17-8(OH ⁻), мол:моль							
t, h	6:0	5:1	4:2	3:3	2:4	1:5	0:6
0,5	4,70	10,70	21,00	31,70	19,90	56,80	53,70
2,5	7,33	13,23	48,33	59,00	64,00	91,00	86,00
6	5,00	42,00	63,67	75,00	85,67	94,00	89,93
24	7,67	71,33	91,00	96,00	95,67	89,33	85,00
48	5,66	77,00	94,67	97,00	95,33	80,13	84,67

Жүйенің 4:2 қатынасында сорбция дәрежесі 21,00%-тен 94,67%-ке дейін монотонды өсуімен сипатталады. Өрекеттесудің 48 сағаттында КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимер жүйесінің 3:3 қатынасында максималды сорбция мәндері 97,00% жеткен. Полимерлердің өзара қашықтықтан әрекеттесу нәтижесінде 48 сағатта 2:4 қатынасында алтын иондарын сіңіру дәрежесі өте қарқынды 95,33%. Жүйеде 6 сағатта белсенді сорбция 1:5 қатынасында байқалып, 94,00% жетті. Жүргізілген тәжірбиенің нәтижелерінен уақыттың артуына байланысты сорбция дәрежесінің мәндері де максимум көрсеткішті байқатады.

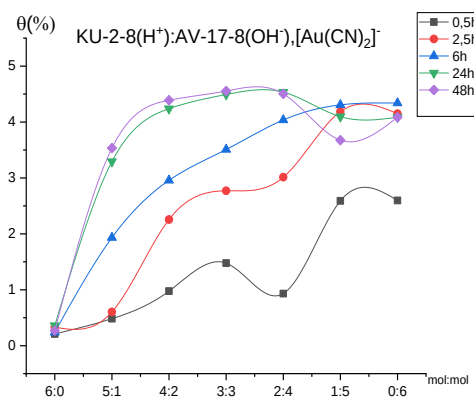
КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйесінің темір иондарын сору дәрежесінің өзгерістері 5-кестеде көрсетілген.

Кесте 5 – КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйесінің темір иондарына қатысты сору дәрежесі

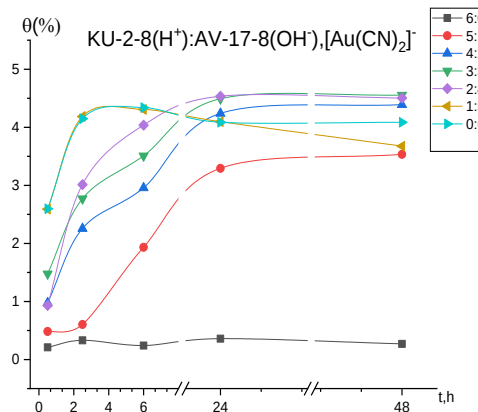
η (Fe ²⁺), %							
КУ-2-8(H ⁺)-АВ-17-8(OH ⁻), мол:моль							
t, h	6:0	5:1	4:2	3:3	2:4	1:5	0:6
0,5	7,70	13,30	15,00	27,00	12,70	41,00	46,00
2,5	13,00	16,33	35,00	47,70	49,00	73,70	80,13
6	6,00	24,00	31,67	49,67	67,33	79,00	91,30
24	13,00	14,67	32,67	51,00	73,67	88,67	96,33
48	2,67	18,00	39,00	44,33	76,33	89,93	96,33

Кестеде (5) сорбция процесінің тиімділігі КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйесінің құрамына және әрекеттесу уақытына тікелей байланысты екені анық байқалады. Темір (Fe²⁺) ионының сорбция дәрежесі әр түрлі мольдік қатынаста және уақыт аралығында өзгеше сипатта өзгеріп отырған. Бастапқы КУ-2-8(H⁺) (6:0) 0,5 сағатта сорбция процесінің белсенділігі байқалмайды. Негізгі анионит АВ-17-8(OH⁻) 2,5 сағатта сорбция дәрежесі 80,13% жоғарлаған, ал 48 сағатқа жеткенде 96,33% құрады. Әрекеттесудің 4:2 қатынасында (темір ионына қатысты) сору дәрежесі 2,5 сағатта 35,00%, ал 48 сағатта 39,00% жеткен. Бастапқы әрекеттесу кезінде 3:3 қатынасында сорбция дәрежесінің баяу көтерілгені байқалады 27,00%-51,00%, алайда 48 сағатқа жеткенде күрт төмендеп, 44,33% шамасында болған. Параметрлердің ең жоғары көрсеткіштері 2:4 қатынасында да көрінеді, әрекеттесудің 2,5 сағатында сорбция дәрежесі 49,00% болса, ал 48 сағаттан соң бұл көрсеткіш 76,33% көтерілді. КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйесінің 1:5 қатынасында максималды сорбция дәрежесі 24 және 48 сағаттық әрекеттесу кезінде байқалады, тиісінше 88,67%- 89,93% құраған.

28-суретте Полимер тізбегінің алтын иондарымен байланысу дәрежесінің өзгешеліктері анықталған. Бұл зерттеуде (Au) иондарының әртүрлі қатынас және әр түрлі уақыт аралығындағы полимермен байланысу дәрежесі пайызбен (%) сипатталып отыр. Зерттеудің алғашқы кезеңінде (0,5 сағатта) 6:0 қатынасында полимер тізбегі алтын иондарын аз мөлшерде ғана сіңіреді 0,21%, бұл сорбция процесінің жаңа басталғанын және байланысу механизмдерінің әлі толық жүрмегендігін білдіреді. Полимер тізбегінің ең жоғарғы байланысу дәрежесі 0:6 қатынасында 4,33% көрсеткен. Алтын иондарының байланысу дәрежесі 4:2 қатынаста 48 сағатта 4,39% болып, тұрақты мәнді көрсетті.



(а)



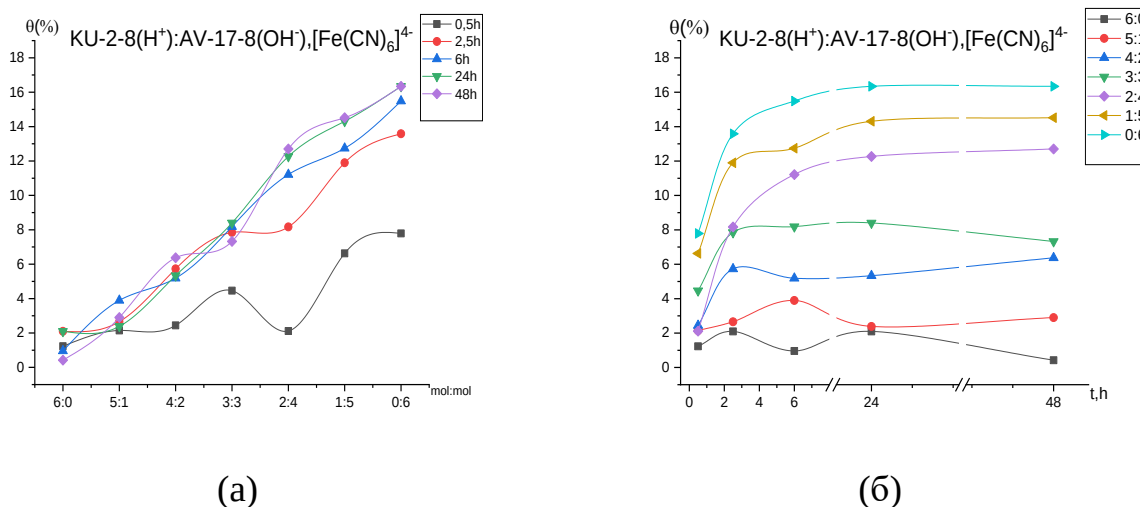
(б)

Сурет 28 – КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) жүйенің әрекеттесу дәрежесінің әртүрлі қатынасқа (а) және уақытқа (б) тәуелділігі

2:4 қатынаста полимер тізбегінің байланысу дәрежесі 24 сағаттан кейін максималдыға 4,53% жоғарлап, бұл қатынас Au (I) иондарын тиімді сіңіретін сорбциялық орта екенін көрсетті. Байланысу дәрежесінің 1:5 қатынасында 6 сағатта жоғары нүктеге жетіп, 48 сағатта 3,67% түскендігін байқаймыз. Алынған

нәтижелер, ерітіндіде алтын иондарында сорбциялық процесстің белсенді жүретіндігін, жақсы сіңіретіндігін дәлелдеді.

29-суретте Au (I) және Fe (II) иондарының интерполимер жүйесінде полимер тізбектерінің байланысу дәрежесінің ауытқулары келтірілген.



Сурет 29 – КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) әрекеттесу дәрежесінің әртүрлі қатынас (а) пен уақыт (б) аралығында өзгерісі

КУ-2-8(H^+) (6:0) және АВ-17-8(OH^-) (0:6) ионалмастырғыштардың байланысу дәрежесінің мәндері 48 сағаттан кейін салыстырмалы түрде сәйкесінше 0,42%-тен 16,33 %-ке дейін артты. Әрекеттесудің 24 сағатында белсенділік байқалған, бұл полимер мен темір иондары арасындағы әрекеттесудің тиімді жүріп жатандығын білдіреді. Қашықтықтан өзара әрекеттесуі нәтижесінде 48 сағаттан соң полимер тізбегінің темір иондарымен максималды байланысу дәрежесі интерполимер жүйесінің 2:4 қатынасында 12,70% өскен. 1:5 қатынаста да жоғарғы белсенділік байқалып, нәтижесінде 48 сағатта байланысу дәрежесі 14,51% жеткен. Әрбір қатынас үшін темір иондарының сорбция процесі уақыттың өтуіне байланысты тұрақталып, максималды мәнге жетті.

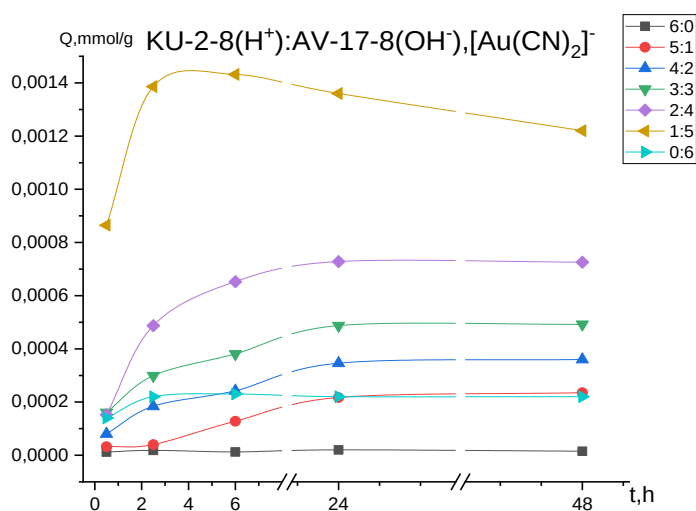
КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимерлі жүйесінің алтын және темір иондарымен өзара әрекеттесу нәтижесінде полимер тізбегінің байланысу дәрежесінің өзгерістері (6-кесте) қарастырылды. 6:0 қатынасында жүйеде тек катионит болған жағдайда, алтын және темір иондарымен байланысу дәрежесі өте төмен деңгейде жүреді. Уақыт өте келе өзгерістер болса да, олар жүйенің тиімді сорбциялық қасиеттерге ие еместігін көрсетеді. Ал 0:6 қатынасында 0,5 сағатта байланысу дәрежесі 10,38% болды. Бұл бастапқы сәттің өзінде-ақ аниониттің алтын және темір иондарымен белсенді түрде әрекеттесіп жатқанын көрсетеді. Сонымен қатар, 0:6 қатынасында барлық уақыт аралықтарында байланысу көрсеткіштері біршама жоғарылап, 48 сағатқа жеткенде максимумға 20,44% жетіп, тұрақталғаны байқалады. Мұндай көрсеткіш анионит компоненті басым болғанда ион алмасу белсенділігінің күшеюімен түсіндіріледі.

Кесте 6 – КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) жүйенің металл иондарымен байланысу дәрежесі

$\theta(\text{Au}^+, \text{Fe}^{2+}), \%$							
КУ-2-8(H ⁺)-АВ-17-8(OH ⁻), мол:моль							
t, h	6:0	5:1	4:2	3:3	2:4	1:5	0:6
0,5	1,43	2,62	3,41	5,93	3,04	9,21	10,38
2,5	2,42	3,26	7,98	10,61	11,18	16,08	17,73
6	1,19	5,83	8,14	11,69	15,24	17,04	19,82
24	2,45	5,67	9,57	12,89	16,80	18,40	20,42
48	0,68	6,43	10,76	11,87	17,20	18,19	20,44

КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйесінің 5:1 және 4:2 молярлық қатынастарында алтын (Au⁺) және темір (Fe²⁺) иондарының полимер тізбектерімен байланысу дәрежесінің екі қатынаста да бір сарынды өсетіні байқалады. 3:3 қатынасында алтын және темір иондарының байланысу дәрежесі бастапқы уақытта бірқалыпты өсіп, 24 сағатта максималды 12,89% жеткен. Тәжірбиелік мәліметтерге сүйенсек, 2:4 және 1:5 қатынастарында 48 сағатта алтын және темір иондарымен байланысу дәрежесі айтарлықтай өскені байқалады. Әсіресе бұл қатынастарда қос иондармен байланысуы бір ионның қатысуымен салыстырғанда біршама жоғары болған, сәйкесінше 17,20% және 18,19% құрады. Бұл интерполимерлік жүйеде аниондық компоненттердің сорбциялық белсенділігі жоғары екенін көрсетеді.

30-суретте КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимер жүйесінің тиімді динамикалық алмасу сыйымдылығының алтын иондарына қатысты полимерлердің әр түрлі уақыт аралықтарындағы өзгерістері сипатталған.

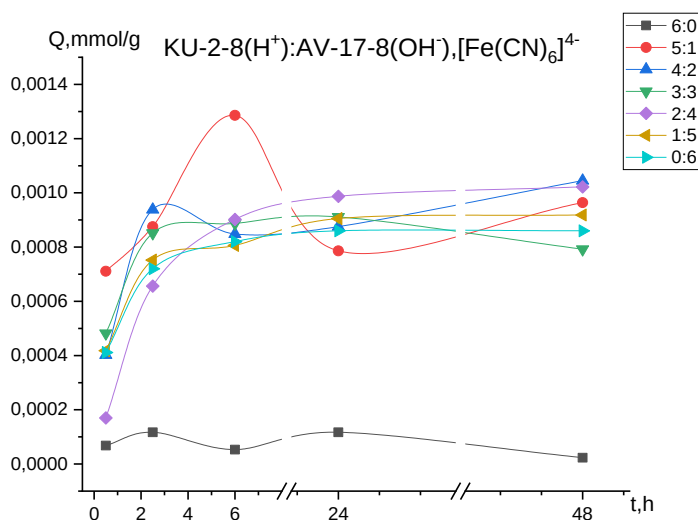


Сурет 30 – КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйесінің алтын иондарына қатысты тиімді динамикалық сорбциялық сыйымдылығы

Бастапқы КУ-2-8(H⁺) катиониті 6:0 қатынасында 0,5 сағаттан 24 сағатқа дейінгі аралықта тиімді динамикалық алмасу сыйымдылығының 0,000012

ммоль/г-нан 0,000020 ммоль/г дейін артатыны көрсетілген. Анионит АВ-17-8(OH⁻) алмасу сыйымдылығы бастапқы кезде 0,00014 ммоль/г-дан 0,00023 ммоль/г дейін 6 сағатқа дейін әлсіз өсуін көрсетеді, содан кейін 48 сағаттан кейін бұл көрсеткіш 0,00022 ммоль/г дейін төмендейді. Интерполимерлі жүйесінің 5:1 қатынасында әр түрлі уақыт аралықтарында алтын иондарының динамикалық алмасу сыйымдылығы алғашқы 0,5 сағатта 0,000032 ммоль/г құраса, 48 сағатта 0,000235 ммоль/г дейін артады. Эрекеттесудің 24 және 48 сағатында динамикалық алмасу сыйымдылығының жоғары мәндері полимердің 2:4 қатынасында да кездеседі. КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйесінің 1:5 қатынасында алтын иондарының динамикалық алмасу сыйымдылығы басқа қатынастармен салыстырғанда максималды мәндерге ие болды. Бұл көрсеткіш полимерлік құрылымдардың жоғары ионизацияланған аудандарының пайда болуын болжауға мүмкіндік береді.

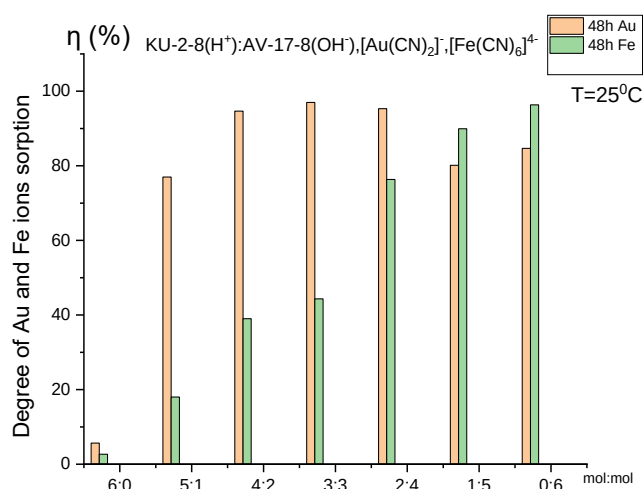
31-суретте КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимер жүйесінің 6:0 қатынасында тиімді динамикалық алмасу сыйымдылығы (темір иондарында) 0,0002-0,0014 ммоль/г аралығында ауытқиды. Анионит (0:6) үшін әрекеттесу уақыты 0,5 сағаттан 2,5 сағатқа артқан сайын алмасу сыйымдылығының 0,0004-0,0008 ммоль/г дейін жоғарлағаны байқалады. Интерполимер жүйесінің 5:1 қатынасында алмасу сыйымдылығы уақыттың ағымымен айтарлықтай көтеріліп, 6 сағатта максималды мәнге жеткен, сәйкесінше 0,00128 ммоль/г құрады.



Сурет 31 – КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйесінің темір иондарына қатысты тиімді динамикалық сорбциялық сыйымдылығы

Динамикалық алмасу сыйымдылығының максимум нүктелері (0,001045 ммоль/г) 4:2 қатынаста 48 сағатта байқалған. Бұл нәтиже полимерлік тізбектер арасындағы өзара әрекеттесу уақыт өте келе күшейетінін және иондардың байланысу тиімділігінің артатынын көрсетеді. Полимерлердің тиімді динамикалық алмасу сыйымдылығы 1:5 қатынасында бастапқы 0,5 сағаттан 48 сағатқа дейін біртіндеп артқандығы байқалады. КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйесінің алтын және темір иондарының сорбция дәрежесі

диаграмма түрінде сипатталған (32-суретте). Жеке ионалмастырғышта КУ-2-8(H^+) (6:0) алтын және темір иондарының сору дәрежесі төмен, сәйкесінше 5,66% және 2,67% құрады. Сору дәрежесінің ең жоғары мәндері 48 сағаттық әрекеттесу кезінде 0:6 қатынасында темір ионы үшін 96,33% жеткен. Интерполимерлердің 5:1 қатынасында сору дәрежесі (алтын иондарына қатысты) 77,00% болса, ал темір иондарының сорбциясы төмен болған, яғни 18,00%. Қашықтықтан өзара әрекеттесу нәтижесінде 4:2 қатынасында алтын иондарының сорбция дәрежесінің мәні 48 сағаттық зерттеу кезінде 94,67% жеткен, салыстырмалы түрде қарайтын болсақ, дәл осы уақытта темір иондарының сору дәрежесі керісінше 39,00% құрады. КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимер жүйесіндегі 3:3 және 2:4 қатынастарында алтын иондарының максималды сорбция мәндері байқалған, сәйкесінше 97,00% , 95,33% құрайды, керісінше дәл осы қатынастарда темір иондарының сорылуы онша қарқынды емес, 44,33% және 76,33% тең.

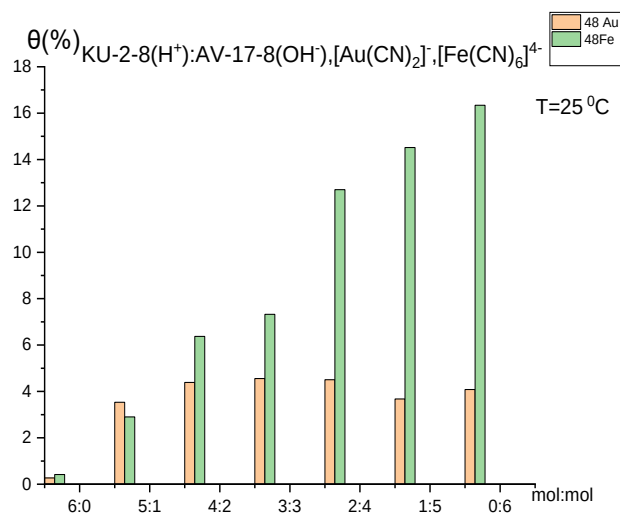


Сурет 32 – КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) жүйесінде металл иондарының әртүрлі қатынастағы өзгерістері

3:3 және 1:5 қатынастарда сорбциялау дәрежесінің максимум мәндері анықталды, алтын иондарында 89,93%, ал темір иондарында 96,33% жетті.

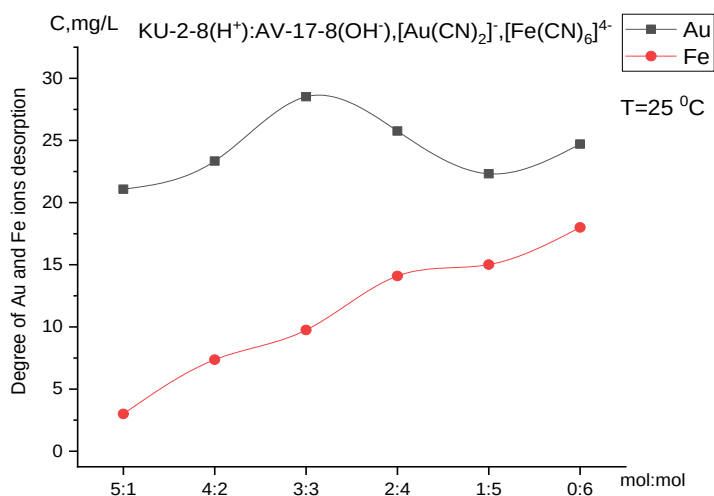
33-суретте КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) жүйесінде (Ац, Fe) иондарының әрекеттесу дәрежесінің өзгеріс аймақтары анықталған.

Жеке полимерлерлер КУ-2-8(H^+) (6:0) және АВ-17-8(OH^-) (0:6) металл иондарымен бір уақытта (48 сағат) әрекеттесіп, байланысу дәрежесі катионитке қарағанда анионитте максималды сорбция жүретіндігі байқалды, сәйкесінше алтын 0,42%, темір 16,34% құрады. Қашықтықтан әрекеттесу нәтижесінде 5:1 қатынасында алтын және темір иондарында 3,53% және 2,90% сорбцияланғандығы байқалды. Интерполимерлік жұптардағы полимер тізбегінің байланысуы 2:4, 1:5 қатынастарда 12,70% және 14,51% максимумға мәнге дейін көтерілген.



Сурет 33 – КУ-2-8(H⁺)-AB-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйесінің металл иондарының әртүрлі қатынасқа тәуелділігі

34-суретте алтын мен темір иондарының десорбция кинетикасы көрсетілген, мұнда десорбция дәрежесі R (Au, Fe) 7-кестедегі мәліметтерді пайдалану арқылы есептелді.



Сурет 34 – КУ-2-8(H⁺)-AB-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйесінің алтын және темір иондарының десорбциясы.

КУ-2-8(H⁺)-AB-17-8(OH⁻) интерполимер жүйесінен алтын және темір иондары 9% тиомочевина мен 2% күкірт қышқылымен бөлме температурасында 72 сағат бойы десорбция жүргізілді, бұл (22) реакция теңдеуінде көрсетілгендей {[Au[CS(NH₂)₂]}⁺ тиокарбомидті кешенінің түзілуіне ықпал етті:



Индуктивті байланысқан атомды-эмиссионды спектрлік талдау ерітіндідегі металл иондарының мөлшерін анықтайды. 0:6 қатынасындағы жеке анионалмастырғыш алтын иондарының десорбциясының жоғары тиімділігін 97,28% (24,71 мг/л) көрсетті. Алайда, темір иондары үшін десорбция тиімділігі салыстырмалы түрде төмен болып, 62,28% (18 мг/л) деңгейінде тіркелді. Десорбция процесінде темір иондарында полимер мен тұздың қатынасы 3,00 мг/л бастап 18,00 мг/л көтерілгені байқалды. 3:3 және 5:1 қатынастарда алтынның концентрациясы максимумға өсіп, 28,52 мг/л және 21,08 мг/л көрсетті. КУ-2-8(H⁺)-AB-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйесінде алтын иондары үшін десорбцияланған концентрация, сәйкесінше $C_{des} = 21,08$ мг/л, ал темір иондары үшін $C_{des} = 3,00$ мг/л болды (7-кесте). Бұл көрсеткіштер алтын иондарының интерполимерлі жүйеден тиімдірек десорбцияланатынын көрсетеді. Зерттеу нәтижелерінен, КУ-2-8(H⁺)-AB-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйесінің 3:3 қатынасында алтын иондарының десорбциясы максимум мәнге жетті (сәйкесінше 28,52 мг/л), бұл шамамен 98,00% десорбция тиімділігіне сәйкес келеді (7-кесте).

Кесте 7 – КУ-2-8(H⁺)-AB-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйесінің алтын мен темір иондары десорбциясының кинетикасы.

Десорбция (мг/л)		
КУ-2-8(H ⁺)-AB-17-8(OH ⁻) ИП жүйелерінің молярлы қатынастары	Au	Fe
5:1	21,08	3,00
4:2	23,34	7,36
3:3	28,52	9,75
2:4	25,76	14,10
1:5	22,32	15,01
0:6	24,71	18,00

3:3 қатынасында Fe (II) иондарында десорбцияның тиімділігі 73,63%, яғни (9,75 мг/л). Темірдің алтын иондарымен қарағанда функционалдық топтарымен берік координациялық байланыс орнататынын білдіреді. Au (I) иондарының десорбциясы 2:4 қатынасында 25,76 мг/л, ал Fe (II) иондарында 14,10 мг/л. Алынған зерттеу нәтижелерінен алтын мен темір иондары жоғары тиімділікпен десорбцияланатынын білдіреді. Алайда, кейіннен полимер торларында бекітілген темір иондарының десорбциясы баяулап, олардың бөліну жылдамдығы тежеледі. Алынған нәтижелер, алтын және темір иондарының КУ-2-8(H⁺)-AB-17-8(OH⁻) интерполимер жүйесінде десорбция дәрежесінің мольдік қатынастарға тікелей байланысты екендігін дәлелдеді.

3.6.1 Десорбция кинетикасын математикалық бағалау

Десорбция кинетикасын бағалау үшін оңтайлы эквимолярлық қатынаста (3:3) Au(I) иондары үшін уақытқа тәуелді деректер эмпирикалық модельдерге (17) және (18) теңдеулерге сәйкес өңделді.

Десорбция процесі 0,5; 2,5; 6; 24; 48 және 72 сағат уақыт аралықтарында бақыланды, бұл ретте десорбцияланған концентрациялар (C_{des} , мг/л) шамамен 28,5 мг/л мәнінде тепе-теңдікке жетті (бұл стандартты V/m қатынастарын есепке алғанда $q_e \approx 28,5$ мг/г мәніне сәйкес келеді). Тәжірбие деректері химисорбция процестеріне тән платоға ұласатын жылдам бастапқы десорбцияны көрсетеді.

Кинетикалық параметрлер мен сәйкестік дәрежесі 8-кестеде көрсетілген.

Кесте 8 – Au (I) десорбциясы модельдерінің кинетикалық параметрлері

Модель	q_e (мг/г)	Жылдамдық константасы	R^2
Псевдо-бірінші реттік	27,08	$K_1 = 0,937 \text{ сағ}^{-1}$	0,936
Псевдо-екінші реттік	28,49	$K_1 = 0,050 \text{ г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{сағ}^{-1}$	0,999

Псевдо-екінші реттік модель өте жақсы сәйкестікті көрсетті ($R^2 = 0,999$; $q_e = 28,49$ мг/г және $K_2 = 0,050 \text{ г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{сағ}^{-1}$), ол псевдо-бірінші реттік модельмен салыстырғанда ($R^2 = 0,936$; $q_e = 27,08$ мг/г және $K_1 = 0,937 \text{ сағ}^{-1}$) әлдеқайда жоғары нәтиже берді. Бұл десорбция жылдамдығы қарапайым физикалық диффузия емес, Au (I) кешендері мен элюент (тиомочевина/ H_2SO_4) арасындағы электрондардың алмасуын немесе ортақтасуын қамтитын хемосорбциялық механизмдермен бақыланатындығын көрсетеді. Псевдо-екінші реттік модель үшін R^2 мәнінің жоғары болуы ион алмасу десорбциясы бойынша ұқсас зерттеулер нәтижелерімен сәйкес келеді, бұл процестің жылдамдықты шектейтін сатысында валенттік күштердің басым екендігін білдіреді.

3.6.2 Ион алмасу механизмдері

Au(I) және Fe(II) цианидті кешендердің сорбциясы ең алдымен АВ-17-8 анионитіндегі анион алмасу механизмі (төрттік аммоний топтары, R^+-OH^-) арқылы жүруі мүмкін, өйткені екі кешен де анионды формада болады. КУ-2-8 катиониті (сульфоқышқылдық топтар, $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$) Доннан ерекшелігі (сонымен қатар Гиббс-Доннан эффектсі ретінде де белгілі) салдарынан тікелей алмасуға өте аз үлес қосады, бірақ протонды қашықтықтан беру (дондау) арқылы өзара белсендіруге ықпал етеді, бұл жалпы селективтілікті арттырады.

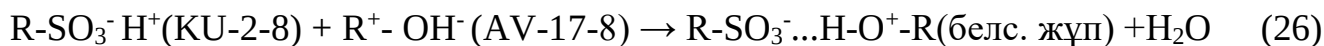
Жеке АВ-17-8 аниониті үшін (анион алмасу):



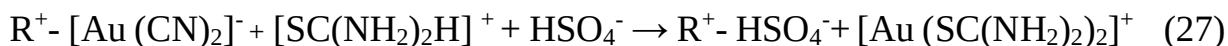
Жеке КУ-2-8 катиониті үшін (катион алмасу, аниондар үшін мәнсіз), аттас зарядтардың тебілуіне байланысты ешқандай елеулі реакция жүрмейді:



КУ-2-8:АВ-17-8 интерполимерлі жүйесінде қашықтықтан өзара әсерлесу келесі процестерге ықпал етеді (ынталандырады):



Бұл локальді (жергілікті) қышқылдықты тудырады, бұл стерликалық кедергілерді азайту және бір валентті аниондар үшін жоғарырақ K_d мәні (Fe үшін 80 мл/г мен салыстырғанда 3233 мл/г) есебінен $\beta_{Au/Fe}$ мәнін арттыру арқылы $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (24-теңдеу) кешеніне қарағанда $[Au(CN)_2]^-$ кешенінің сіңірілуіне (23-теңдеу) басымдық береді. Десорбция процесі тиомочевина/ H_2SO_4 жүйесін қолдану арқылы жүзеге асырылады:



3.6.3 Иондардың таралу және бөліну коэффициенттерін анықтау

Au(I) және Fe(II) иондары үшін таралу коэффициенттері (K_d) өзара әрекеттесудің 48 сағатынан кейін алынған сорбциялық мәліметтер негізінде (19) теңдеу бойынша есептелді. Стандарттау үшін ерітінді көлемі (V) 100 мл, ал полимер массасы (m) 1г деп алынды, бұл K_d мәндерін мл/г өлшем бірлігімен өрнектеуге мүмкіндік береді. Бөліну коэффициенттері (α) (20) теңдеуге сәйкес. Au(I) үшін K_d мәнінің Fe(II) үшін K_d мәніне қатынасы ретінде анықталды.

Кесте 9 – КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимерлі жүйесінің әртүрлі молярлық қатынастарындағы Au(I) және Fe(II) иондарының таралу (K_d) және бөліну коэффициенттері (β).

Молярлық қатынас (КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-))	K_d (Au), мл/мг	K_d (Fe), мл/мг	β (K_{dAu}/K_{dFe})
6:0	0,006	0,0027	2,22
5:1	0,3348	0,0220	15,22
4:2	1,7750	0,0640	27,73
3:3	3,2333	0,0796	40,62
2:4	2,0429	0,3225	6,33
1:5	0,4030	0,8930	0,45
0:6	0,2000	2,6273	0,08

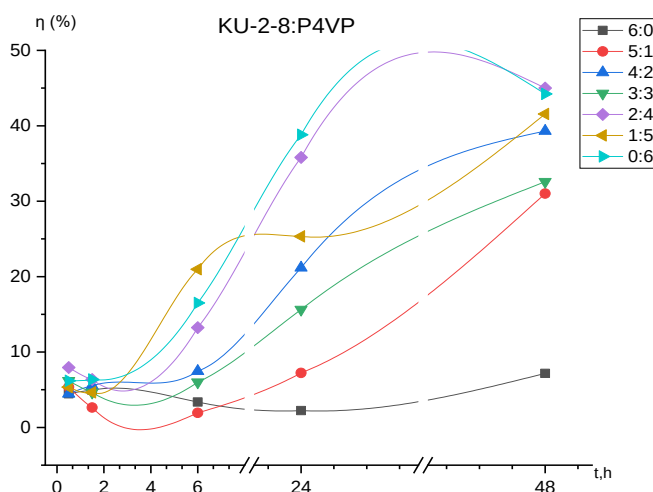
3:3 мольдік қатынасында таралу коэффициенті (K_d) Au(I) иондарында (3,2333 мл/мг) максималды сорбциялық белсенділік көрсеткен. Fe(II) иондары 0:6 қатынасында ең жоғарғы таралу коэффициентіне 2,6273 мл/мг жеткен. Бөліну

коэффициентінің (β) 3:3 қатынасында максималды сорбция (40,62) жүріп, 97,00% көрсетті. 1:5 және 0:6 қатынастарында бөліну коэффициенті төмен мәнді көрсеткен, бұл селективтіліктің Fe(II) иондарының ыңғайына ауысатындығын білдіреді. Жүйедегі 3:3 қатынасы Au(I) иондарын әрекеттестіру үшін полимерлік матрицадағы электростатикалық және конформациялық өзгешеліктерді жетілдіреді. Гидрометаллургиялық процестерде алтынды сұрыптап бөлу 3:3 қатынасында таралу және бөліну көрсеткіштерінің оңтайлы екендігін көрсетеді.

3.7 КУ-2-8 (H^+) – П4ВП интерполимерлі жүйелерінен алтын иондарын бөлу

Полимер құрылымында кездесетін максималды көрсеткіштер негізінен полимерлі шикізаттың ерекшеліктеріне, сонымен бірге оның химиялық және термиялық беріктігіне ықпал етеді. Жасалған зерттеу жұмыстарында функционалды полимерлердің ортақ белсендірілу құбылыстары металл иондарының жұтылу процестерінде де орын алуы қажет [161].

35-суретте Полимер жүйесінің әртүрлі уақытта алтын иондарының сорбциялау процесінің өзгешеліктері көрсетілген.



Сурет 35 – КУ-2-8(H^+)-П4ВП жүйесіндегі алтын иондарының сорбциялау процесінің өзгерістері

Жүйеде КУ-2-8 (H^+) 6:0 сіңірілу аймақтарында ешбір ауытқу белгілері көрінбейді. Жеке катионит:анионитпен салыстырмалы түрде алсақ 5:1 қатынастарында алтын иондарын көбірек сорған. 4:2 қатынаста сорбция дәрежесінің жоғарғы көрсеткіштері 48 сағатқа жеткенде 35,81% байқатты. 2:4 және 0:6 қатынастарында әрекеттесудің бір тәулігінен кейін максималды сорбция жүргендігі анықталып 45,00%, 44,22% көрсетті. Жеке 0:6 қатынасының сорбция дәрежесі полимерлі жүйелерге қарағанда 13,2% жоғарғырақ болған.

10-кестеде Интерполимер жүйесінің сорбция дәрежесінің мольдік қатынасқа және уақытқа байланысты ауытқу аймақтары көрсетілген. Au (I) иондарында бастапқы уақытқа қарағанда 24 және 48 сағатқа жеткенде, 5:1, 4:2

сонымен қатар 2:4 қатынастарында сорбциялау процесі қарқынды жүре бастаған, нәтижесінде 68,92%, 87,65% және 98,18% көрсеткен.

Кесте 10 – КУ-2-8(H⁺)-П4ВП интерполимерлі жүйенің байланысу дәрежесінің өзгешеліктері

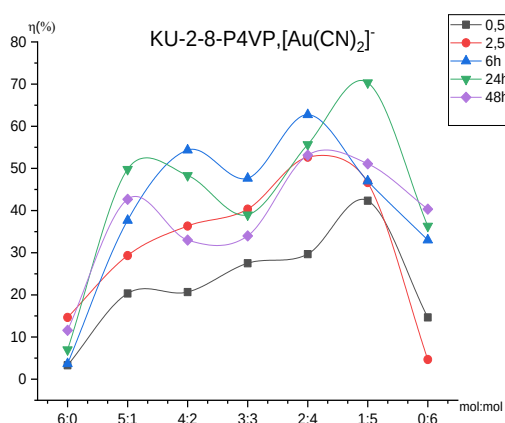
$\theta (Au^+), \%$							
КУ-2-8(H ⁺)-П4ВП, мол:моль							
t,h	6:0	5:1	4:2	3:3	2:4	1:5	0:6
0,5	9,61	11,69	9,87	13,72	17,22	11,69	13,51
1,5	10,79	5,87	12,35	10,21	13,69	10,31	13,78
6	7,36	4,34	16,63	13,23	28,88	46,76	36,06
24	4,87	16,06	47,22	34,45	77,95	56,31	84,85
48	15,69	68,92	87,65	71,65	98,18	92,31	96,66

48 сағаттық әрекеттесуде байланысу дәрежесінің ең жоғарғы нүктесі 4:2 (87,65%) және 1:5 (92,31%) қатынастарда байқалған. Дәл осы уақытта тең қатынаста әрекеттесу деңгейінің көрсеткіші 71,65% болды. Жеке катионит және анионит жағдайында полимер тізбегінің дәрежесі 48 сағатта (6:0) 15,69%, (0:6) 96,66% максимумға жеткен.

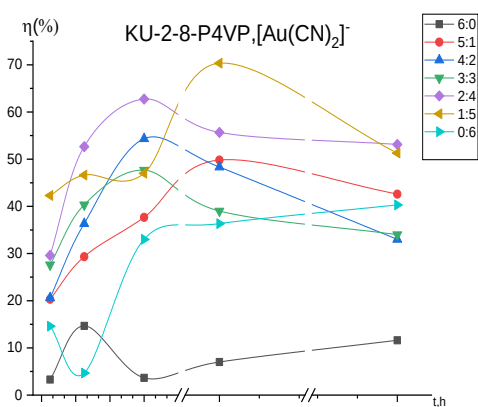
3.8 Активтелген КУ-2-8 (H⁺) – П4ВП интерполимерлі жүйелерінен алтын және темір иондарын бөлу

Торланған полиэлектролиттік интерполимерлік жүйелерге негізделген Au(I) және Fe(II) иондарының әрекеттесуі зерттелді. Иондардың өзара қашықтықтан әрекеттесу нәтижесінде сорбциялық белсенділіктеріне талдау жұмыстары жасалды [162].

36-суретте Au (I) иондарының КУ-2-8(H⁺)-П4ВП полимерлі жүйесінде сорбциялаудың мольдік қатынасқа тәуелділігі анықталды.



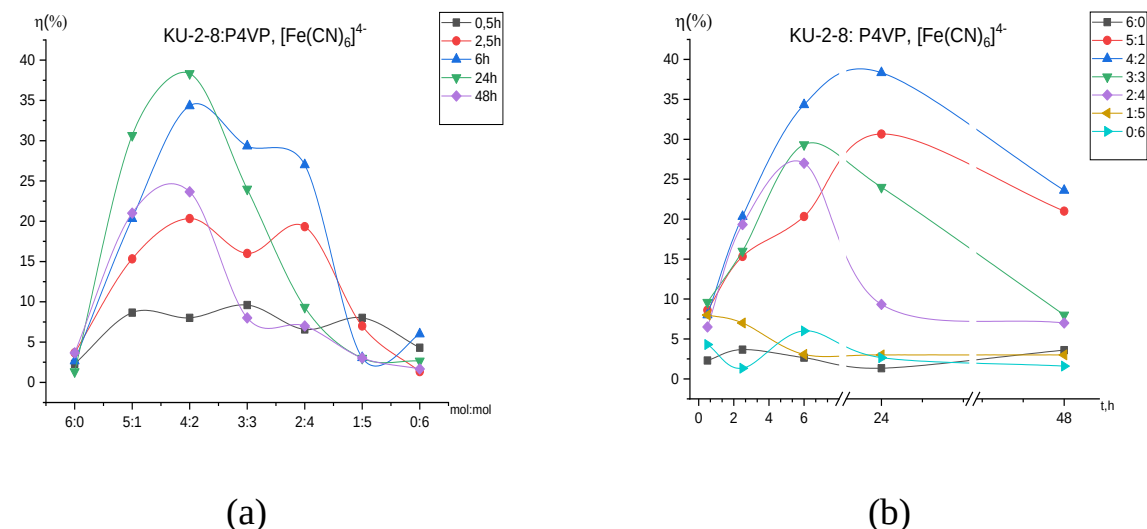
(а)



(б)

Сурет 36 – КУ-2-8(H⁺)-П4ВП жүйесінде Au(I) иондарының сору дәрежесінің әртүрлі қатынасқа (а) және уақытқа (б) тәуелділігі

Зерттеудің бастапқы 0,5 сағатында жеке катионит КУ-2-8(H⁺) (6:0) қатынасында тұрақты қасиетке ие, себебі сорбция процесінде айтарлықтай айырмашылық байқалмайды. КУ-2-8(H⁺)-П4ВП интерполимерлік жүйесінің 5:1 қатынасындаалтын иондарының сорбция дәрежесі 24 сағатта жоғары көрсеткішке жетіп, сәйкесінше 49,80% құраған. Әрекеттесудің 6 сағатында жүйенің 4:2 қатынасында басқа уақыттармен салыстырғанда (54,33%) максималды сору дәрежесі байқалады. 3:3 қатынасында полимерлердің өзара әрекеттесуі нәтижесінде сору дәрежесі 6 сағатқа жеткенде, біршама көтерілген. 6 сағаттық зерттеу кезінде 2:4 қатынасында алтын иондарының сорбция дәрежесінің көрсеткіштері 62,73% максималды мәнге ие болған. Максималды сорбция дәрежесі 24 сағатта 1:5 қатынасында тіркелген, сәйкесінше 70,33% құрап, ең жоғарғы нәтиже көрсеткен. Жүйеде минималды сорбция процесі 2,5 сағатта жеке анионит П4ВП 0:6 қатынасында байқалады, сәйкесінше 4,66% құрайды. Зерттеу нәтижелерінен алынған мәліметтерге сүйенсек, бастапқы уақытпен салыстырғанда 6 және 24 сағатта максималды сорбция жүргендігі байқалады. Ал 48 сағатқа жеткенде сорбция тұрақталған.



Сурет 37 – КУ-2-8(H⁺)-П4ВП жүйесінде Fe(II) иондарын сору дәрежесінің мольдік қатынасқа (а) және уақытқа (б) тәуелділігі

37-суретте КУ-2-8(H⁺)-П4ВП интерполимерлік жүйесінің жеке катионит (6:0) және анионит (0:6) қатынасында әрекеттесудің барлық сағатында сорбция процесі (темір иондарында) аса қарқынды жүрмегендігі байқалады. Әрекеттесудің 24 сағатында 5:1 қатынаста максималды сорбция жүрген, сәйкесінше 30,66% құраған. Суреттен байқағанымыздай, темір иондарының сорбция дәрежесінің максималды мәндері барлық уақыт аралықтарында 4:2 қатынасында сақталған, тиесінше 38,33% жеткен. Бұл қатынаста (4:2) сорбция дәрежесінің мәні жеке ион алмастырғыштар КУ-2-8(H⁺) (6:0) және П4ВП (0:6) салыстырғанда максималды сорбцияны көрсеткен. Темір (Fe²⁺) ионының сорбция дәрежесі 3:3 мольдік қатынаста өзгеше сипатта өзгеріп отырған, бастапқы уақытта төмен көрсеткіш көрсетсе, 6 сағатқа жеткенде 29,33% құраған. КУ-2-8(H⁺)-П4ВП интерполимерлі жүйесінің 2:4 қатынасында әрекеттесудің 6 сағатында (27,00%) максималды сорбция жүргендігі байқалады.

Жүйенің 1:5 қатынасында сору дәрежесінде аса қатты айырмашылық көрінбейді. Осы алынған зерттеу нәтижелерінен байқағанымыз, алтын иондарына қарағанда темір иондарында сорбция дәрежесі нашар жүретіндігін көре аламыз. Себебі, сорбция дәрежесі процентпен шаққанда салыстырмалы түрде қарасақ өте төмен көрсеткіштерді байқатты.

11 және 12-кестелерде КУ-2-8(H⁺)-П4ВП жүйесінің Au(I) және Fe(II) иондарымен байланыстарының өзгешеліктері көрсетілген.

Кесте 11 – КУ-2-8(H⁺)-П4ВП интерполимерлі жүйенің Au(I) иондарымен әрекеттесуі

θ (Au ⁺), %							
КУ-2-8(H ⁺)-П4ВП, мол:моль							
t,h	6:0	5:1	4:2	3:3	2:4	1:5	0:6
0,5	0,15	0,95	0,99	1,36	1,50	2,19	0,68
2,5	0,67	1,37	1,74	1,98	2,66	2,42	0,22
6	0,17	1,76	2,60	2,34	3,16	2,43	1,52
24	0,32	2,33	2,32	1,92	2,81	3,13	1,68
48	0,53	1,99	1,58	1,67	2,68	2,65	1,86

Полимер тізбектерінің сорбция дәрежесі бастапқы уақытта алтын иондарын азғана сорады, бұл үдерістің жаңа бастау алғанын білдіреді. Алтын иондарының байланысу дәрежесі 6:0 қатынасында аса қатты өзгеріске ұшырамаған, керсінше 0:6 қатынасында сорбция дәрежесі жоғары нәтиже көрсеткен. Әрекеттесу нәтижесінде 5:1 қатынасында алғашқы кезден байқағанда алтын иондарының сорбциясы едәуір көтерілген, 24 сағатта байланысу дәңгейі 2,33% жеткен. Бастапқы уақытта 4:2 қатынасында байланысу дәрежесі 0,99% құраса, 6 сағатқа жеткенде 2,60% көрсетті, сорбция процесінің баяу жүргендігін байқаймыз. 3:3 қатынасында алтын иондарының байланысу дәрежесінде ауытқулар байқалады, 6 сағатта 2,34% көтеріліп, біртіндеп 1,67% төмендеген.

Кесте 12 – КУ-2-8(H⁺)-П4ВП жүйесінің Fe(II) иондарының байланысу дәрежесі

θ (Fe ²⁺), %							
КУ-2-8(H ⁺)-П4ВП, мол:моль							
t,h	6:0	5:1	4:2	3:3	2:4	1:5	0:6
0,5	0,37	1,42	1,35	1,67	1,17	1,46	0,70
2,5	0,59	2,52	3,43	2,77	3,43	1,28	0,22
6	0,43	3,34	5,78	5,07	4,79	0,56	0,97
24	0,21	5,04	6,46	4,15	1,66	0,55	0,43
48	0,59	3,45	3,99	1,38	1,24	0,55	0,27

КУ-2-8(H⁺)-П4ВП интерполимерлік жүйесінің 2:4 қатынасында 6 сағатта байланысу дәрежесінің максималды көрсеткіштері (3,16%) байқалған. Полимердің сорбция процесіне (2:4) тиімдірек екендігін растайды. 24 сағатта алтын иондарымен байланысу дәрежесі 1:5 қатынасында 3,13% көрсетті, 48 сағатқа жеткенде аздап төмендеген. Алынған нәтижелер полимер тізбегінің Au(I) иондарын қолайлы сіңіретінін және сұйықтықтағы сорбциялық процесс біраз уақыттан соң тұрақты күйге келетінін дәлелдеді. Полимер тізбектің 4:2 қатынаста темір иондарының әрекеттесуі 6 сағатта 6,46% максималды нәтиже көрсетті. Темір иондарының жоғарғы мәндері 2:4 қатынаста көрініп, 48 сағатта 4,79% жеткен. Интерполимерлі жүйенің 1:5 қатынасында иондарының байланысу дәрежелерінің нәтижелері өзгермелі болатынын байқатты. Барлық қатынастарда темір иондарының сорбция дәрежесі уақытқа байланысты тұрақталып, максималды нәтижеге жеткен.

13-кестеде Иондармен байланысу дәрежесінің мольдік қатынастарына және уақытқа байланысты (Au(I), Fe(II)) өзгерістері келтірілген.

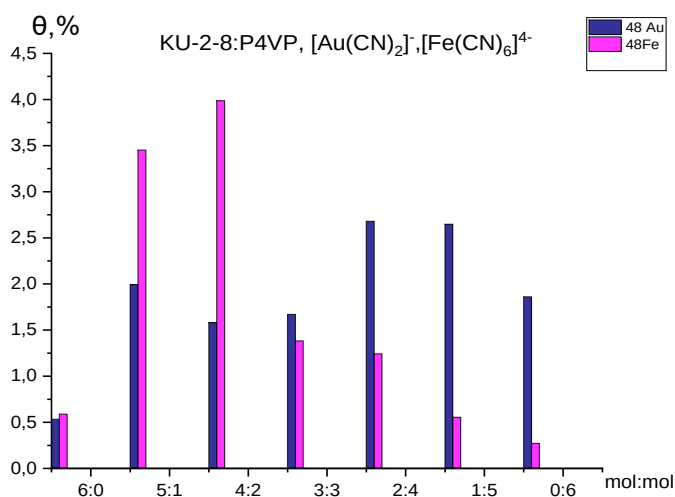
Кесте 13 – КУ-2-8(H⁺)-П4ВП жүйесінің Au(I) және Fe(II) иондарының байланысу дәрежесі

$\theta (Au^{+}, Fe^{2+}), \%$							
КУ-2-8(H ⁺)-П4ВП, мол:моль							
t,h	6:0	5:1	4:2	3:3	2:4	1:5	0:6
0,5	0,53	2,37	2,34	3,03	2,66	3,65	1,38
2,5	1,26	3,89	5,17	4,75	6,09	3,69	0,43
6	0,60	5,10	8,39	7,41	7,95	2,99	2,50
24	0,53	7,37	8,77	6,06	4,46	3,67	2,11
48	1,12	5,44	5,57	3,05	3,92	3,20	2,13

6:0 қатынасында әрекеттесу дәрежесінде ешбір ауытқу тұстары байқалмайды тұрақты сипатқа ие болады. 0:6 қатынасында әрекеттесудің 6 сағатында 2,50% жетіп, 48 сағатта 2,13% төмендеген. Әрекеттесудің 24 сағатында байланысу дәрежесінің өзгерістері 5:1 қатынасында 7,37% байқатты, бірақ 48 сағатта бұл көрсеткіш бірден төмендеп 5,44% түсті. Сорбция дәрежесінің ең жоғарғы көрсеткіштері 4:2 қатынасында байқалып 24 сағатта 8,77% жеткен. Сондай-ақ, 6 сағатта 2:4 қатынасында байланысу дәрежесі 7,95% байқатты. Әрекеттесудің барлық уақытында байланысу дәрежесі 1:5 қатынасында аса қатты өзгеріске ұшырамаған.

38-суретте Au(I) және Fe(II) иондарының байланысу дәрежесі КУ-2-8(H⁺)-П4ВП жүйесінде диаграмма түрінде берілген.

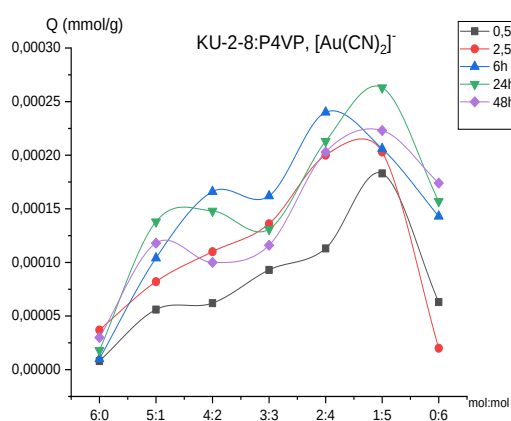
48 сағатта (6:0) және (0:6) қатынастарында алтын иондарының байланысу дәрежесі 0,53% және 1,86% болса, ал темір иондарында 0,59% және 0,27% құрады. Әрекеттесудің 48 сағатында 4:2 қатынасында байланысу дәрежесі (темір иондарында) максималды мәнді көрсетті 3,99%, салыстырмалы түрде алтын иондарында 1,99%. Алтын иондарының байланысу дәрежесі 2:4 және 1:5 қатынастарында 2,68% және 2,65% байқатты.



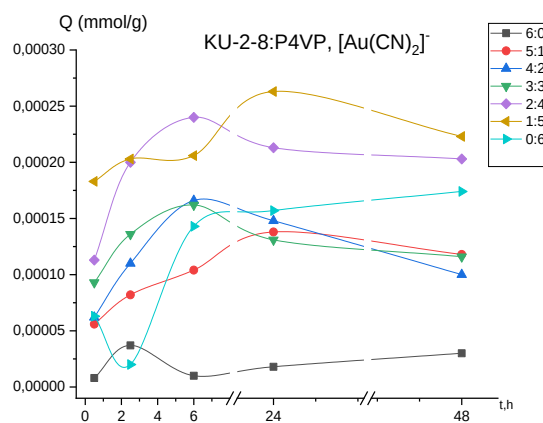
Сурет 38 – КУ-2-8(H^+)-П4ВП интерполимерлік жүйесінің байланысу дәрежесінің мольдік қатынасқа тәуелділігі

КУ-2-8(H^+)-П4ВП интерполимерлі жүйесінің (алтын иондарының) алмасу сыйымдылығының өзгерістері анықталған (39-сурет) .

КУ-2-8(H^+) (6:0) қарағанда П4ВП (0:6) қатынасында тиімді динамикалық алмасу сыйымдылығы 0,000143 ммоль/г-дан 48 сағатқа жеткенде 0,000174 ммоль/г дейін жоғарлаған. КУ-2-8(H^+)-П4ВП интерполимерлік жүйенің 2:4 қатынасында алтын иондарының алмасу сыйымдылығы 6 сағатта максимумға 0,000240 ммоль/г жетіп, 48 сағатта тұрақталып төмендегенін байқаймыз. Бастапқы 0,5 сағатта сыйымдылығының өсімі баяу болған, тек 1:5 қатынасында барлық уақытта күрт артып, 24 сағатқа жеткенде максималды 0,000263 ммоль/г сорбция жүрген.



(a)

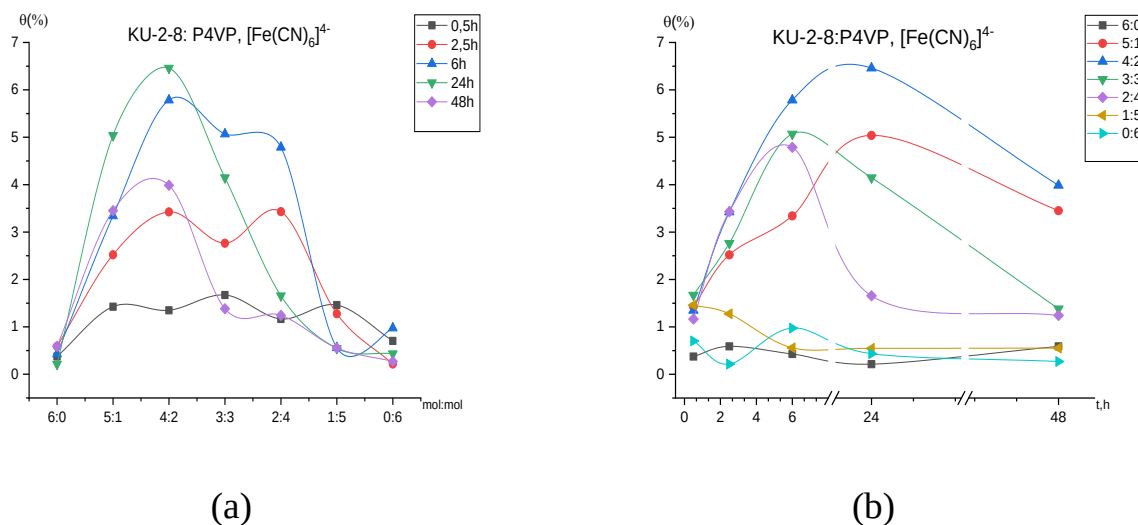


(б)

Сурет 39 – КУ-2-8(H^+)-П4ВП интерполимерлі жүйесінің алтын иондарына қатысты тиімді динамикалық алмасу сыйымдылығы

40-суретте КУ-2-8(H^+)-П4ВП интерполимер жүйесінің анионит П4ВП (0:6) қатынасында алмасу сыйымдылығы (темір иондарында) бастапқы 0,5 сағатта

0,000066 ммоль/г құрап, алайда 6 сағатта 0,000091 ммоль/г дейін артты. Темір иондарының алмасу сыйымдылығы 4:2 қатынасында басқа уақыттармен салыстырғанда 24 сағатта максималды мәнді көрсетіп, сәйкесінше 0,000410 ммоль/г құрады.



Сурет 40 – КУ-2-8(H⁺)-П4ВП интерполимерлі жүйесінің темір иондарына қатысты тиімді динамикалық сорбциялық сыйымдылығы

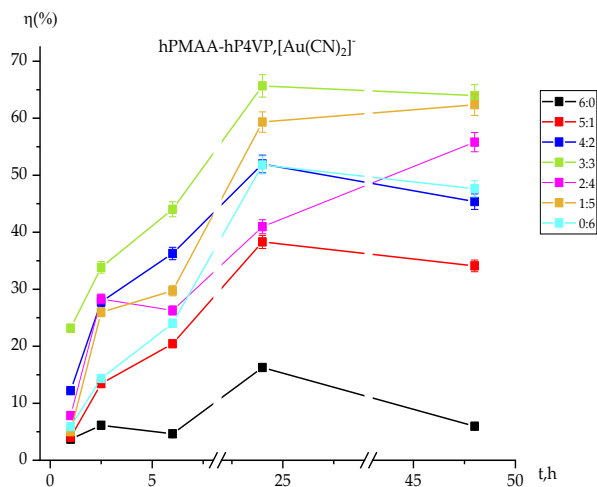
КУ-2-8(H⁺)-П4ВП интерполимерлік жүйесінің 2,5 сағатта 3:3 қатынасында сорбция сыйымдылығының ауытқуы байқалады, бұл тұрақсыздықты білдіреді. Жүйенің 2:4 қатынасында темір иондарының алмасу сыйымдылығы 6 сағатта 0,000363 ммоль/г максималды мәніне жеткен, ал 1:5 қатынасында бұл көрсеткіш айтарлықтай төмендеді, бұл интерполимерлік жүйенің сорбция тиімділігіне елеулі әсер ететіндігін көрсетті. Алынған зерттеу нәтижелерінен әртүрлі интерполимерлік қатынастарда темір иондарының тиімді динамикалық сорбциялық сыйымдылығы айтарлықтай өзгерді. Жүйелерде сорбция бастапқы уақытта баяу жүріп, 2,5-6 сағатта қарқынды жүргені әр қатынаста өз максимумы байқалды.

3.9 Активтелген гПМАҚ – гП4ВП интергельді жүйелерінен алтын және темір иондарын бөлу

Бұл зерттеуде торланған полиэлектролиттік интерполимерлік жүйелер негізінде алтын және темір иондарын тиімді сіңіру әдісі зерттелді [163].

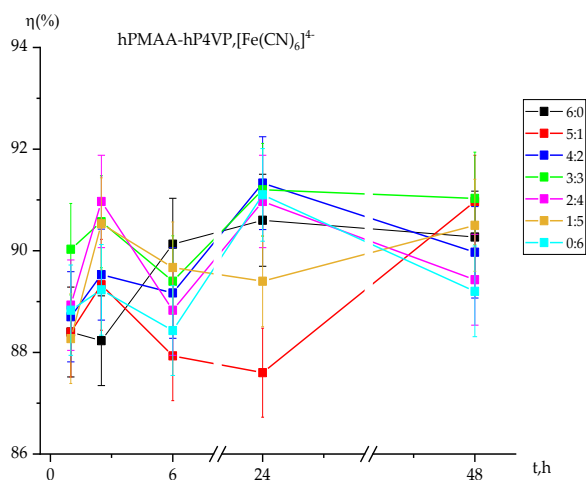
гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінің алтын иондарының уақытқа байланысты бөліп алу дәрежесінің өзгерістері 41-суретте сипатталған. Интергельді жүйеде тек бір ғана поли-4-винилпиридин (0:6) қатынасында сорбция дәрежесінің мәні 24 сағатта 51,8% өскен. гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінің 5:1 қатынасында алтын иондарының сорбция дәрежесі бірқалыпты жүргені байқалады. 4:2 қатынасында жүйеде алтын иондарының сорбция дәрежесі, бастапқы уақытта 12,20% болса уақыт өте 24 сағатқа жеткенде 51,97% өскен. Өзара әрекеттесудің 24 сағатында интерполимер жүйесінде 3:3 қатынасында максималды сорбция мәндері тіркелген, сәйкесінше 65,67% құрады. гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінде молярлық қатынасы 1:5

болғанда, сорбция дәрежесінің мәні, басқа уақыттармен салыстырғанда 48 сағатта 62,37% артқан, бұл осы уақытта жүйенің алтынды тиімді сорбциялау қабілетіне ие екенін көрсетеді.



Сурет 41 – гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінің алтын иондарына қатысты сору дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

42-суретте гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесіндегі сорбция дәрежесінің уақытқа байланысты өзгерістері зерттелді. Сорбция дәрежесінің 6:0 қатынасында ПМАҚ гидрогелінің біртіндеп көтеріліп, бір тәуліктен соң 90,60% жоғарылаған. гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйенің 4:2 қатынасында 24 сағатта сорбция дәрежесі 91,30% максималдыға көтерілген. Дәл осы уақытта 3:3 қатынасында да максималды сору байқалып, 91,20% көрсеткен. 1:5 қатынасында да 48 сағатта сору дәрежесінің жоғарғы мәндері байқалған 90,97%.

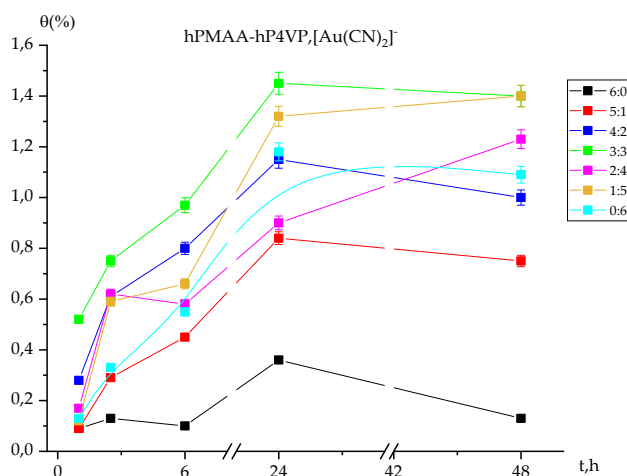


Сурет 42 – гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінің темір иондарына қатысты сору дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

Интерполимерлі жүйенің алғашқы 1 сағатта 90,03% болса, 48 сағатта 91,33% көтеріліп, тоқтаған. Сорбция дәрежесінің ең жоғарғы көрсеткіштері 24

сағатта 4:2 және 3:3 қатынастарында байқалып, аталған молярлық қатынастар сорбциялау үшін нәтижелі екенін көрсетті.

43-суретте Au(I) иондарының гПМАҚ-гП4ВП жүйесінде байланысу дәрежесінің уақытқа байланысты өзгерістері бейнеленген.

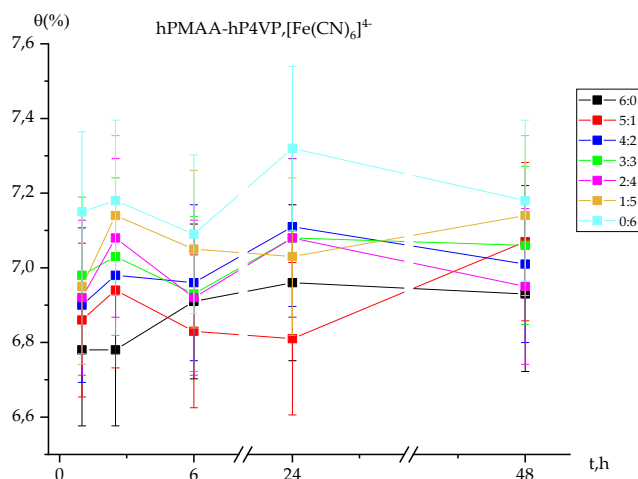


Сурет 43 – гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесімен Au(I) иондарының полимер тізбегінің байланысу дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

Полиметакрил қышқылының 6:0 қатынасында, байланысу дәрежесі өзгеріссіз сақталады ең аз мәні (θ)=0,38%, себебі бұл полиқышқылдың карбоксил топтары мен алтын цианид аниондары өзара әрекеттесуінде ерекше ұқсастық қасиетінің болмауымен дәлелденеді. Поли-4-винилпиридин гидрогелі 0:6 қатынасында біртіндеп жоғарлап, 24 сағатта тепе-теңдікке жеткен. Бұл гП4ВП гелінің құрамындағы пиридин сақиналары $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ иондарын сорбциялайтын активті орталықтар екендігін көрсетеді. Байланысу дәрежесінің максималды сору дәрежесі 24 сағатта гПМАҚ-гП4ВП жүйесінің 3:3 қатынасында анықталды, бұл қатынас гидрогельдер үшін тиімді байланысу ортасы болып табылады. Дәл осы уақытта 1:5 қатынасында да сорбция дәрежесінің жоғарғы нүктелері тіркелген. Зерттеудің бастапқы 0,5 сағатында алтын иондарымен байланысу дәрежесінің төмен болуы (0,09%) сорбция процесінің жаңадан басталғанын және байланысу дәрежесінің әлі толық жүрмегендігін көрсетеді.

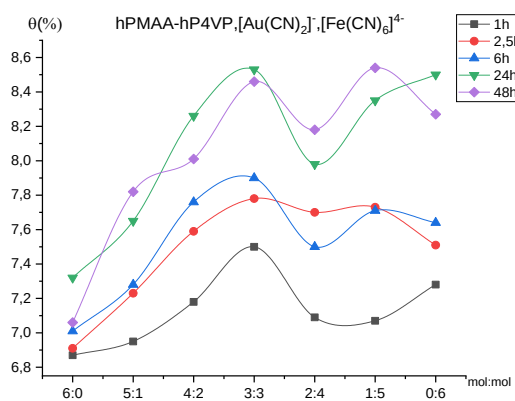
гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінің полимер тізбектерінің темір иондарымен байланысу дәрежесінің уақыт тәуелділігі 44-суретте сипатталған.

Темір иондары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ үшін полимер тізбегінің байланысу дәрежесі алтын иондарымен салыстырғанда жоғарырақ сандық диапазонды (шамамен 6,78%-7,32%) көрсетеді, бұл ферроцианидтік комплекстер мен интергельдік матрица арасындағы өзара әрекеттесудің күштірек екенін аңғартады. Байланыстыру қабілеті поли-4-винилпиридин (гП4ВП) басым компонент болып табылатын жүйелерде айтарлықтай жоғары.

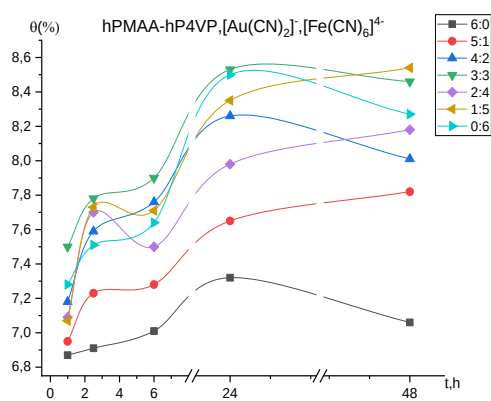


Сурет 44 – гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінің полимерлік тізбектің темір иондарымен байланысу дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

ПМАҚ (6:0) гидрогеліндегі полиқышқылдың карбоксил топтарының осы күрделі аниондарға деген ұқсастығы полинегіздің пиридиндік буындарымен салыстырғанда төмен екенін дәлелдейді. Полимер тізбегінің байланысу дәрежесі 0:6 қатынасында 24 сағаттан соң жоғарғы мәнге 7,32% жеткен. гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінде 5:1 қатынасында темір иондарының сорылуы онша қарқынды емес, тек 48 сағатқа жеткенде жоғарлап, 7,07% көрсетті. 4:2 молярлық қатынасында 24 сағатта полимер тізбегінің байланысу дәрежесі 7,11% максималды мәнге жетті.



(a)



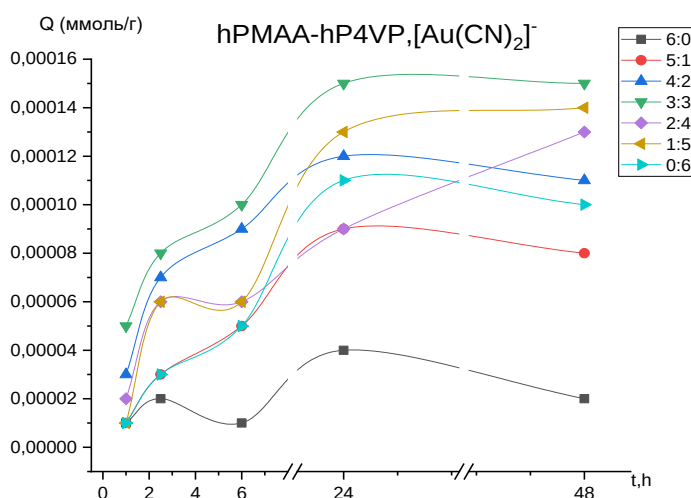
(б)

Сурет 45– гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінің полимерлік тізбектің мольдік қатынасқа (а) және уақытқа (б) байланысты ауытқулары

2:4 молярлық қатынасындағы гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінде полимерлік тізбектердің темір иондарымен байланысу дәрежесі бастапқы уақыттарда тұрақты мәндер (7,08%) көрсеткенімен, 48 сағатқа жеткенде бұл көрсеткіш төмендеп, 6,95% құрады. Сонымен қатар, 1:5 және 0:6 қатынастарындағы жүйелерде темір иондарымен байланысу дәрежесінің жоғары

болуы П4ВП гидрогелінің полимерлік тізбектерінің иондармен әрекеттесу қабілетінің жоғары екенін көрсетеді.

45-суретте гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінде иониттердің өзара әрекеттесуі нәтижесінде полимер тізбегінің алтын және темір иондарымен байланысу дәрежесі көрсетілген. Полимер тізбегінің темір иондарымен байланысу дәрежесі гидрогельдердің 0:6 мольдік қатынасында көтеріліп, 24 сағатта 8,5% жеткен. Алтын және темір иондарының байланысу дәрежесі 4:2 қатынасында 48 сағатта 8,01% көтерілгендігін байқаймыз. гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінде байланысу дәрежесінің максималды мәндері 24 сағаттан соң 3:3 қатынасында байқалып, 8,53% құрады, бұл қатынас гидрогель үшін тиімді сорбциялық орта екенін көрсетті. Әрекеттесудің 48 сағаттан кейін 1:5 қатынасында байланысу дәрежесінің жоғарғы көрсеткіштері тіркелді, сәйкесінше 8,54% құрады.

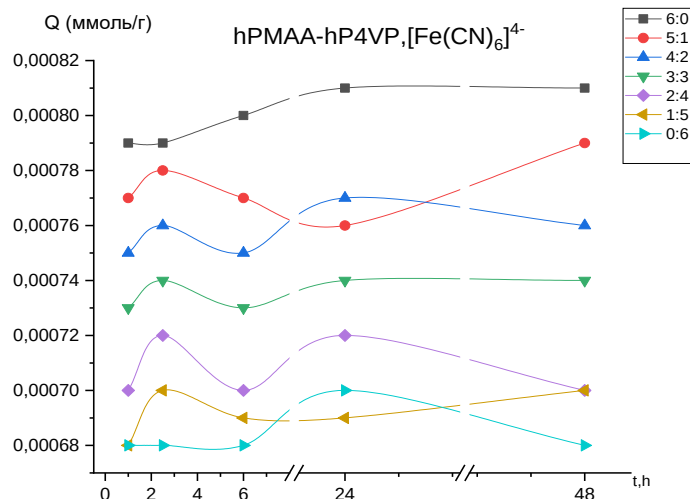


Сурет 46 – гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінің алтын иондарына қатысты тиімді динамикалық сорбциялық сыйымдылығы

46-суретте гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінің тиімді динамикалық алмасу сыйымдылығының алтын иондарына қатысты полимерлердің уақытқа байланысты өзгерістері көрсетілген. 6:0 қатынасындағы жүйеде алтынның сорбциясы 24 сағатта 0,00004 ммоль/г дейін артқан, ал 48 сағатта шамалы төмендеп, 0,00002 ммоль/г шамасында тұрақталған. Динамикалық алмасу сыйымдылығы жеке П4ВП гидрогелінің 0:6 қатынасында 0,00011 ммоль/г, ал 5:1 қатынасында бір тәуліктен соң 0,00009 ммоль/г көтерілген. Суреттен 3:3 қатынаста да алмасу сыйымдылығы 48 сағаттақа жете максимумға 0,00015 ммоль/г көтерілген. Дәл осы уақытта алмасу сыйымдылығының максимальді мәндері гидрогельдің 1:5 қатынасында да кездесіп, басқа қатынастармен салыстырғанда аса жоғары мәндерге ие болды. Бұл алынған нәтижелер гидрогельдердің өзара әрекеттесуінің тиімді жүріп, динамикалық алмасу сыйымдылығының мәндерінің айтарлықтай арттыратындығын дәлелдейді.

47-суретте гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесіндегі темір иондарының тиімді динамикалық алмасу сыйымдылығы 6:0 қатынасында 48 сағатта

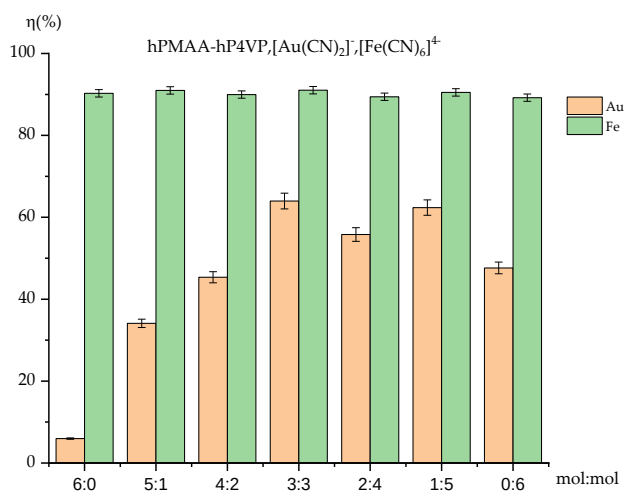
0,00081 ммоль/г мәніне дейін артты. (0:6) қатынасында әрекеттесу уақыты 1 сағаттан 48 сағатқа өсуіне байланысты алмасу сыйымдылығының мәндері 0,00068-0,00070 ммоль/г байқалады. 4:2 қатынасында 24 сағаттық әрекеттесу кезінде темір иондарының тиімді динамикалық алмасу сыйымдылығының максималды мәндері байқалып, сәйкесінше 0,00012 ммоль/г құрады. 1:5 қатынасында алмасу сыйымдылығы бастапқы уақытта 0,00068 ммоль/г түскен.



Сурет 47 – гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінің темір иондарына қатысты тиімді динамикалық сорбциялық сыйымдылығы

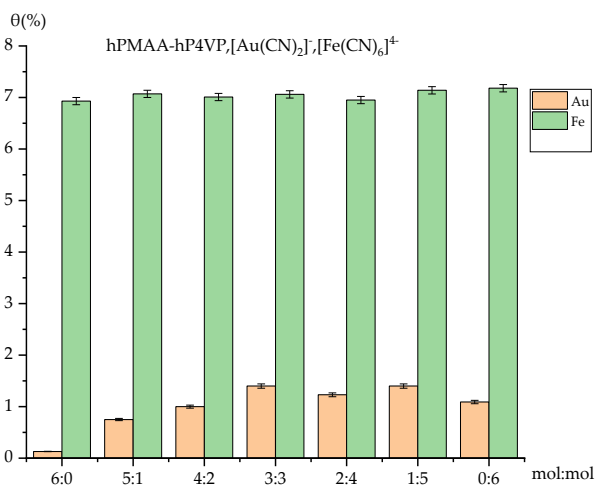
гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінде темір және алтын иондарын сіңірілуі маңызды өзгешеліктерді байқатты (48-суретте) Темір иондарының $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ сорбция дәрежесі 90,27%-91,03% максимумда болды. Тіпті жеке гПМАҚ (6:0) және гП4ВП (0:6) гидрогельдерінде де бөліп алу көрсеткіші 90,00% жуық болады. Бұл нақты гель құрамына қарамастан, полимерлі матрицаның осы кешенді аниондарға деген күшті термодинамикалық ұқсастығын көрсетеді. Алтын иондарының $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ сорбциясы керсінше, интергельдік қатынасқа анағұрлым сезімтал келеді. Жеке гПМАҚ (6:0) елеусіз белсенділік (5,97%) көрсеткенімен, эквимоллярлық 3:3 қатынасы 63,97% деңгейінде айқын сорбциялық максимумды көрсетеді. Бұл полимерлік торлардың өзара белсендірілуінің нәтижесі болып табылады. Алынған нәтижелер полиқышқыл мен поли негіз арасындағы қашықтықтан әрекеттесу алтынды бөліп алуға қолайлы орта жасау үшін өте маңызды екенін айқындайды. Әрекеттесудің 48 сағатында жүйелердің 5:1 қатынасында Au (I) иондарының сору дәрежесі 34,10%, ал Fe (II) иондарында 90,97% жеткен. гПМАҚ әрекеттесудің 48 сағатында 2:4 молярлық қатынасында алтын иондарының сору дәрежесі күрт төмендеген 55,80%. Молярлық қатынас 3:3 болғанда байқалатын бұл максимумды полиқышқыл (гПМАҚ) және полинегіз (гП4ВП) компоненттері арасында орнығатын электрохимиялық тепе-теңдікпен түсіндіруге болады. Интергельдік жүйелердегі алыстан әрекеттесу теориясына сәйкес, эквимоллярлық қатынас төмен молекулалы иондардың (H^+ және OH^-) оңтайлы тасымалдануын

қамтамасыз етеді, бұл полимер тізбектеріндегі тиімді заряд тығыздығын барынша арттырады.



Сурет 48 – гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінің металл иондарының сорбциясының мольдік қатынасқа тәуелділігі

Мұндай өзара белсендіру жеке гельдермен немесе эквимольарлы емес қатынастармен салыстырғанда диссоциацияланған функционалдық топтардың жоғары концентрациясына әкеледі, осылайша жүйенің бағалы металл аниондарына қатысты кешен түзу (комплекс түзуші) қабілетін арттырады. Байланысу дәрежесі өзара әрекеттесудің қарқындылығын (интенсивтілігін) одан әрі айқындай түседі (49-сурет).



Сурет 49 – гПМАҚ-гП4ВП жүйесінде Au (I) және Fe (II) иондарының әрекеттесуінің әртүрлі қатынастағы өзгешеліктері

Бастапқы ПМАҚ гидрогелі (6:0) молярлық қатынасында алтын ионының мөлшері 0,13% құраса, ал темір ионының мөлшері салыстырмалы түрде 6,93% артық болды. Анионит П4ВП гидрогелінің (0:6) мольдік қатынаста әрекеттесу дәрежесі Au (I) ионында 1,09%, ал Fe (II) ионында 7,18% байқатқан. Полимердің

функционалдық орталықтарының темір иондарымен мұндай жоғары деңгейде қамтылуы зерттелген барлық дерлік қатынастарда максималды сыйымдылыққа жақындайтын комплекс түзу процесін көрсетеді. гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінің 48 сағатта барлық қатынастарында дерлік, алтын ионына қарағанда темір иондарының сорылуы әлдеқайда жоғары, полимер тізбегінің байланысу дәрежесі 7,07%-7,18% құрайды. Темір иондары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ үшін полимер тізбегінің байланысу дәрежесі 6,93 %-тен 7,18% дейін артса, алтын иондарының байланысу дәрежесі тек 0,13%-тен 1,09% құрады. гПМАҚ-гП4ВП торлары арасындағы «өзара белсендірілу» әсері бәсекелес темір цианид кешендері болған күннің өзінде жүйенің тиімділігін сақтауын қамтамасыз етеді, бұл алтынды өндірістік өңдеу процестері үшін сенімді балама болып табылады. Алынған зерттеу көрсеткіштері гидрогельдердің (48 сағатта) барлық қатынастарында салыстырмалы түрде алтын ионына қарағанда темір иондарының сорылуы әлдеқайда жоғары екенін дәлелдейді, полимер тізбегінің байланысу дәрежесі 7,07%-7,18%.

Таралу және бөліну коэффициенттері бойынша сандық бағалау

Интергельдік жүйенің сорбциялық сыйымдылығын сандық тұрғыдан бағалау үшін Au (I) және Fe (II) иондарының таралу коэффициенттері (K_d) мен бөліну коэффициенттері (β) есептеліп, 14-кестеде көрсетілген.

Алынған мәліметтер барлық молярлы қатынастарда гПМАҚ-гП4ВП жүйесінің темір иондарына $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ деген ұқсастығының айтарлықтай жоғары екенін көрсетеді. Бұған $K_{d\text{Fe}}$ мәндерінің сәйкес $K_{d\text{Au}}$ мәндерінен бірнеше есе жоғары болуы дәлелденген. Атап айтқанда 3:3 эквимолярлық қатынасында темірдің таралу коэффициенті өзінің ең жоғары шегіне жетіп, 16,9207 мл/мг, ал алтын иондары үшін бұл көрсеткіш едәуір төмен болып, 2,9587 мл/мг деңгейінде қалды. 14-кестеде көрсетілген бөліну коэффициенттері ($\beta = D_{\text{Au}} / D_{\text{Fe}}$) 0,0068-0,1749-ға дейінгі аралықты қамтиды, бұл жүйенің алтын иондарымен салыстырғанда темірге қатысты жоғары селективтілігін тағы да растайды.

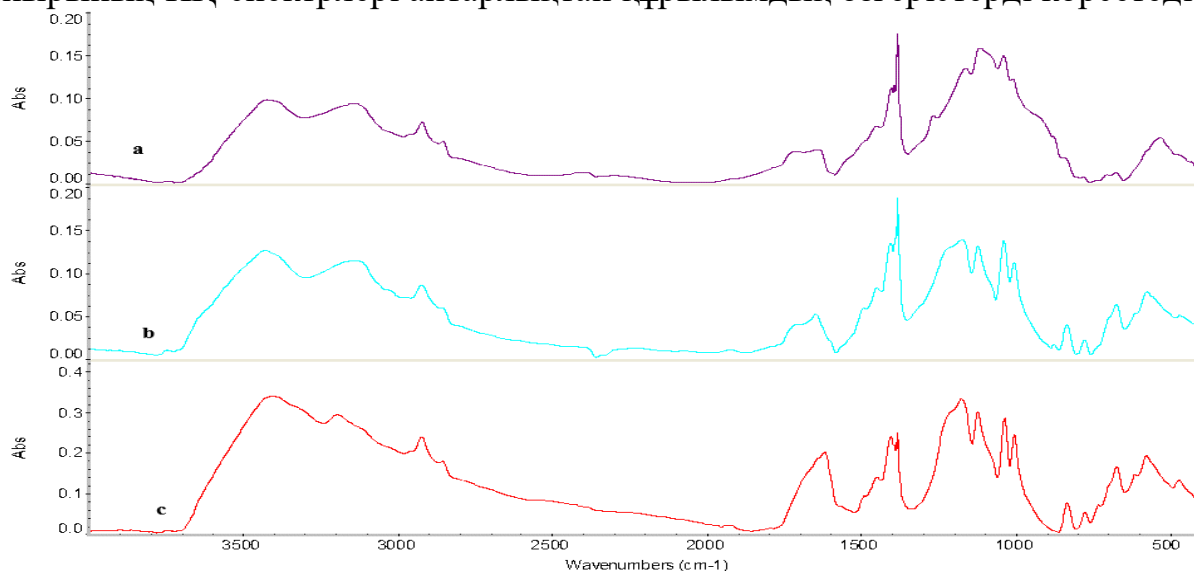
Кесте 14 – гПМАҚ-гП4ВП интергельдік жүйесінің әртүрлі молярлық қатынастарындағы Au(I) және Fe(II) иондарының таралу коэффициенттері (K_d) мен бөліну коэффициенттері (β).

Молярлық қатынас (ПМАҚ-П4ВП)	K_d (Au), мл/мг	K_d (Fe), мл/мг	β ($K_{d\text{Au}}/K_{d\text{Fe}}$)
6:0	0,1058	15,4566	0,0068
5:1	0,8624	16,7835	0,0514
4:2	1,3840	14,9446	0,0926
3:3	2,9587	16,9207	0,1749
2:4	2,1041	14,1062	0,1492
1:5	2,7620	15,8772	0,174
0:6	1,5160	13,7654	0,1101

3.10 Өндірістік иониттердің және гидрогельдердің бастапқы және сорбциядан кейінгі ИҚ, ТГА, ДСК және ЭДС сипаттамалары

3.10.1 КУ-2-8(H⁺) – АВ-17-8(OH⁻) (3:3) интерполимерлі жүйесіндегі алтын және темір иондарын бөлу кезіндегі ИҚ - спектрлері

50-суретте КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимер жүйесінің алтын және темір иондарымен модификацияланған КУ-2-8(H⁺) катионалмастырғыш шайырының ИҚ-спектрлері айтарлықтай құрылымдық өзгерістерді көрсетеді.



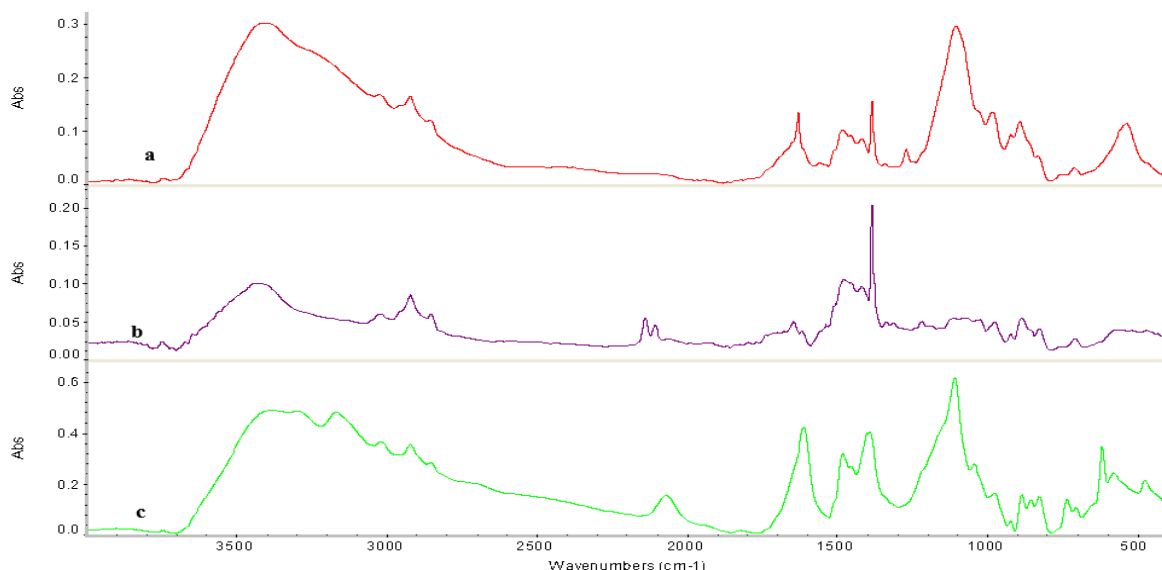
Сурет 50 – Бастапқы КУ2-8(H⁺) (a) және КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) жүйесінің (3:3) қатынасындағы сорбциядан кейінгі (b) және КУ2-8(H⁺) десорбция процесінен кейінгі (c) ИҚ спектрлері

Атап айтқанда, КУ-2-8(H⁺) бастапқы 50 (a) катионалмастырғыш шайырының ИҚ-спектрі 3426,0 см⁻¹ және 3237,5 см⁻¹ жиіліктерінде байқалған жұтылу жолақтары гидроксил (OH⁻) топтарының және сутектік байланыстағы су молекулаларының болуын растайды. Сорбция процесінен кейін 50 (b) интерполимерлі жүйеде КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) 3:3 қатынаста кейбір жолақтар аздаған ығысуларға ұшырап, жаңа жолақтар пайда болды.

Мысалы, жоғарғы жиіліктер аймағында (OH) топтарына сәйкес келетін жолақтар 3430,5 см⁻¹ және 3135,4 см⁻¹ жиіліктеріне ығысып, алтын және темір иондарының гидроксильді топтармен координациялық байланыс түзетінін көрсетеді. 2923,6 см⁻¹ жиілігінде алкил топтарының С-Н тербелістері байқалады, ал сорбциядан кейінгі (2925,3 см⁻¹) және десорбциядан кейінгі (2925,0 см⁻¹) жұтылу жолақтарының өзгеріссіз сақталуы көмірсутек қаңқасының алтын және темір иондарымен өзара әрекеттескен жағдайда да айтарлықтай өзгеріске ұшырамағанын көрсетеді. Алынған ИҚ-спектрлік мәліметтерге сәйкес, сорбция кезінде С-О-С байланыстарына тән жұтылу жолақтары 1164,5 см⁻¹ жиілігінде 1177,3 см⁻¹, ал С-О-С немесе С-N тербелістері 1117,9 см⁻¹ жиілігінде 1123,8 см⁻¹ ығысқанын байқаймыз. Сондай-ақ, 1039,4 см⁻¹ жиілігіндегі С-О немесе эфир топтарының тербелістері сорбция кезінде 1038,5 см⁻¹ ығысып, бұл байланыстардың белсендірілгенін және сақталғанын көрсетеді [164].

Десорбция процесі аяқталған кейін 50 (с) спектрлік жұтылу жолақтарында бастапқы күйіне ұқсас мәндерге ығысқанымен, түбегейлі қалпына келу байқалмаған. Мысалы, $1177,4\text{ см}^{-1}$, $1124,3\text{ см}^{-1}$ және $1036,4\text{ см}^{-1}$ жиіліктеріндегі жұтылу жолақтары сорбция нәтижесінде түзілген құрылымдардың жартылай сақталғандығын растайды. КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) полимер жүйесі ортасында жасалған ИҚ спектрлік талдау нәтижесінде сорбция құбылысы кезінде полимер құрлымында жаңа функционалдық топтардың сондай-ақ ароматты және сульфонды топтардың (SO_3H) пайда болғаны белгілі болды. Алайда, осы топтардың біразы десорбция процесінен соң құрамында қалғаны байқалды. Бұл полимерлік ортаның алтын және темір иондарымен әрекеттесуінің кезінде берік құрылымдық өзгерістерге түсетінін айғақтайды.

51-суретте анионит АВ-17-8(OH^-) ИҚ-сипаттамаларындағы алтын мен темір иондарының модельдік сұйықтықтан сорбциялауға дейінгі, кейінгі елеулі ауытқулары берілген.



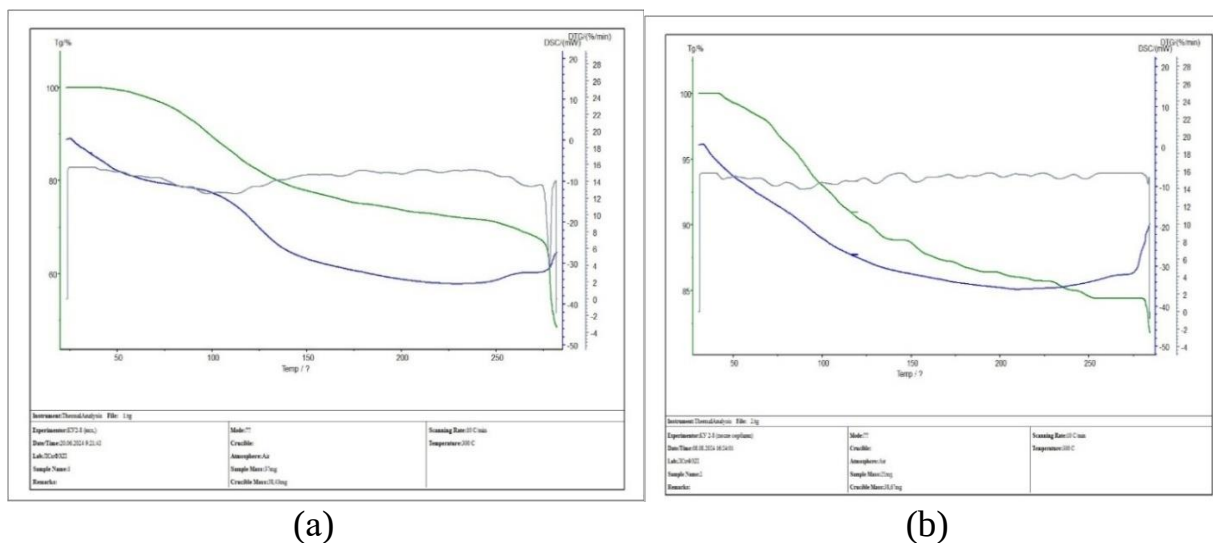
Сурет 51– Бастапқы АВ-17-8(OH^-) (а), КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимерлі жүйенің (3:3) қатынасындағы сорбциядан кейінгі(б) және АВ-17-8(OH^-) десорбция процесінен кейінгі(с) ИҚ спектрлері

$3402,3\text{ см}^{-1}$ жұтылу жолақтарында (OH^-) гидроксилді топтарының тербелістері, бөліп алу процесі кезінде $3426,9\text{ см}^{-1}$ ығысып, десорбциядан соң $3384,9\text{ см}^{-1}$ жолағында бәсеңдейді, бұл (OH^-) гидроксилді топтарының толығымен қалпына келмегенін білдіреді. С-Н топтарына тән $2924,2\text{ см}^{-1}$ және $1481,3\text{ см}^{-1}$ жұтылу жолақтары бастапқы қалпында сақталып, олардың беріктігін көрсетеді. Ароматты С=С байланысының тербелісі мен $1632,0\text{ см}^{-1}$ жиілігіндегі десорбциядан кейін $1611,9\text{ см}^{-1}$ ығысып, құрылымдық қайта түзілімді көрсетеді. $1106,1\text{ см}^{-1}$ жұтылу жолақтарында кездесетін С-О және С-Н байланыстарына сәйкес өзгерістері ($1074,2\text{ см}^{-1}$, $1109,5\text{ см}^{-1}$ және $1044,2\text{ см}^{-1}$) жаңа немесе өзгерген байланыстардың бар екенін білдіреді. Сорбция процесінен соң 51(б) жүйеде жаңа сіңіру аймақтары $2140,4\text{ см}^{-1}$ және $2108,3\text{ см}^{-1}$ жиіліктерінде пайда болған. Бұл металл-лиганда типті($-\text{C}\equiv\text{N}$ немесе $-\text{C}\equiv\text{C}$) координациялық

байланысулардың түзілгенін білдіреді [164]. Десорбциялану процесінен кейін 51(с) пайда болған жұтылу аймақтары ($3171,1\text{ см}^{-1}$, $3019,3\text{ см}^{-1}$, $922,5\text{ см}^{-1}$, $735,8\text{ см}^{-1}$ және $618,5\text{ см}^{-1}$) құрылымда ароматты, винилді, сульфо және координациялық топтардың қатысуымен түзілген қосымша тербелістерді көрсетеді [165, 166]. Алынған ИҚ-спектрлік нәтижелер алтын және темір иондарымен байланысу кезінде анионит құрылымында күрделі және қайтымсыз өзгерістердің жүретіндігін көрсетті.

3.10.2 КУ-2-8(H^+) – АВ-17-8(OH^-) (3:3) интерполимерлі жүйесі мен оның комплекстерінің термогравиметриялық және дифференциалды сканерлеуші калориметриялық талдауы

КУ-2-8(H^+) 52-суретте (а) үлгілерінің сорбцияға дейінгі және кейінгі термогравиметриялық және дифференциалды скандаушы калориметриялар талдауы (ТГТ) сипатталған. КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимерлі жүйесінің термогравиметриялық (ТГТ) және дифференциалды сканерлеуші калориметриялық (ДСК) талдау зерттеулері көрсеткендей алтын және темір иондарымен сорбция процесі кезінде жүйенің термиялық тұрақтылығы артып, құрылымдық айтарлықтай өзгерістер орын алған.

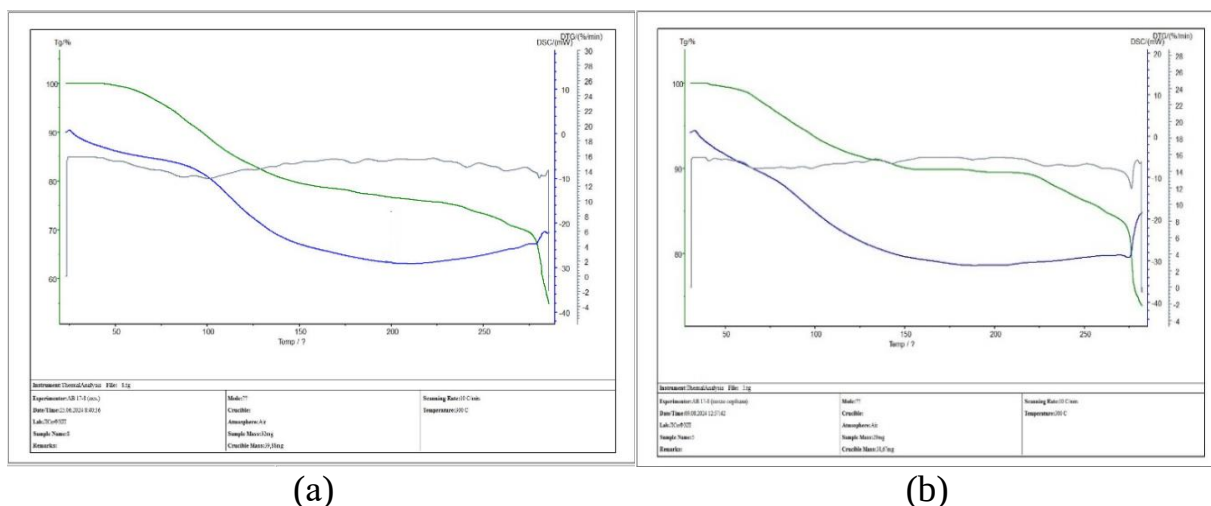


Сурет 52 – Бастапқы КУ-2-8(H^+) (а) және КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимерлі жүйенің (3:3) қатынасындағы сорбциядан кейінгі (б) КУ-2-8(H^+) үлгілерінің ТГТ және ДСК талдауы

Бастапқы күйде $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ дейінгі температурада ылғалды жоюды көрсететін ТГТ талдауында массаның қарқынды бөлінуі байқалса, сорбциядан кейін 52 (b) бұл жоғалту төмендеп, $150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ аралығындағы өңделу аймағында материалдың термотұрақтылығы артқаны анықталды. Дифференциалды сканерлеуші калориметрия (ДСК) нәтижелерінен сорбция процесіне дейінгі $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ эндотермиялық процесс байқалады. $200\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ сорбцияға дейін де, кейін де жаңа экзотермиялық процесстер байқалмайды. Бұл катионит КУ-2-8(H^+) алтын және темір иондарымен байланысу нәтижесінде едәуір функционалды

ауытқуларға ұшырайтындығын, соның нәтижесінде сорбциялық қасиеттерінің тиімділігі өсетіндігін көрсетеді.

AB-17-8(OH⁻) 53-суретте (a) сорбцияға дейінгі кейінгі термогравиметриялық (ТГТ) және дифференциалды сканерлеуші калориметриялық (ДСК) талдаулары көрсетілген. Бастапқыда термогравиметриялық массаның нәтижелері 150-200 °C температура аралығында масса азаюының максималды мәні полимердің термиялық ыдырауына сәйкес келеді.



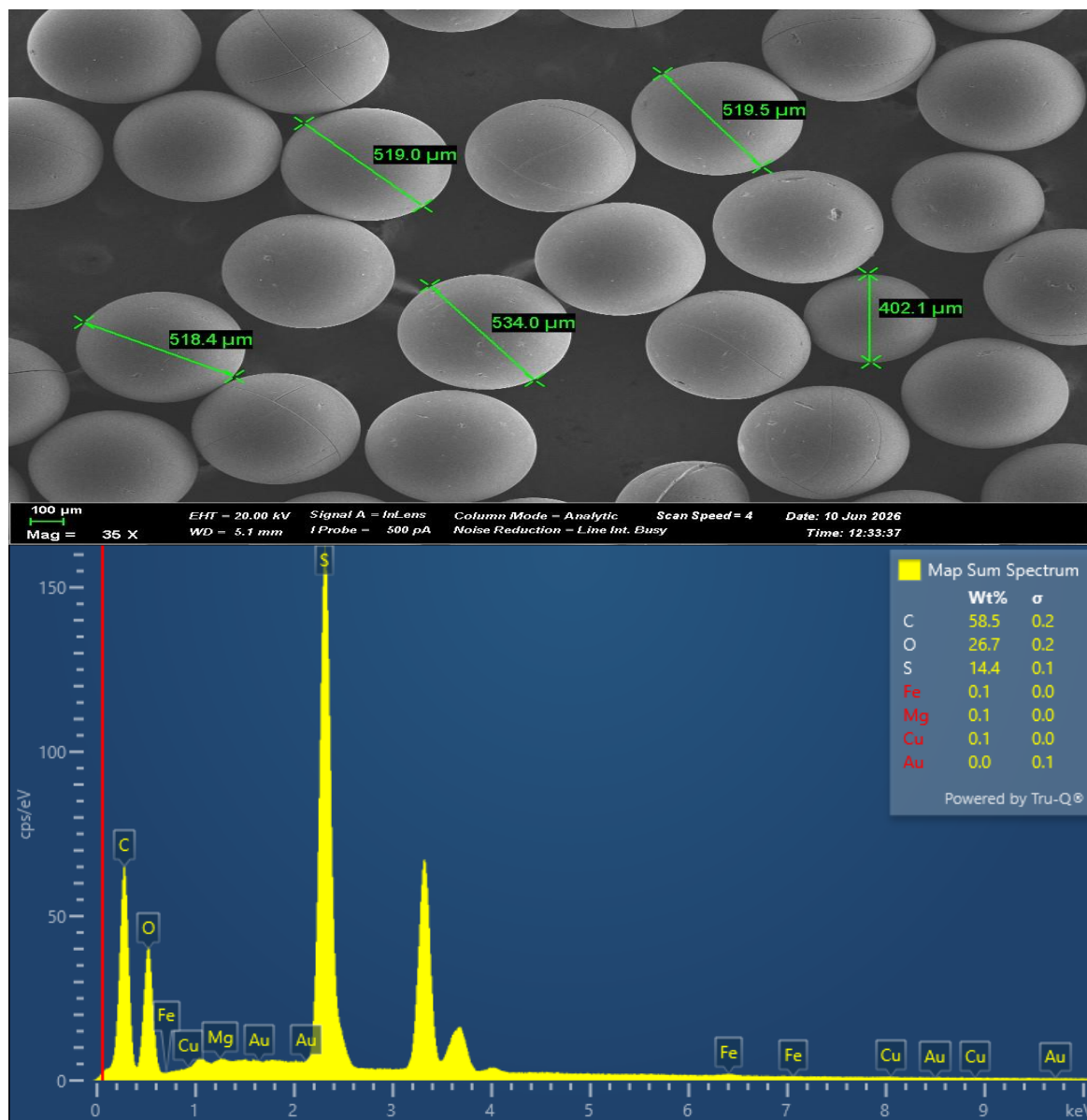
Сурет 53 – Бастапқы AB-17-8(OH⁻) (a) және КУ-2-8(H⁺)-AB-17-8(OH⁻) жүйесінің (3:3) қатынасында сорбциядан кейінгі (b) AB-17-8(OH⁻) үлгілерінің ТГТ және ДСК талдаулары

Сорбцияға дейін дәл осы температура аралығында дифференциалды сканерлеуші калориметриялық сызығы бойынша эндотермиялық процестің жүруі анық байқалады. 200-250 °C жаңа экзотермиялық құбылыстар орын алмайды, ол ерекше құрылымдық өзгерістердің жүргенін көрсетеді. Осылайша, сорбция процесінде AB-17-8(OH⁻) масса жоғалу төмендеп, термиялық ыдырау жылдамдығы бәсеңдейді. Алынған нәтижелер AB-17-8(OH⁻) металл иондарын сорбциялау және қайта өңдеу барысында тиімді пайдалануға мүмкіндік туғызады.

3.10.3 КУ-2-8(H⁺) – AB-17-8(OH⁻) (3:3) интерполимерлі жүйесі мен оның комплекстерінің сканерлеуші электронды микроскоппен алынған нәтижелері

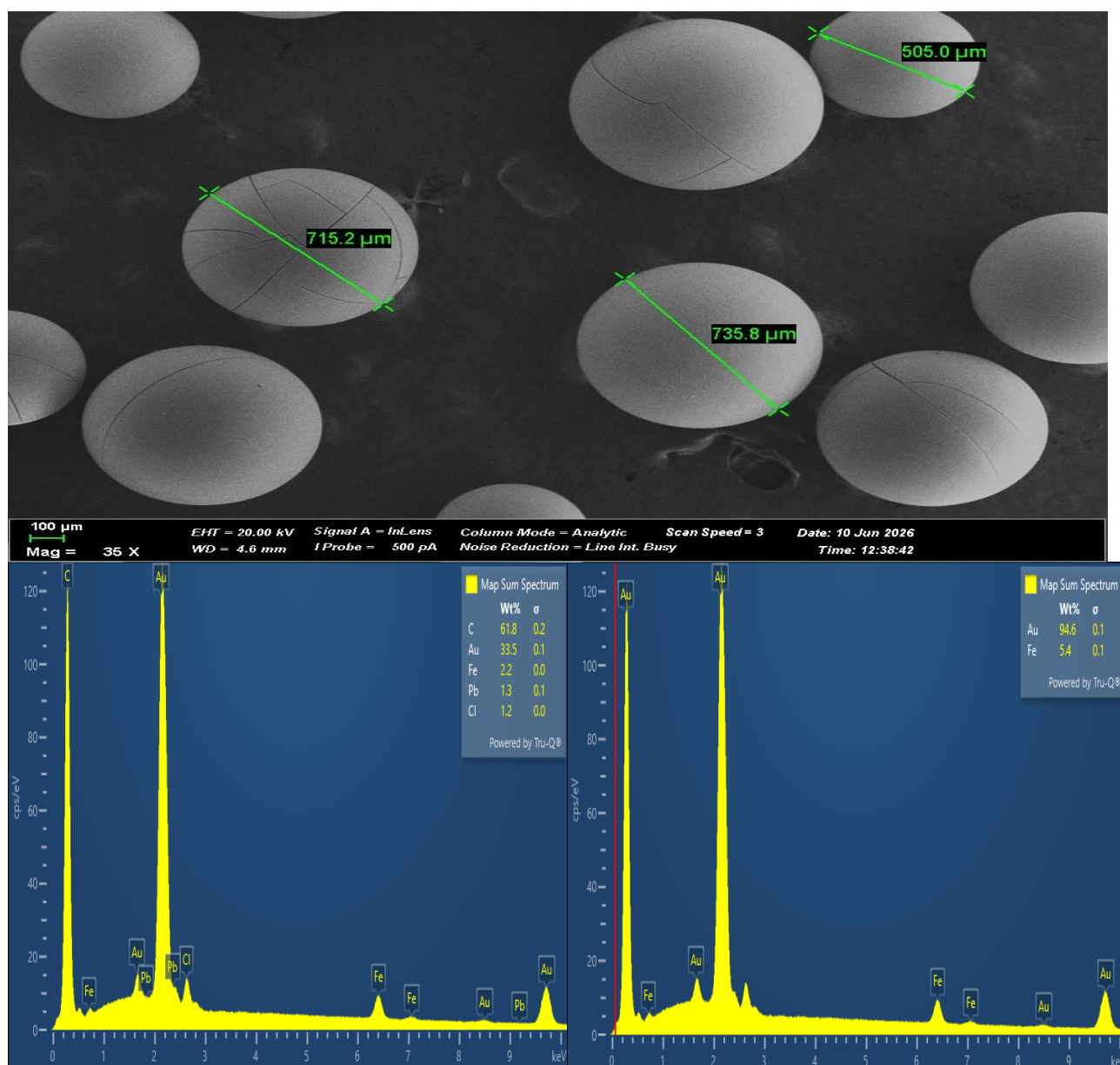
54-суретте сорбция процесінен кейінгі иониттердің химиялық қасиеттері энергия-дисперсиялық рентгендік спектрлік талдау (EDS) арқылы талданды. КУ-2-8(H⁺) жағдайы сынама беті анық шоғырлары бар бұдырлы пішінге өзгереді, бұл металл иондарының байланысқанын көрсетеді. EDS спектрі полимерлерде C, S және O кездесетінін анықтайды.

54-суретте сорбциялық процестен соң КУ-2-8(H⁺) химиялық құрамы: C (55,8%), O (21,7%), S (13,1%), Fe (0,1%) және аз мөлшерде Mg (0,1%).



Сурет 54 – КУ-2-8(H^+) және АВ-17-8(OH^+) ионалмастырғыш шайырларының сорбциядан кейінгі (3:3) үлгілерінің СЭМ арқылы алынған кескіндері

55-сурет бойынша сорбция процесінен кейінгі АВ-17-8 (OH^-) үшін С (61,8%), Au (33,5%), Fe (2,2%), Pb (1,3%) және Cl (1,2%). EDS талдауы полимерлі жүйелердің металл иондарын сулы ерітіндіден сорбциялау қасиетінің қатысатынын көрсетеді. Сорбциядан кейінгі зерттеу нәтижелерінде металл иондарының атап айтқанда алтынның мөлшері 94,6%, ал темір 5,4% айтарлықтай аз, бұл көрсетілген металдардың бөлшектеп сорбцияланғандығын дәлелдеп, жүйенің жоғары селективтілігін көрсетеді. Көміртек мөлшерінің төмендеуі ион алмасу процесіне функционалдық топтардың қатысқандығын айғақтайды.



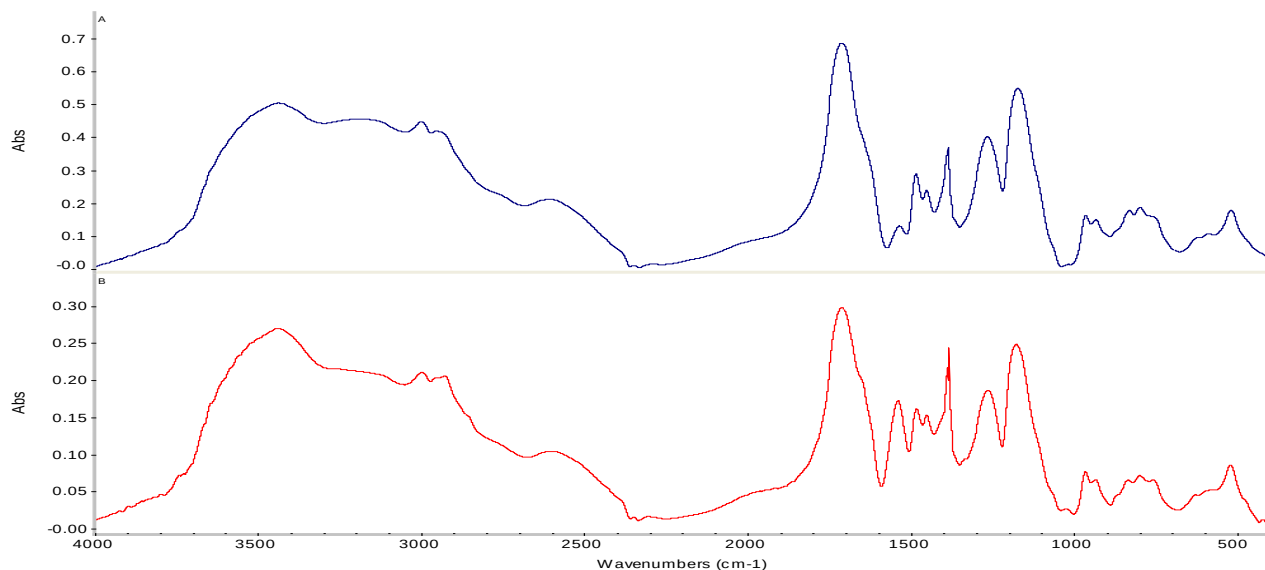
AB-17-8(OH⁺) (3:3) (Au⁺, Fe²⁺)

Сурет 55 – КУ-2-8(H⁺) және АВ-17-8(OH⁺) ионалмастырғыш шайырларының сорбцияланған (3:3) нұсқаларының СЭМ көмегімен жинақталған суреттері және нүктелік спектрі

3.10.4 гПМАК – гП4ВП (3:3) интергельдік жүйесіндегі алтын және темір иондарын бөлу кезіндегі ИҚ-спектрлері

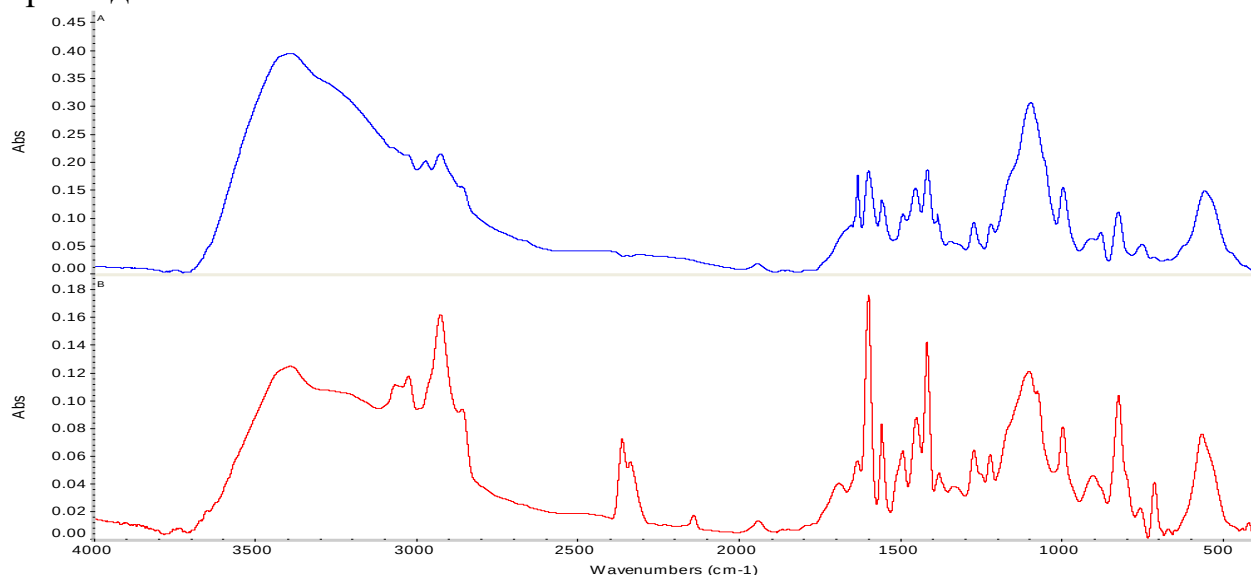
ИК-Фурье спектроскопиялық талдау жасау үшін алтын (I) және темір (II) иондарына қатысты ең жоғарғы сорбциялық қасиеттерді көрсеткен ионалмастырғыш полимер үлгілерінің өзгерістері 56-суретте сипатталған. Жоғары жилікті аймақта байқалған алтын және темір иондарымен модификацияланған бастапқы полиметакрил қышқылы (ПМАҚ) спектрінде 3439,9 cm^{-1} және 3196,4 cm^{-1} жиіліктеріндегі жұтылу жолақтары гидроксил (OH) топтарының болуын растайды. Сорбция процесінен кейін 56 (b) интергельді жүйеде 2997,8 cm^{-1} және 2929,5 cm^{-1} жұтылу жолақтары метил және метилен топтарының $\nu\text{C-H}$ байланысының созылу тербелістеріне сәйкес келеді [164].

2597,2 cm^{-1} жиліктерінде байқалған жұтылу жолақтары карбон қышқылы димерлеріндегі сутектік байланыстарды көрсетеді. ИҚ-спектрде 1712,0 cm^{-1} , 1712,4 cm^{-1} жұтылу жолақтарындағы күшті сигналдары карбоксил топтарының $\nu\text{C=O}$ байланысына тән.



Сурет 56 – Бастапқы ПМАҚ (а) және гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйелерінің (3:3) сорбциядан кейінгі (b) жұтылу аймақтарының өзгерістері

1384,9 cm^{-1} , 1481,7 cm^{-1} және 1540,6 cm^{-1} , аймағында байқалған жұтылу жолақтары гПМАҚ-гП4ВП интергельді жүйесінде алтын және темір иондарымен әрекеттесу нәтижесінде полиметакрил қышқылының карбоксилатты топтарының (COO^-) асимметриялық тербелістерінің ығысуын көрсетеді.



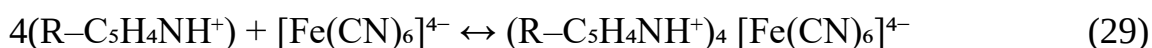
Сурет 57 – Бастапқы П4ВП (а) және ПМАҚ-П4ВП интергельді жүйесінің (3:3) қатынасындағы сорбциядан кейінгі (b) жұтылу жолақтарының өзгерістері

1263,4 см⁻¹ және 1177,7 см⁻¹ жиіліктегі С-О және С-N тербелістер әсер ететін координациялық байланыстардың болуын білдіреді [165, 166]. Полимер тізбектеріндегі С-С және С-О 934,8-965,0 см⁻¹ жиіліктеріндегі аймақтар деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді.

57-суретте ИҚ спектрдегі 3392,6 см⁻¹-2500 см⁻¹ жұтылу жиіліктері νОН гидроксил топтарының тербелістеріне тура келеді. Сорбциядан кейін 57 (b) жүйеде металл иондарымен әрекеттесу нәтижесінде спектрде 2140,4 см⁻¹ секілді жаңа жолақтар пайда болды. Бұл металл-лиганда типті(–C≡N немесе –C≡C) координациялық байланыстардың түзілгенін көрсетеді. 1220,5 см⁻¹, 1074,1 см⁻¹ және 563,5 см⁻¹ жиіліктерде байқалған өзгерістер С-N, С-О және ауыр атомдармен байланысқан құрылымдардың қайта түзілгенін білдіреді. Алынған ИҚ-спектр нәтижелері металл иондарымен әрекеттесу барысында анионит құрылымында терең әрі тұрақты өзгерістер болатынын, бұл өз кезегінде сорбциялық қасиеттерінің тиімділігі мен қайтымдылығына тікелей әсер ететінін көрсетті.

3.10.5 Ұсынылған сорбция механизмі

Кинетикалық зерттеулер мен ИҚ-Фурье (FTIR) талдауларының нәтижелерін қорытындылай келе, сорбция механизмі ұсынылады. гПМАҚ-гП4ВП интергельдік жүйесі мен металдардың цианидті кешендері арасындағы өзара әрекеттесу бірнеше бағыт бойынша жүреді. Сулы ортада П4ВП компонентінің пиридиндік азот атомдары протондануға ұшырап, оң зарядталған орталықтар түзеді. Бұл орталықтар электростатикалық күштер арқылы аниондық металл кешендерімен әрекеттеседі, бұл процесс іс жүзінде мон алмасу реакциясы ретінде жүреді.



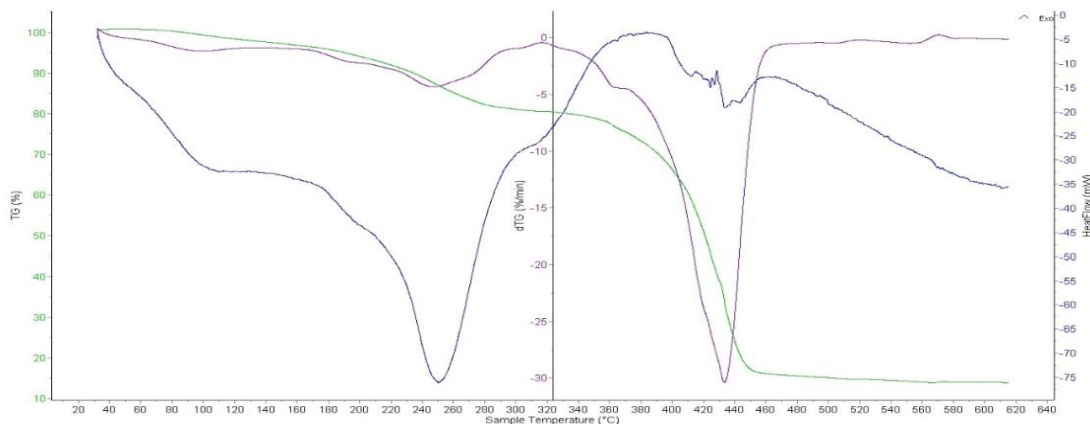
Сонымен қатар, ИҚ-Фурье нәтижелері, атап айтқанда 2140,4 см⁻¹ аймағында жаңа жолақтың пайда болуы сорбцияның тек электростатикалық сипатта емес екенін дәлелдейді. Бұл процесс сондай-ақ П4ВП буындарындағы азот атомдарының бөлінбеген электрон жұбы мен металл центрі арасында координациялық (үйлесімділік) байланыстардың түзілуі немесе цианидті лигандтармен көпірлік байланыс орнауы арқылы жүреді. ПМАҚ жүйесі өзінің карбоксил топтары арқылы сутектік байланыстар түзу есебінен интергельдік тордың жалпы тұрақтылығына ықпал етеді, бұл иондардың қолжетімділігі үшін оңтайлы кеңістік құрылымды сақтап тұруды қамтамасыз етеді.

3.10.6 гПМАҚ - гП4ВП (3:3) интергельді жүйесі мен оның комплекстерінің термогравиметриялық және дифференциалды сканерлеуші калориметриялық талдауы.

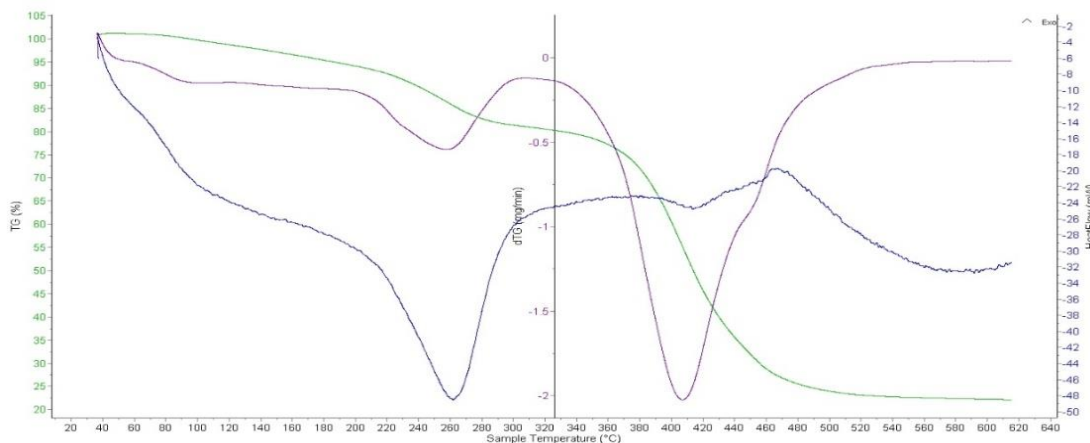
Бастапқы гПМАҚ 58 (a) үшін термиялық талдау нәтижелеріне сәйкес үлгіні қыздыру кезінде масса жоғалтатыны байқалды. ТГА сызығында 20-120 °С

температура аралығында салмақтың сәл төмендеуі байқалады, бұл үлгі құрамындағы адсорбцияланған ылғал мен жеңіл ұшқыш қосылыстардың бөлінуімен түсіндіріледі. 120-250 °C диапазонында құрылымдағы әлсіз байланысқан топтардың ыдырауы басталып, масса 2-4 % шамасында біртіндеп төмендейді.

(a)



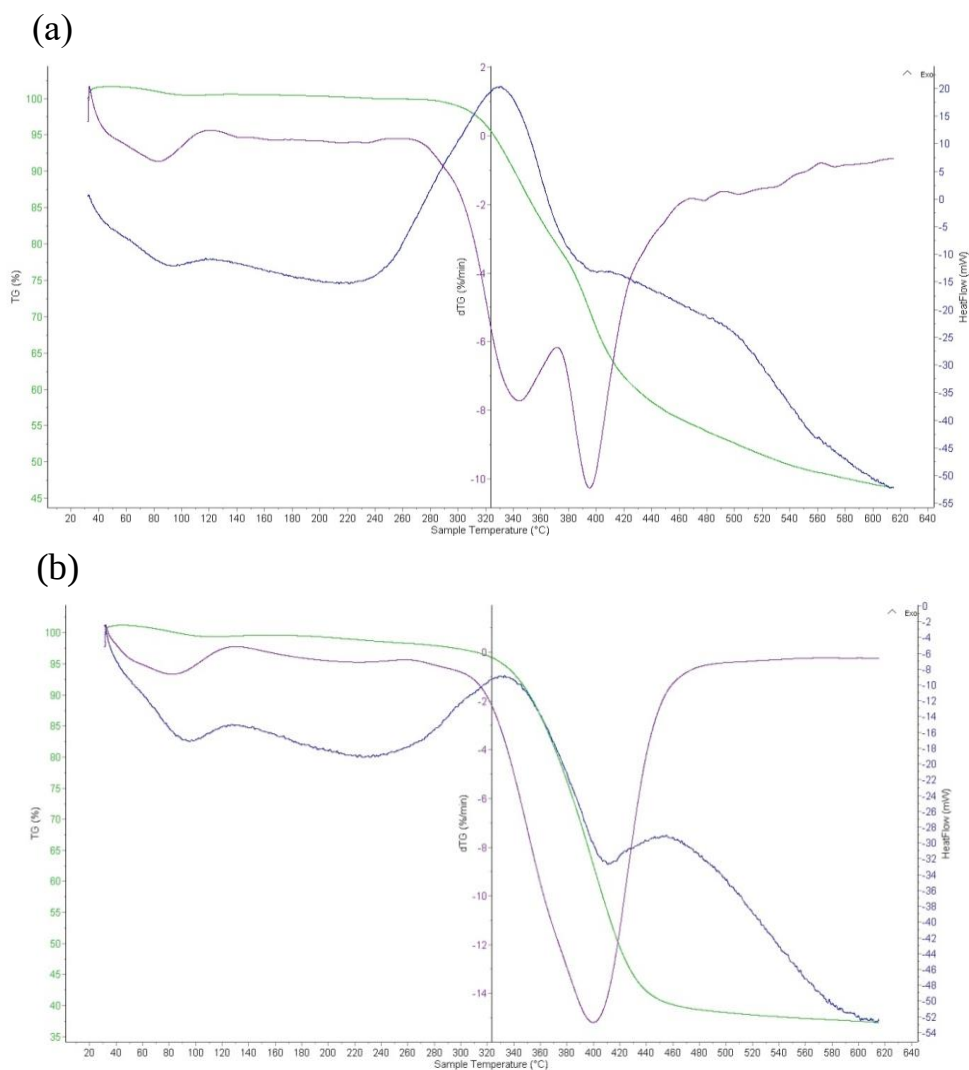
(b)



Сурет 58 – Бастапқы гПМАҚ (a) және гПМАҚ-гП4ВП (3:3) (b) интерполимерлі жүйесінен алынған гПМАҚ үлгілерінің ТГТ және ДСК талдауы

250-350 °C полимер құрылымында деградация салдарынан салмақтың кенеттен төмендеуі байқалады. Ал максималды салмақтың жоғалуы 400-500 °C температурада макротізбектер толықтай ыдырап термиялық тұрақты қалдық пайда болады. ДТГ сызығында масса жоғалту жылдамдығының максималды мөлшері 250-300 °C және 400-450 °C температурада полимердің термиялық ыдырауы нәтижесінде (H₂, CO) газ тәрізді өнімдер түзіледі. Ал гПМАҚ сорбциядан кейінгі 58 (b) сорбенттің термиялық сызықтарында аздап ығысуы және қалдық массасының артуы байқалады. Нәтижесінде бастапқы сорбентпен салыстырғанда сорбцияланған үлгінің термиялық тұрақтылығы біршама жоғарлайды. гПМАҚ сорбентінде 250-450 °C температурада сорбция процесі термиялық тұрақтылығына белгілі бір дәрежеде әсер етеді.

59-суретте бастапқы гП4ВП және гП4ВП (алтын және темір иондарымен) термиялық деградация қисықтары айтарлықтай өзгерістерді байқатты.



Сурет 59 –Бастапқы гП4ВП (а) және гПМАҚ-гП4ВП (3:3) (б) интерполимерлі жүйесінен алынған гП4ВП үлгілерінің ТГТ және ДСК талдауы

Термиялық ыдырау 50-170 °С температурада гП4ВП үлгісінде масса біртіндеп азайып, 5% салмақ жоғалтады. 280 °С температураға жеткенде (гП4ВП) толық ыдырап, тепе-теңдік орнаған. 200-250 °С сорбция процестерінде жаңа экзотермиялық процесстер байқалмайды, ол материал құрылымында түрлі өзгерістердің болуын растайды. гПМАҚ металл иондарымен өзара әрекеттесу нәтижесінде айтарлықтай функционалды өзгерістерге ұшырайтындығын және сорбциялық қасиеттерінің күшейетіндігін көрсетеді. 500 °С жоғары температурада үлгінің белгілі бір бөлігі толық ыдырамай, көміртекті қалдық түзіледі. Алынған нәтижелер (гП4ВП) металл иондарын сорбциялау және десорбция процестерінде ұтымды пайдалануға мүмкіндік береді.

3.11 КУ-2-8(H⁺) – АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйелердің технологиялық ерітінділерінен катионды және анионды компоненттерді бөлу

Технологиялық ерітіндідегі металдардың қалдық концентрациясының уақыт пен молярлық қатынастарға (6:0, 5:1, 1:5, 0:6) байланысты өзгерістері 15-кестеде көрсетілген.

Алтын иондарының бастапқы ерітіндідегі концентрациясының мөлшері 0,51 мг/л. КУ-2-8(H⁺)-AB-17-8(OH⁻) жүйесінде Au (I) ионында 24-48 сағатта максималды сорбция 90,00% жүрген, қалдық концентрацияның көрсеткіші 0,057-0,049 мг/л. Жүйеде КУ-2-8 6:0 қатынасында 48 сағатта ерітіндіде алтын ионының қалдық концентрация 0,469 мг/л, сорбция процесі минималды деңгейде жүрген. Бастапқы ерітіндіде темір иондарының концентрациясы 8,03 мг/л. Өрекеттесудің 24 және 48 сағаттарында 1:5 және 0:6 қатынастарында темір иондарында 97,00% максималды сорбция байқалған, концентрациясының мәні 0,399-0,209 мг/л. Алынған мәліметтер КУ-2-8(H⁺)-AB-17-8(OH⁻) жеке анионит күйінде болғанда алтын және темір иондарына жоғары селективтілік байқалатынын көрсетеді. 6:0 және 5:1 қатынастарында темір иондарының сорбциялану дәрежесі минималды деңгейде болған.

Кесте 15 – Технологиялық ерітінділердегі металдардың қалдық концентрациясы (Руда Алтынтау, Көкшетау)

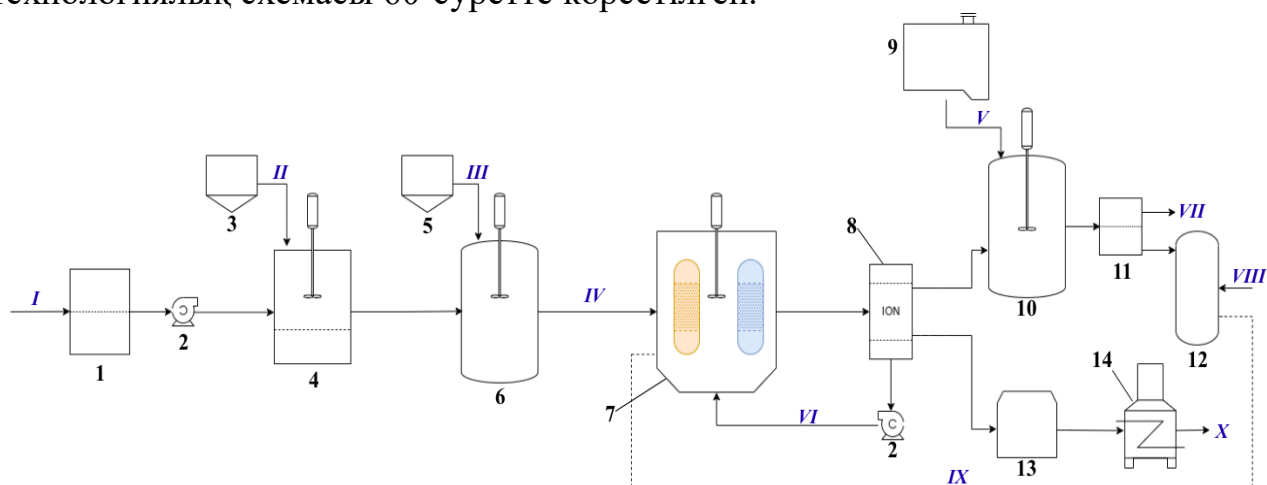
Уақыт (сағат)	Үлгі № (жүйе қатынасы)	Алтын (Au ⁺)	Темір (Fe ²⁺)	Мыс (Cu ²⁺)	Кобальт (Co ²⁺)	Никель (Ni ²⁺)	Мырыш (Zn ²⁺)
Бастапқы (Ruda)	Бастапқы ерітінді	0,51 мг/л	8,03 мг/л	10,58 мг/л	0,10 мг/л	0,21 мг/л	0,49 мг/л
0,5 сағат	(6:0)	0,472	2,262	0,091	0,046	0,071	0,027
	(5:1)	0,412	1,819	0,088	0,026	0,063	0,066
	(1:5)	0,267	1,143	10,057	0,098	0,142	0,366
	(0:6)	0,323	1,592	9,118	0,092	0,154	0,293
2,5 сағат	(6:0)	0,479	1,897	0,108	0,048	0,061	0,079
	(5:1)	0,302	1,717	0,080	0,030	0,030	0,045
	(1:5)	0,107	0,666	10,053	0,094	0,134	0,303
	(0:6)	0,120	0,655	9,076	0,082	0,139	0,246
6 сағат	(6:0)	0,478	2,124	0,085	0,028	0,064	0,083
	(5:1)	0,251	1,796	0,094	0,024	0,054	0,013
	(1:5)	0,079	0,921	9,123	0,092	0,124	0,303
	(0:6)	0,065	0,689	8,185	0,092	0,130	0,233
24 сағат	(6:0)	0,472	2,614	0,153	0,006	0,052	0,065
	(5:1)	0,207	2,190	0,099	0,015	0,044	0,023
	(1:5)	0,057	0,399	9,270	0,086	0,114	0,223
	(0:6)	0,050	0,222	8,451	0,072	0,122	0,213
48 сағат	(6:0)	0,469	2,485	0,095	0,005	0,016	0,048
	(5:1)	0,202	4,837	0,096	0,009	0,014	0,012
	(1:5)	0,059	0,209	8,287	0,075	0,104	0,203
	(0:6)	0,049	0,370	8,423	0,072	0,104	0,222

КУ-2-8(H⁺)-AB-17-8(OH⁻) интерполимерлік жүйесінде мыс, кобальт, никель және мырыш иондарының ерітіндіден жоғары қарқынмен және максималды сорбцияға түсетіндігі байқалды. Бұл металдардың қалдық концентрациясы (6:0 және 5:1) қатынастарында уақыттың ағымына байланысты

төмен мәндерге ие болған. Әрекеттесудің 2,5 сағатында мыс иондарында сорбция процесі максималды жүрген, қалдық концентрация 10,58 мг/л 0,080 мг/л. 24 және 48 сағатта кобальт пен никель иондарында қалдық концентрацияның мәні 0,005 мг/л-0,014 мг/л ең төменгі көрсеткіштерді байқатты. Бұл мәліметтер КУ-2-8(H⁺) активті сульфотоптардың (SO₃H) түсті металдардың жоғары селективтілігін және сіңіру сыйымдылығының максималды екендігін толығымен дәлелдейді. Тәжірбиелік зерттеу жұмыстарының нәтижесінде АВ-17-8(OH⁻) 1:5 және 0:6 қатынасында алтын және темір иондарында 90,00-97,00% дейін максималды сорбция байқалған. Ал мыс, кобальт, никель және мырыш иондарында КУ-2-8(H⁺) 6:0 және 5:1 қатынастарында 95,00% жоғары қарқынмен сорбцияланатындығы анықталды.

3.11.1 Технологиялық процестің жүру схемасы мен сипаттамасы

Берілген технологиялық схема өнеркәсіптік ерітінділерден, әсіресе металл өндіру, катализаторларды қалпына келтіру, мұнай-химия өңдеу және тағы басқа сияқты өнеркәсіптік процестерден алынған ерітінділерден алтын, мыс иондарын тиімді бөліп алу үшін жасалған көп сатылы сорбциялық жүйені сипаттайды. Бұл жүйе полимер сорбенттерін рационалды мөлшерлеу және әр кезеңде қажетті гидродинамикалық және араластыру жағдайларын сақтау арқылы сорбциялық қабілетті барынша арттыруға арналған. КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлік жүйедегі алтын және темір иондарының сорбция процесінің технологиялық схемасы 60-суретте көрсетілген.



Сурет 60 – Интерполимерлік жүйедегі алтын және темір иондарының сорбция процесінің технологиялық схемасы.

I-Ағынды су (Au⁺, Fe²⁺), II-Натрий гидроксиді, III-күкірт қышқылы, IV-pH тазартылған өнеркәсіптік ерітінділер (pH 4-5), V-Азот қышқылы, VI-Сүзіндінің қайта айналымы (Fe²⁺), VII-сорбциядан кейінгі Fe²⁺ ерітінді, VIII-AB-17-8 Регенерациясына арналған су, IX-Қалпына келтірілген АВ17-8, X-Металл алтын түстес.

1-Сүзгі, 2-Сорғы, 3-Дозалау сорғысы (NaOH), 4-Араластырғышы бар тұндыру реакторы, 5-Дозалау сорғысы (H₂SO₄), 6-Араластырғышы бар pH түзету цистернасы, 7-Сорбциялық реактор, 8-Бөлгіш, 9-Дозалау сорғысы

(HNO₃), 10-Араластырғышы бар десорбциялық реактор, 11-Фазалық бөлгіш, 12-Регенерациялық резервуар, 13-Кептіру аппараты, 14-Қоқыс жағатын пеш.

(I)-Ағынды су: Кенді қышқылмен шаймалаудан кейінгі, құрамында рН 1-3 жағдайында алтын және темір иондары бар ағынды сулар механикалық қоспаларды жою үшін сүзгіден өткізіледі (1). Бұдан әрі ерітінді сорғымен (2) тұндыру реакторына (4) жіберіледі, онда мөлшерлегіш сорғы (3) арқылы натрий гидроксиді (II ағын) құйылады. рН көрсеткіші 8-9 дейін көтерілгенде, темір иондарының негізгі бөлігі тұнбаға түседі. Ол реактордың төменгі аймағында жиналып, қайта өңдеуге шығарылады. Құрамында алтын және темір иондарының қалдық мөлшері бар тұндырылған ерітінді рН түзету цистернасына (6) жіберіледі, оған мөлшерлегіш сорғы (5) арқылы күкірт қышқылы (III ағын) беріледі. Ерітінді рН 4-5 дейін қышқылдандырылады (IV ағын) және сорбциялық реакторға (7) беріледі.

Сорбциялық реакторда (7) ерітінді бір уақытта КУ2-8(H⁺) катион алмасу шайырымен және АВ17-8(OH⁻) анион алмасу шайырымен жанасады. Алтын және темір иондары ион алмасу механизмі бойынша сорбцияланады. Жүйеде екі полимердің де болуы сорбенттердің өзара активтілігін арттырады. Сорбция процесі аяқталғаннан кейін суспензия сепараторға (8) түседі, онда полимерлер фильтраттан бөлінеді. Фильтрат құрамындағы Fe²⁺ мөлшеріне талданады: егер рұқсат етілген концентрациядан асып кетсе, ол сорғымен (2) сорбциялық реакторға қайтарылады (VI ағын), ал кері жағдайда бейтараптандыруға және ағызуға бағытталады.

Полимерлер бөлініп, екі бағыт бойынша жіберіледі: Сорбцияланған темір иондары бар АВ-17-8 сорбция реакторына (10) түседі, оған мөлшерлегіш сорғы (9) арқылы азот қышқылы (V ағын) беріледі. Сорбция нәтижесінде темір иондары ерітіндіге өтеді. Алынған суспензия фазалық сепараторға (11) жіберіледі, онда темір ерітіндісі АВ-17-8-дан бөлінеді. Темір ерітіндісі (VII ағын) әрі қарай қайта өңдеуге жіберіледі. АВ-17-8 регенерациялау багына (12) түсіп, онда сумен (VIII ағын) жуылады, регенерацияланған полимер түрінде (IX ағын) сорбциялық реакторға қайтарылады. Сорбцияланған темір иондары бар КУ-2-8 кептіруге жіберіледі (13), содан кейін жағу пешіне (14) түседі. Жағу өнімдері металл алтын (X ағын) алу үшін тазартудан өтеді.

Үшінші бөлімге қорытынды

1. КУ-2-8(H⁺)-АВ17-8(OH⁻), КУ-2-8(H⁺)-П4ВП ионалмастырғыш шайырлар гПМАҚ-гП4ВП, гПМАҚ-гП2М5ВП интергельді жүйелердің өзара активтелу қасиеттері зерттелді.

2. Өртүрлі молярлық қатынастағы интерполимерлі жүйелердің алтын және темір иондарына қатысты сорбциялық-десорбциялық қасиеттеріне кешенді эксперименттік талдау жүргізілді.

3. Алынған теориялық және эксперименттік нәтижелер негізінде, КУ-2-8(H⁺)-АВ-17-8(OH⁻) интерполимерлі жүйелерімен технологиялық ерітінділерінен катионды және анионды компоненттерді параллель әрі сұрыптап бөлудің тиімді сорбциялық процестері анықталды.

ҚОРЫТЫНДЫ

Соңғы оң жылдықтарда бағалы металдарға деген сұраныс айтарлықтай өсті, бұл ең алдымен олардың озық технологиялардағы, электроникадағы, нанотехнологиядағы, катализаторлардағы және зергерлік бұйымдардағы негізгі компоненттер ретіндегі маңызды рөліне байланысты. Дегенмен, алтынды екінші реттік көздерден, мысалы, күрделі цианидтік кешендерден тұратын өнеркәсіптік ағынды сулардан алу (мысалы, $[(\text{Au}(\text{CN})_2)]^-$) және $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) бұл қосылыстардың химиялық тұрақтылығына, дәстүрлі әдістердің төмен селективтілігіне және еріткішті экстракциялау мен тұндырумен байланысты экологиялық мәселелерге байланысты күрделі міндет болып қала береді.

Зерттеу нәтижесінде қышқылдық және негіздік функционалды торланған жоғары молекулалы қосылыстар негізінде алтын иондарына сұрыпты интерполимерлі жүйелер құрылды және технологиялық ерітінділерден алтын және темір иондарын бөлудің ғылыми-тәжірибелік негіздері әзірленді. Жүргізілген талдаулардың нәтижесінде келесі тұжырымдамалар жасалды:

1. Әртүрлі молярлық қатынастағы (X:Y) КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-), КУ-2-8(H^+)-П4ВП, гПМАҚ-гП4ВП интерполимерлі жүйелері құрылды.

2. КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-), КУ-2-8(H^+)-П4ВП, гПМАҚ-гП4ВП интерполимерлі жүйелердің қашықтықтан өзара әрекеттесу нәтижесінде электрохимиялық және конформациялық қасиеттері зерттелді. КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимерлік жүйесі (3:3) қатынасында 48 сағаттан соң Au (I) және Fe(II) иондарының максималды сорбциясы тиесінше 97,00% және 44,33% көрсетті, бұл бастапқы катиониттің (6:0) көрсеткішімен (4,70%) салыстырғанда айтарлықтай жоғары. Таралу коэффициенті $K_d(3:3)_{\text{Au}}=3,233$ мл/мг. Бөлу коэффициенті $\beta_{\text{Au/Fe}}=40,62$. Десорбция дәрежесі $\text{Cd}(\text{Au})=98,00\%$.

3. Жеке иониттер мен гидрогельдер негізінде құрылған интерполимерлі жүйелермен сілтілік шаймалау кезінде түзілетін алтынды қосылыстарды модельдеу арқылы бөлу әдістері жасалды. Бастапқы гидрогельдердің сорбция дәрежесі 7,70% құрады. Ал гПМАҚ-гП4ВП интергельдік жүйенің 3:3 қатынасында 6 сағаттық әрекеттесу кезінде (темір иондарында) сорылуы 90,1%, алтын иондарының сорылуы 4,6% құрады. Таралу коэффициенті $K_d(3:3)_{\text{Au}}=2,958$ мл/мг; $K_d(3:3)_{\text{Fe}}=16,920$ мл/мг. Бөлу коэффициенті $\beta_{\text{Au/Fe}}=0,1749$.

4. Күшті қышқылды катионалмастырғыш пен күшті негізді анионалмастырғыш негізінде құрылған КУ-2-8(H^+)-АВ-17-8(OH^-) интерполимерлі жүйелерімен технологиялық ерітінділерден иондарды оңтайлы бөліп алу әдісі анықталды. Жүйеде анионит үлесі басым болғанда (1:5 және 0:6) алтын (Au^+) мен темір (Fe^{2+}) иондары бойынша максималды сорбциялық 90-97% белсенділік байқалса, керісінше, катионит ортасында (6:0 және 5:1) мыс (Cu^{2+}), кобальт (Co^{2+}), никель (Ni^{2+}) және мырыш (Zn^{2+}) иондарында катионит жағдайында жоғары қарқынмен 95% сорбцияланатындығы анықталды.

Қойылған міндеттер шешімінің толықтығын бағалау. Диссертациялық жұмыста қойылған міндеттер толығымен орындалды. Жүргізілген зерттеулер интерполимерлік жүйелердегі қашықтықтан өзара әрекеттесулері

электрохимиялық, конформациялық және сорбциялық қасиеттердің айтарлықтай жақсаруына әкелетінін көрсетті. Бұл өзара әрекеттесулер молекулаішілік күштермен тұрақтандырылған компенсацияланбаған функцияналдық топтардың пайда болуына әкеледі; полимер матрицасындағы электрохимиялық және конформациялық ығысулар жүйенің жалпы сорбциялық сыйымдылығын айтарлықтай арттырады. Мұндай жағдайларда полимердің «қашықтықтан өзара әрекеттесу әсері» есебінен мақсатты иондарға қатысты жоғары селективтілік байқалады. Зерттеу гидрометаллургияда экологиялық таза алтын алу үшін интерполимер жүйесінің тиімділігін растайды. Бұл Fe (II) сияқты кедергі келтіретін элементтер үшін қалдықтарды азайтатын және селективтілікті жақсартатын тиімді және экологиялық таза балама әдіс болып табылады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Michael L. Free. Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications // Springer. – 2022. – P. 23-67. DOI: 10.1007/978-3-030-88087-3.
- 2 Havlik T. Hydrometallurgy. Principles and application // Woodhead publishing limited. – 2008. – P.268-269.
- 3 Рогожников Д.А., Каримов К.А., Дизер О.А., С.В. Мамяченков С.В., Нобойченка С.С. Комплексная переработка полиметаллических сульфидных промпродуктов предприятий цветной металлургии. – Россия. – 2022. – С. 7-14. ISBN 9785829508128.
- 4 Perez J.P., Folens K., Leus K., Vanhaecke F., Van Der Voort P., Du Laing G. Progress in hydrometallurgical technologies to recover critical raw materials and precious metals from low-concentrated streams // Resources, Conservation and Recycling. – 2019. – V. 142. – P. 177-188. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.11.029>.
- 5 Абрамов А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов 2 - Том 3. – Москва. – 2005. – С. 38-54. ISBN5741803468.
- 6 Kurenkova V.F. Practicum on chemistry and physics of polymers // Chemistry. – Moscow. – 1990. – P.153
- 7 Michael F. Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications// America. – 2013.– P. 6-25. ISBN 9781118230770. DOI: 10.1007/978-3-030-88087-3.
- 8 Jumadilov T.K., Utesheva A., Grazulevicius J., Imangazy A. Selective Sorption of Cerium Ions from Uranium-Containing Solutions by Remotely Activated Ion Exchangers // Polymers. – 2023. – V. 15(4). – P. 816.
- 9 Guanarathne V., Rajapaksha A.U., Vithanage M., Alessi D.S., Selvasembian R., Naushad M., You S., Oleszczuk P., Ok Y.S. Hydrometallurgical processes for heavy metals recovery from industrial sludges // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. – 2020.–V. 52(6). –P.1022–1062. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1847949>.
- 10 Mvokwe S.A., Oyedeji O.O., Agoro M.A., Meyer E.L., Rono N. A Critical Review of the Hydrometallurgy and Pyrometallurgical Recovery Processes of Platinum Group Metals from End-of-Life Fuel Cells // Membranes.– 2025. –V. 15(1). 13. <https://doi.org/10.3390/membranes15010013>.
- 11 Welman-Purchase M.D., Hansen R.N. Cyanide within gold mine waste of the free state gold fields: A geochemical modelling approach // Environmental Pollution. – 2023. – V. 318. 120825, ISSN 0269-7491. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120825>.
- 12 El-Nadi Y.A. Solvent Extraction and Its Applications on Ore Processing and Recovery of Metals: Classical Approach // Separation & Purification Reviews. – 2017. – V. 46(3). – P. 195–215. <https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1240085>.
- 13 Wei Y., Du L., Deng X., Liu X., Mei X., Shi D. Alkaline-assisted leaching of iron-cyanide complex from contaminated soils // Chemical Engineering Journal. – 2018. – V. 354. – P. 53-61. ISSN 1385-8947. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.152>.

- 14 Akcil A. Managing cyanide: health, safety and risk management practices at Turkey's Ovacik gold–silver mine // *Journal of Cleaner Production*. – 2006. – V.14. № 8. P.727-735. ISSN 0959-6526. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.11.006>.
- 15 Ракишев Б.Р. Технологические комплексы открытых горных работ // Издание: КазНТУ. Алматы. – 2015. – С. 313. ISBN: 978-601-228-425-6
- 16 Kuyucak N., Akcil A. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes // *Minerals Engineering*. – 2013. – V. 50–51. – P .13-29. ISSN0892-6875. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.05.027>.
- 17 Jack Zh., Baodong Zh., Bryan S. Separation Hydrometallurgy of rareearth Element's // Springer. – 2016. – P.55-78. ISBN 978-3-319-28235-0. DOI: 10.1007/978-3-319-28235-0.
- 18 Wills B.A., Munn T.N. Mineral processing technology an introduction to the practical aspects of ore treatment-Elsevier science // *Technology books* . – 2006. ISBN: 0750644508.
- 19 Randviir E. P., Banks C. E. The latest developments in quantifying cyanide and hydrogen cyanide // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2015. – V. 64. P. 75-85. ISSN 0165-9936. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.08.009>.
- 20 Chakraborty S.C., Zaman M.W., Hoque M., Qamruzzaman M., Zaman J.U., Hossain D., Pramanik B.K., Nguyen L.N., Nghiem L.D., Mofijur M. Metals extraction processes from electronic waste: Constraints and opportunities // *Environ. Sci.Pollut. Res.* – 2022. – V. 29. – P. 32651–32669. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19322-8>.
- 21 Corby G.A., Hao C. Advances in mineral processing and Hydrometallurgy //2 nd Edition-Metals. – 2024. – №14(12) – P. 1347. DOI: <https://doi.org/10.3390/met14121347>.
- 22 Alexandre Ch. Advances in hydrometallurgy. – 2020. – P. 112-131. DOI: <https://doi.org/10.3390/books978-3-03928-940-0>.
- 23 Barry A.W., James F. Wills' Mineral Processing Technology.An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery. –2001.– P. 183-197.
- 24 Dodson J.R., Parker H.L., Muñoz García A., Hicken A., Asemave K., Farmer T.J., He H., Clark J. H., Hunt A. J. Bio-derived materials as a green route for Precious & Critical Metal Recovery and re-use // *Green Chem.* – 2015. – V. 17. –P. 1951–1965. <https://doi.org/10.1039/c4gc02483d>.
- 25 Нестеров Ю. В. Иониты и ионообмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методом подземного выщелачивания // Москва: Юникор - Издат. – 2007. – 480 с.
- 26 Lucky D., Azwar M., Erik P., Fajar N., Anton S.H., Ulin H., Diah S., Rikson S., Fathan B. Effectiveness evaluation of Pyrometallurgy and Hydrometallurgy methods in the recycling Process of neodymium iron boron permanent magnet and rare earth metals recovery // *Johnson Matthey Technology Review*. – 2025. –V. 69, №2 – P. 216-229. DOI:<https://doi.org/10.1595/205651325X17153497888451>.
- 27 Melzner D., Tilkowski J., Mohrmann A., Poppe W., Halwachs W., Schügerl K. Selective extraction of metals by the liquid membrane technique // *Hydrometallurgy*. – 1984. –V. 13. – № 2. – P. 105-123. ISSN 0304-386X. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(84\)90021-5](https://doi.org/10.1016/0304-386X(84)90021-5).

- 28 Martin T.P., Davies G.A. The extraction of copper from dilute aqueous solutions using a liquid membrane process // *Hydrometallurgy*. – 1977. – V. 2. – № 4. – P. 315-334. ISSN 0304-386X. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(77\)90040-8](https://doi.org/10.1016/0304-386X(77)90040-8).
- 29 Shyam Sunder G.S., Adhikari S., Rohanifar A., Poudel A., Kirchhoff J.R. Evolution of environmentally friendly strategies for Metal Extraction // *Separations*. – 2020. – 7(1). – P. 4. <https://doi.org/10.3390/separations7010004>.
- 30 Бажин Н.М., Пармон В.Н. Начала физической химии // Учеб. пособие. Москва. – 2015. – P. 52-67. ISBN 978-5-16-102494-2.
- 31 Sole K.C., Mooiman M.B., Hardwick E. Ion Exchange in Hydrometallurgical Processing: An Overview and Selected Applications // *Separation & Purification Reviews*. – 2017. – Vol. 47(2). – P. 159–178. DOI:10.1080/15422119.2017.1354304.
- 32 Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ // Учебное пособие для вузов. Москва. – 1985. – P. 95-98.
- 33 Mohanty A.K. Rate process in metallurgy // Revised Edition. – 2009. – P. 56-70. ISBN-978-81-203-3591-2.
- 34 Ritcey G.M., Ashbrook A.W. Solvent extraction Principles and applications to process metallurgy // New York. – 1979. – P. 108-120.
- 35 Smith K. H., Perera J.M., Stevens G. Solvent Extraction, Principles and Applications to Process Metallurgy // In book. – 2006. V. 2, №6. – P.253-419.
- 36 Li H., Eksteen J., Oraby E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2018. – V. 139. – P. 122-139. ISSN 0921-3449. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.08.007>.
- 37 Jha R., Rao M. Dh., Meshram A., Verma H.R., Singh K.K. Potential of polymer inclusion membrane process for selective recovery of metal values from waste printed circuit boards: A review // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – V.265. P. 121621. ISSN 0959-6526. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121621>.
- 38 Wongsawa Th., Traiwongsa N., Pancharoen U., Nootong K. A review of the recovery of precious metals using ionic liquid extractants in hydrometallurgical processes // *Hydrometallurgy*. – 2020. – V. 198. – P. 105488. ISSN 0304-386X. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105488>.
- 39 Рогожников Д.А., Каримов К.А., Дизер О.А., Мамяченков С.В., Набойченко С.С. Комплексная переработка полиметаллических сульфидных промпродуктов предприятий цветной металлургии // Екатеринбург. – 2022. – P. 52-70. ISBN 978-5-8295-0812-8.
- 40 Кенжалиев Б.К., Койжанова А.К., Беркинбаева А.Н. Гидрометаллургия благородных металлов. – 2025. – С. 51-78. ISBN 978-601-323-550-9. <https://doi.org/10.31643/2025-ebook-01>.
- 41 Free M.L. Metal Extraction. In: *Hydrometallurgy // The Minerals, Metals & Materials Series*. Springer, Cham. – 2022. – P.145-196. https://doi.org/10.1007/978-3-030-88087-3_5.
- 42 Bożejewicz D., Kaczorowska M.A., Witt K. Recent advances in the recovery of precious metals (Au, Ag, Pd) from acidic and WEEE solutions by solvent extraction and polymer inclusion membrane processes – a mini-review // *Desalination and Water*

Treatment. – 2022. – V. 246. –P. 12-24. ISSN 1944-3986.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2022.27862>.

43 Binnemans K., Jones P.T. Solvometallurgy: An Emerging Branch of Extractive Metallurgy // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2017. –V.3. P. 570–600.

44 Маковская О.Ю., Колмачихина О.Б., Лобанов В.Г., Польшгалов С.Э. Теория гидрометаллургических процессов: учебное пособие Екатеринбург// Изд-во Урал. ун-та. – 2022. – С. 37-47. ISBN 978-5-7996-3553-4 DOI:10995/117128/1/978-5-7996-3553-4_2022.

45 Tavlarides L., Bae J., Lee C. Solvent Extraction, Membranes, and Ion Exchange in Hydrometallurgical Dilute Metals Separation // Sep. Sci. Technol. – 2012. – Vol. 22. – P. 581–617. <https://doi.org/10.1080/01496398708068970>.

46 Трэйбал Р. Жидкостная экстракция // Москва: Химия. – 1966. – С.724

47 Rui Xiu Mu., Ji Chen., Dan Zou., Kai Li., Deqian Li. Liquid-liquid extraction and recovery of Cerium(IV) and Phosphorus from sulfuric acid solution using Cyanex 923 // Separation and Purification Technology. – 2019. – V. 209. –P. 351-358. ISSN 1383-5866. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.008>.

48 Syed S. Recovery of gold from secondary sourcesa review // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 115–116. – P. 30–51.

49 Chindo S.Y., Omoniyi K.I., Agbaji E.B. et al. Leaching of Copper from a Nigerian Chalcopyrite-Rich Siderite Ore by Ammonia-Ammonium Sulphate Solutions. // Mining, Metallurgy and Exploration. – 2023. -Vol. 40. – P. 161–169.

50 Dutrizac J. E., Monhemius A. J. Iron Control in Hydrometallurgy // Hardcover. – 1986. – P. 412-421. ISBN 13: 9780745800103.

51 Noman M.T., Amor N., Kontoleon K.J., Ashraf M.A. Petru M. Polymer-Based Composites for Sorption, Energy Storage andSensing Applications // Sep. Purif. Rev. – 2024. – V. 53. – P.1-14. <https://doi.org/10.1080/15422119.2024.2431209>.

52 Jiang Y., Tan P., Liu X.-Q., Sun L.-B. Process-Oriented Smart Adsorbents: Tailoring the Properties Dynamically as Demanded by Adsorption / Desorption. Acc. Chem. Res. – 2021. – V.55. – P. 75–86. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00555>.

53 Jumadilov T.K., Khimersen Kh., Totkhuskyzy B., Haponiuk J. Adsorption methods for the extraction and seperation of rare earth elements // Минералдық шикізаттарды кешенді пайдалану. – 2021. – №3 (318). – 12-23 б. DOI: 10.31643/2021/6445.24.

54 Kislik V. Liquid membranes: principles and applications in chemical separations and wastewater treatment // Journal of Membrane Science. – 2009. – 111. – P. 259-272.

55 Deventer J. Van. New developments in ion exchange resins for the recovery of gold from complex ores // Hydrometallurgy. – 2014. – V.1. – P. 677-687.

56 Jumadilov T.K., Khimersen K., Haponiuk J., Totkhuskyzy B. Enhanced Lutetium Ion Sorption from Aqueous Solutions UsingActivated Ion Exchangers // Polymers. – 2024. – V.16. – P. 220. <https://doi.org/10.3390/polym16020220>.

57 Free M.L. Metal Extraction. In: Hydrometallurgy //The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. – 2022. – P.145-196. https://doi.org/10.1007/978-3-030-88087-3_5.

- 58 <https://www.britannica.com/science/gold-chemical-element>.
- 59 Yoshimura A., Takatori K., Matsuno Y. Environmentally Sound Recovery of Gold from Waste Electrical and Electronic Equipment Using Organic Aqua Regia // Int. J. Automation Technol. – 2020. – V.14, № 6. – P. 999-1004. <https://doi.org/10.20965/ijat.2020.p0999>.
- 60 Britannica Editors: Gold.chemical element. – 2026. <https://www.britannica.com/science/gold-chemical-element>.
- 61 Habashi F. Gold – An Historical Introduction // Gold Ore Processing. – 2016. –P.1-20. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00001-3>.
- 62 Kuhar L.L., Breuer P.L., Haque N., Robinson D.J. Considerations and potential economic advantages for the in-situ recovery of gold from deep, hard-rock deposits // Miner. Eng. – 2018. – 121. – P. 14–22. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.02.026>.
- 63 Dementyev V.E., Voiloshnikov G.I. Advances in Gold Ore Processing // Proceedings of XXIV International Mineral Processing Congress, Beijing. – 2008.–P. 2765-2773.
- 64 Kerr R.A. Is the world tottering on the precipice of peak gold? Science.–2012. – V. 335.– P.1038–1039. <https://doi.org/10.1126/science.335.6072.1038>.
- 65 Molchanov V.P. Development of approaches to the creation of technology for extracting "invisible" gold from the ores of the Sukhoe deposit (Primorye). Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies. – 2022. – №84(3). – P. 177-182. (In Russ.) <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2022-3-177-1822>.
- 66 Stapper D. Best Management Practices for Cyanide Use in the Small-Scale Gold Mining Sector// Published by the Planet GOLD Programme (Global Environment Facility and United Nations Environment Programme). – 2021. – P.52.
- 67 Nicol M.J., Fleming C.A., Paul R.L. The Chemistry of the extraction of Gold.– Chapter. – 2006. – №15. – P. 8-12.
- 68 Marsden J.O., House C. I. The Chemistry of Gold Extraction. – 2009. – P. 111-126. ISBN13978-0-87335-274-1.
- 69 Murthy D.S.R., Prasad P.M. Leaching of gold and silver from Miller Process dross through non-cyanide leachants // Hydrometallurgy.– 1996. – V.42, № 1. – P. 27-33. ISSN 0304-386X. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00049-M](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00049-M).
- 70 Юльевич Б. Р. Исследование электроосаждения золота, серебра и меди из тиомочевинных и цианистых электролитов на обновляемом электроде. – 2017. <https://search.rsl.ru/ru/record/01009461673>.
- 71 Захаров Б.А., Меретуков М.А. Золото: упорные руды // Издательский дом Руда и металлы. Москва. – 2013. – С. 452. ISBN: 978-5-98191-068-5.
- 72 Hoffmann J.E. Gold processing. Encyclopedia Britannica. – 2024. <https://www.britannica.com/technology/gold-processing>.
- 73 Al-Saydeh S.A., El-Naas M.H., Zaidi S.J. Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2017. – Volume 56. – P. 35-44. ISSN 1226-086X. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.026>.

74 Wazeer I., El blidi L., Shafiq M., Alazba A.A., Hadj-Kali M.K. Extraction of iron and copper from aqueous solutions using terpene-based hydrophobic deep eutectic solvents // *Journal of Molecular Liquids*. – 2025. – V. 437. – P.128316. ISSN 0167-7322. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.128316>.

75 Wang Li.P., Ponou J., Matsuo S., Okaya K., Dodbiba G., Nazuka T., Fujita T. Selective Precipitation of Copper and Zinc over Iron from Acid Mine Drainage by Neutralization and Sulfidization for Recovery // *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources*. – 2014. – V. 20. №2 – P.136-140. <https://doi.org/10.5188/ijmsmer.20.136>.

76 Arora R. Adsorption of Heavy Metals – A Review // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – V. 18, № 7. – P. 4745-4750. ISSN 2214-7853. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.462>.

77 Drozdov A.D., Claville Christiansen J. Modeling the effects of pH and ionic strength on swelling of polyelectrolyte gels // *J. Chem Phys*. – 2015.–21. –142(11). – P.114904. PMID: 25796263.<https://doi.org/10.1063/1.4914924>.

78 Deng Zh., Wei Ch., Li X., Li C. Hematite Precipitation from High Iron Solution in Hydrometallurgy Process. – 2018. – P. 547 -555. [10.1007/978-3-319-72138-5_53](https://doi.org/10.1007/978-3-319-72138-5_53).

79 Yang W., Wang Y., Li B., Wei Y., Jiang X., Effect of Fe³⁺ on electrowinning of copper by CE// *Minerals Engineering*. – 2023. – V. 191. – P. 107942. ISSN 0892-6875. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107942>.

80 Corti C.W., Holliday R.J. Commercial aspects of gold applications: From materials science to chemical science // *Gold Bull*. – 2004. – V. 37. – P. 20–26. <https://doi.org/10.1007/BF03215513>.

81 Keel T. Gold's evolving role in the electronics industry. *Gold Bulletin*. –2014. –V. 47(3). –P.139-139. DOI:[10.1007/s13404-014-0151-z](https://doi.org/10.1007/s13404-014-0151-z).

82 Goodman P. Current and future uses of gold in electronics // *Gold Bull*. – 2002. –V. 35. – P. 21–26. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03214833>.

83 Aylmore M.G., Muir D.M. Thiosulfate leaching of gold-A review // *Minerals Engineering*. – 2001. – Vol. 14, № 2. – P. 135-174. ISSN 0892-6875. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00172-2).

84 Dong Li., Xiao Zhang., Li Juan Zhang., Peng Da Fang., Liang Feng., Jin Cheng Wang., Zi Jian Zhang. Occurrence modes of gold and relevant analytical methodologies // *Review Article*. – 2026. – V. 16. – P.15176-15186. DOI:[10.1039/D5RA08103C](https://doi.org/10.1039/D5RA08103C).

85 Singh N. A rugged, precise and accurate new gravimetry method for the determination of gold: an alternative to fire assay method // *SpringerPlus*. – 2012. V.1, №14. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-1-14>.

86 Haghshenas D.F., GhazitabarA. From Recycling to Design: Hydrometallurgy as a Foundation for Circular Nanotechnology // *Nanoscale Adv Mater*. – 2025. № 2(3). P. 195-204. DOI: 10.22034/nsam.2025.540589.1045.

87 Ding Y., Zhang S., Liu B., Zheng H., Chang C., Ekberg C. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review // *Resources*,

Conservation and Recycling. – 2019. – Vol. 141. – P. 284-298. ISSN 0921-3449. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.041>.

88 Григорьевич М.Г. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии // Москва. Metallurgy. – 1994. – С. 45-63. ISBN 5-229-01072-X. <https://search.rsl.ru/ru/record/01001694324>.

89 Faye G.H., Inman W.R. New Fire assay method for the determination of gold. Analytical Chemistry. – 1961. – №33 (13). – P. 1914-1916. DOI: 10.1021/ac50154a039.

90 Tang X., Li B., Lu J. Gold determination in soil by ICP-MS: comparison of sample pretreatment methods // J. Anal. Sci. Technol. – 2020. 11 45. <https://doi.org/10.1186/s40543-020-00245-3>.

91 Захарова Э. А., Пикула Н.П., Мордвинова Н. М. Инверсионная вольтамперометрия. Методические указания и практическое руководство // Томск: Изд.Т ПУ. – 2000. – С. 66.

92 Bardi U., Niccolai F., Tosti M., Tolstogousov A. Gold assay with Knudsen effusion mass spectrometry // International Journal of Mass Spectrometry. – 2008. – V.273, №3.–P.138-144. ISSN 1387-3806. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2008.03.013>.

93 Ерденева М. Б., Койжанова А. К., Камалов Э. М., Абдылдаев Н. Н., Абубакриев А. Т. Доизвлечение золота из отходов переработки золотосодержащих Руд Казахстана// Обогащение Полезных Ископаемых. – 2008. – С. 12-17. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.2>.

94 Петрова Ю.С., Неудачина Л.К., Лебедева Е.Л. Анализ объектов окружающей среды // Учеб.-метод. пособие / Екатеринбург. – 2019. – С.126-156. ISBN 978-5-7996-2549-8. https://10995/68359/1/978-5-7996-2549-8_2019.

95 Sobral L.G., Monhemius J. The electrowinning of gold from dilute cyanide liquors// Hydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Innovation. Publisher: TMS/SME. – 1993. –P. 1129-1145.

96 Юсупова Ж.А., Досмухамедов Н.К., Каплан В.А., Жолдасбай Е.Е. Влияние параметров цианирования на извлечение золота из флотоконцентратов упорных руд Центрального Казахстана // Горный журнал Казахстана. – 2025. – №11.– С. 45-50.

97 Sheoran V., Sheoran A.S., Poonia P. Phytomining of gold: A review // Journal of Geochemical Exploration. –2013. – V. 128. – P. 42-50. ISSN 0375-6742. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.01.008>.

98 Патент на изобретение №000224_000128_0002122593_19981127_C1_RU. Способ извлечения золота из глинистых руд / Бывальцев В.Я., Татаринов А.П., Дементьев В.Е; опубл. 27.11.1998.

99 Бочаров В.А., Юшина Т.И., Игнаткина В.А., Хачатрян Л.С., Чантурия Е.Л., Вишкова А.А. Технологическая оценка основных направлений комплексной переработки упорных полиметаллических руд и продуктов. – 2014. –С. 81-89.

100 Koizhanova A.K., Toktar G., Banks C.E., Magomedov D. Research of hydrometallurgical method of leaching gold from flotation tails with using bio-

oxidation // Complex Use of Mineral Resources. – 2020. – V.3(314). – P.28-39. DOI: [10.31643/2020/6445.24](https://doi.org/10.31643/2020/6445.24).

101 Горжевский Д.И., Кривцов А.И., Нарсеев В.А. Принципы и методы формационного анализа при прогнозе и поисках месторождений благородных и цветных металлов. Труды ЦНИГРИ. Выпуск 185. Москва. – 1983. – С. 51-58.

102 Fedotov P.K., Burdonov A.E., Novikov Yu.V., Terentiev N.V., Bogdanyuk I.O. Study of gold ore processing by flotation methods // Earth sciences and subsoil use. – 2022. – V.45, – №2. – P. 162-171. <https://doi.org/10.21285/2686-9993-2022-45-2-162-171>.

103 Патент № RU2004116413/03А. Способ подготовки минерального сырья к флотации / Ю. А. Котов; опубл. 20.11.2006.

104 Akcil A., Erust C., Gahan C.S., Ozgun M., Sahin M., Tuncuk A. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants – A review // Waste Management. – 2015. – Vol. 45. – P. 258-271. ISSN 0956-053X. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>.

105 Тажибаев Т.С., Есиркепова А.М., Полежаева И.С., Тайбек Ж. Металлургия саласындағы инновациялық процестерді зерттеуге институционалдық көзқарас. – 2024. – № 4(95). – Б. 5-15. ISSN: 2959-0469//DOI: <https://www.doi.org/10.51579/1563-2415.2024.-4.01>.

106 Кожахметов С.М., Квятковский С.А., Семенова А.С., Сейсембаев Р.С., Омирзаков Б. А. Процесс жидкофазного восстановления огарков, полученных из золотосодержащих штейнов // Комплексное использование минерального сырья. – 2018. – № 2. – С. 39-45. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.5>.

107 Rawlings D.E., Dew D., du Plessis Ch. Biomineralization of metal-containing ores and concentrates // Trends in Biotechnology. – 2003. – V. 21, – №1. – P. 38-44. ISSN 0167-7799. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(02\)00004-5](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(02)00004-5).

108 Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения // Учебник. Издательство «Горная книга». – 2016. – № 4. – С. 11-18. ISBN 978-5-98672-413-3.

109 Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. Иркутск: Иргиредмет. – 1999. – Т. 2. – С. 242-257.

110 Boldyrev A.V., Balikov S.V. Pressure oxidation of refractory gold bearing concentrates using halidebased lixiviants and an adsorbent. – 2014. – V. 19. – P. 83–88.

111 Adams M.D. Gold ore processing. Project development and operations 2 // Elsevier. – 2016. – P. 213-235.

112 Rakhmanov O.B., Aksenov A.V., Mineev G.G., Davlatov K.E. Technology of gold and silver extraction from refractory gold-arsenic flotation concentrate of Ikkijelon deposit// Proceedings of Irkutsk State Technical University. – 2019. – V.23, №1 – P. 179-186. (In Russ.) <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2019-1-179-186>.

113 Минеев Г.Г., Васильев А.А., Никитенко А.Г. Энергетическое выщелачивание золотосодержащих руд // Вестник Иркутского Государственного Технического университета. – 2017. Т. 21, – № 4. – С. 175-187.

114 Fleming C.A., Cromberge G. The extraction of gold from cyanide solutions by strong- and weak-base anion-exchange resins. – 1984. – V. 84, № 5. – P.125-137.

115 Бодуэн А.Я., Фокина С.Б., Петров Г.В., Серебряков М.А. Современные гидрометаллургические технологии переработки упорного золотосодержащего сырья // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. <https://science-education.ru/ru/article/view?id=156>.

116 Сатыбалдиева Г.К., Канаев А.Т. Глубокое извлечение золота из хвостов обогащения месторождения Акбакай культурой *Aciditobacillus Ferrooxidans*. – 2013. – № 6. – С.115-120.

117 Турсунбаева А.К., Портнов В.С., Камаров Р.К., Шапошник Ю.Н., Арыстан И.Д., Лайысов Н.Г. Нетрадиционная геотехнология горных работ кучного выщелачивания руд благородных металлов // Караганда : Изд-во Кар ГТУ. – 2012. – P.142-167.

118 Патент №2645168. Способ извлечения благородных металлов из цианистых растворов / Геннадьевич Л.В., Дмитриевич Н.К., Дмитриевич З.Я., Юрьевна М.О., Михайлович С. А; опубл. 21.03.2019.

119 Кононова О.Н., Холмогоров А.Г., Кононов Ю.С. Сорбционное извлечение золота из растворов и пульп. Химизм процесса, селективность, технология. – 2011. – P. 11-42. ISBN978-5-7638-2294-6.

120 Плаксин И.Н., Тэтару С.А. Гидрометаллургия с применением ионитов. Москва. – 1964. – P. 140-149.

121 Surimbayev B., Yessengarayev Y., Khumarbekuly Y., Sergeevna B.L. Effect of sodium acetate additive on gold leaching with cyanide solution: Laboratory and semi-pilot leaching tests // Heliyon. – 2024. – V. 10(11). DOI:[10.1016/j.heliyon.2024.e35805](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e35805).

122 Castro L., Blázquez M.L., González F., Muñoz J.A., Balleste A. Heavy metal adsorption using biogenic iron compounds // Hydrometallurgy. – 2018. – V.179. – P. 44-51. ISSN 0304-386X. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.05.029>.

123 Zhu Z., Zhang W., Pranolo Y., Cheng C. Y. Separation and recovery of copper, nickel, cobalt and zinc in chloride solutions by synergistic solvent extraction // Hydrometallurgy. – 2012. – P.127–128. DOI:[10.1016/j.hydromet.2012.07.001](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.07.001).

124 Deventer J.V., Wyethe J.P., Kotze M.H., Shannon J. Comparison of resin-in-solution and carbon-in-solution for the recovery of gold from clarified solutions. – 2000. – P. 221-227.

125 Msumange D.A., Yazıcı E.Y., Celep O., Deveci H. Comparison of ion-exchange resins and activated carbon in recovering gold from cyanide leach solutions with low level of copper // Bulletin Of The Mineral Research and Exploration. – 2021. DOI:[10.19111/bulletinofmre.955403](https://doi.org/10.19111/bulletinofmre.955403).

126 Unesi M. Optimization of cyanidation parameters to increase the capacity of Aghdarre gold mill / Ghobadi B. // Journal of Mining and Environment. – 2014. – V. 5. – № 2. – P.121–128.

127 Gönen N., Körpe E., Yıldırım M.E., Selengil U. Leaching and CIL processes in gold recovery from refractory ore with thiourea solutions // Minerals Engineering. –

2007. – Vol. 20, № 6. – P. 559-565. ISSN 0892-6875. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.11.003>.

128 Бобоев И.Р., Сельницын Р.С., Холиков Т.А., Шарипов Б.К. Технология извлечения золота тиомочевинным выщелачиванием из лежалых отвалов. *Металлургия редких и благородных металлов*. Москва. – 2020. – С. 4-13. DOI: [dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-4-13](https://doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-4-13)

129 Семенович С.Л. *Металлургия золота и серебра // Металлургия цветных металлов*. Москва: МИСиС. – 2001. –Р. 127-143. ISBN 5-87623-083-9.

130 Breuer P.L., Jeffrey M.I. Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia // *Minerals Engineering*. – 2000. – Vol. 13, № 10–11. – P. 1071-1081. ISSN 0892-6875. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00091-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00091-1).

131 Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Абрютин Д.В. Технология переработки золотосодержащего сырья. – 2011. – Р. 218-231. ISBN: 978-5-87623-373-8.

132 Goc K., Kluczka J., Benke G., Malarz J., Pianowska K., Leszczyńska-Sejda K. Application of ion exchange for recovery of noble metals // *Minerals*. – 2021. – V. 11. – P. 1188. <https://doi.org/10.3390/min11111188>.

133 Medina D., Anderson C.G. A Review of the Cyanidation Treatment of Copper-Gold Ores and Concentrates // *Metals*. – 2020. –№ 10. –Р. 897.

134 Aylmore M.G., Muir D.M. Thiosulfate leaching of gold—A review // *Minerals Engineering*. – 2001. – V.14. № 2. – P. 135-174. ISSN 0892-6875. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00172-2).

135 Muraviev D., Gorshkov V., Warshawsky A., Dekker M. Ion exchange // *New York*. – 2000. – P. 256.

136 Krishnan S., Zulkapli N.S., Kamyab H., Mat Taib S.M., Fadhil Bin Md Din M., Abd Majid Z., Chaiprapat S., Kenzo I., Ichikawa Y., Nasrullah M., Chelliapan S., Othman N. Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: An overview // *Environ TechnolInno*. – 2021. – V.22. – P. 101525. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101525>.

137 Jumadilov T., Yskak L., Imangazy A., Suberlyak O. Ion Exchange Dynamics in Cerium Nitrate Solution Regulated by Remotely Activated Industrial Ion Exchangers. *Materials*. – 2021. – V 14. – P 3491. <https://doi.org/10.3390/ma14133491>.

138 Иванов В. А., Горшков В.И. 70 лет истории производства ионообменных смол // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2006. – Т. 6, №1. - С. 5-31.

139 Wachinski A. Fundamental Principles and Concepts of Ion Exchange from: *Environmental Ion Exchange// Principles and Design*. – 2016. –№11(2).– P.231-246.

140 Chandrasekara G. Study of a New Process for the Efficient Regeneration of Ion-exchange Resins // *Doctoral thesis – University of New South Wales*. – 2016.–P. 23-45.

141 Челнакова П.Н., Колодомный В.А. Селективное извлечение катионов цветных металлов из сточных вод слабоосновными анионитами // *Журн. прикл. Хим.* - 2004. - Т. 77, вып. 1. - С. 78-82.

142 Nazirov, Z. Sh. Study of the possibility of regeneration of cation exchanger KU-2-8. *Universum: Chemistry and biology: Electronic // Scientific Journal*. – 2021. – 7(85). <https://doi.org/10.32743/UniChem.2021.85.7.12057>.

143 Altshuler H.N., Ostapova E.V., Malysenko N.V., Altshuler O.H. Sorption of nicotinic and isonicotinic acids by the strongly basic anion exchanger AB-17-8 // *Russian Chem. Bul.* – 2017. – 66. – P. 1854-1859. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1957-7>.

144 Wang W., Narain R., Zeng H. *Polymer Science and Nanotechnology// Chapter 10 – Hydrogels*. Elsevier. – 2020. – P. 203-244. ISBN 9780128168066. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00010-8>.

145 Jumadilov T.K., Khimersen K., Malimbayeva Z., Kondaurov R. Effective Sorption of Europium Ions by Interpolymer System Based on Industrial Ion-Exchanger Resins Amberlite IR120 and AB-17-8 // *Materials*. – 2021. – V. 14(14). – P. 3837. <https://doi.org/10.3390/ma14143837>.

146 Jumadilov T.K., Khimersen Kh., Haponiuk J.T. Influence of Initial States on the Electrochemical Behavior of Industrial Ionites in the Interpolymer System Lewatit CNPLF-AV-17-8 // *Advanced Polymer Structures: Chemistry for Engineering Applications*. – 2023. – P. 83-95. <https://doi.org/10.1201/9781003352181-9>.

147 Алексеева С.Л., Болотин С.Н., Цюпко Т.Г. Исследование сорбции соединений хрома (VI) на ионообменных материалах и сорбентах // *Журнал прикладной химии*. – 2007. – №1. – С. 378-380.

148 Jumadilov T.K., Imangazy A. M., Khimersen K., Haponiuk J.T. Remote interaction effect of industrial ion exchangers on the electrochemical and sorption equilibrium in scandium sulfate solution // *Polym. Bull.* – 2024. – V. 81(3). – P. 2023–2041. <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04800-x>.

149 Trus I.M., Gomelya M.D., Tverdokhlib M.M. Evaluation of the contribution of ion exchange in the process of demanganization with modified cation exchange resin KU-2-8 // *Journal of Chemistry and Technologies*. – 2021. – №29(4). – P. 540–548. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i4.242561>.

150 KU-2-8 Cation Exchange Resin Datasheet, Him-Prom. [Online]. // Available: <https://him-prom.kz/p30908074-ionoobmennaya-smola-kationit.html>.

151 AV-17-8 Anion Exchange Resin Datasheet," CHT. [Online]. Available: <https://www.cht.kz/energetika/anionit-AV-17-8/>.

152 Byungryul An, Jae-Woo Choi. An Experimental Application of Four Types of Chitosan Bead for Removal of Cationic and Anionic Pollutants // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2019. – V. 230, – №12. – P. 16-22.

153 Coates J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry* // Chichester, UK. – 2000. – P. 10815–10837.

154 Movasaghi Z., Rehman S., Rehman D. I. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues // *Applied Spectroscopy Reviews*. – 2008. – № 43(2). – P.134–179. <https://doi.org/10.1080/05704920701829043>.

155 Jumadilov T.K., Dyussebayeva G.T., Mukatayeva Zh., Grazulevicius J. Influence of the effect of remote interaction of the interpolymer system KU-2-8:AV-

17-8 // Chem. J. Kaz. – 2024. –№ 4 (88)– P. 25-34. (In Kaz.).
<https://doi.org/10.51580/2024-4.2710-1185.45>.

156 Jumadilov T.K., Dyussembayeva G.T., Mukatayeva Zh., Grazulevicius J. Investigation of electrochemical and conformational properties of interpolymer systems of cationite KU-2-8 and anionite P4VP// Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. – 2024. –№ 4 (352)– P. 146-156. (In Kaz.).
<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.315>.

157 Jumadilov T.K., Dyussembayeva G.T., Mukatayeva Zh., Suleimenova M.T., Grazulevicius J. Characteristics of mutual activation of an intergel system based on hydrogel polymethacryl acid and poly-4-vinyl pyridine // Chem. J. Kaz. – 2024. –№ 2 (86)– P. 94-104. (In Kaz.). <https://doi.org/10.51580/2024-2.2710-1185.25>.

158 Jumadilov T.K., Dyussembayeva G.T., Mukatayeva Zh., Grazulevicius J., Saparbekova I. S. Features of remote interaction between hydrogels of polymethacrylic acid and poly-2-methyl-5-vinylpyridin // Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan «Halyk» Private Foundation. – 2024. –№ 1 (349)– P. 155-166. (In Kaz.). <https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.315>.

159 Jumadilov T.K., Dyussembayeva G.T., Mukatayeva Zh., Khimersen Kh., Erzhet B., Grazulevicius J. Features of the interaction of intergel systems based on polyacrylic acid and poly-2-methyl-5-vinylpyridine with gold ions // Chem. J. Kaz. – 2026. –№ 1 (93) – P. 60-68. (In Kaz.). <https://doi.org/10.51580/2026-1.2710-1185.06>.

160 Dyussembayeva G.T., Jumadilov T.K., Grazulevicius J., Mukatayeva Zh., Khimersen Kh., Totkhuskyzy B. Selective Gold Ion Sorption from Iron-Containing Solution Using an interpolymer System of Industrial Ion Exchangers // Polymers. – 2025. –№ 1 (17)– P. 2808. <https://doi.org/10.3390/polym172028088>.

161 Jumadilov T.K., Dyussembayeva G.T., Mukatayeva Zh., Grazulevicius J. Features of gold ion extraction bytheinterpolymer system KU-2-8 and poly-4-vinylpyridina // Chem. J. Kaz. – 2025. –№ 1 (89) – P. 98-108. (In Kaz.).
<https://doi.org/10.51580/2025-1.2710-1185.10>.

162 Jumadilov T.K., Dyussembayeva G.T., Mukatayeva Zh., Khimersen Kh., Grazulevicius J. Changing the degree of connection of polymer chains with gold and iron ions in the interpolymer system KU-2-8-P4VP // Chem. J. Kaz. – 2025. –№ 3 (91) – P. 34-43. (In Kaz.). <https://doi.org/10.51580/2025-3.2710-1185.32>.

163 Jumadilov T.K., Dyussembayeva G.T., Mukatayeva Zh., Grazulevicius J., Khimersen Kh. Selective Sorption of Gold and Iron Ions in the PMAA-P4VP Intergel System // Molecules. – 2026. – 31. – P. 1583:1-15.

164 Stuart B.H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications // John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK. – 2004. – P. 1–200.
<https://doi.org/10.1002/0470011149>.

165 Günzler H., Gremlich H.-U. IR Spectroscopy: An Introduction // Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany. – 2002. –P. 1–365.

166 Larkin P. Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation, 2nd ed. // Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. – 2018. – P. 1–286.

ҚОСЫМША А



«БЕКІТЕМІН»

«Ө.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ

Бас директор

Х.С. Тасибеков

Хасис 2026ж.

«8D05301 – химия» білім беру бағдарламасының докторанты Дюсембаева Гульнур Токтаргазиновнаның «Гидрометаллургияның технологиялық ерітінділерінен катионды және анионды компоненттерді параллельді бөлу әдістерін әзірлеу» атты диссертациялық жұмысының эксперименттік сынақтан өтуі туралы

АНЫҚТАМА

Абай атындағы Қазақ Ұлттық педагогикалық университетінің «8D05301 – Химия» білім беру бағдарламасының докторанты Дюсембаева Гульнур Токтаргазиновнаның «Гидрометаллургияның технологиялық ерітінділеріндегі катиондық компоненттерді аниондық компоненттерден параллель бөлу әдістерін құру» атты докторлық (PhD) диссертациясының тәжірибелік-эксперименттік жұмысы бойынша 2023-2025 оқу жылы аралығында Диссертациялық жұмыс «Ө.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, полимерлер синтезі және физикахимиясы зертханасында «Шөлді және тозған жерлерде қолдануға арналған көп функционалды тыңайтқыштар, композициялар, препараттар мен материалдар синтездеу және технологияларын құру» (BR 21882220, 2023-2025) және Инновациялық экологиялық қауіпсіз көп функционалды химиялық өнімдер мен материалдар алудың іргелі негіздері (BR 27101179, 2024-2026) мемлекеттік бағдарламалық-нысаналы қаржыландыру аясында жүргізілгендігін растаймыз.

«Ө.Б. Бектұров атындағы
Химия ғылымдары институты» АҚ,
полимерлер синтезі және физика химиясы
зертханасының меңгерушісі,
х.ғ.д., профессор

Джумадилов Т.Қ.