

UOT 665.7.038:665.765.620.193.3

## BƏZİ ANTİKORROZİON ÖRTÜKLƏRİN FORMALAŞDIRILMASI PROSESİNDƏ SU MƏNBƏLƏRİNƏ AXIDILAN ÜZVİ MADDƏLƏRİN SORBSİYA VƏ EKSTRAKSİYA ÜSULLARI İLƏ ÇIXARILMASININ MÜQAYİSƏLƏİ KİNETİK TƏDQIQI

Fariborz A.Zoroufi, G.Z.Süleymanov, H.M.Tahirli, Ə.A.Həsənov, A.M.Əliyev

AMEA-nın M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu  
e-mail:itpcht@lan.ab.az

*Təqdim olunan məqalə avtomobil sənayesində elektrokimyəvi üsulla mühafizəedici örtüklərin alınması zamanı bəzi hidrofob üzvi sokomponentlərin su mənbələrindən sorbsiya və ekstraksiya metodları ilə təmizləmə proseslərinin bəzi kinetik qanunauyğunluqlarının və təmizləmə prosesinə təsir edən amillərin müqayisəli tədqiqinə həsr edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, sorbsiya üsulu ilə üzvi komponentlərin 68-70%-i, ekstraksiya üsulu ilə onların 95-99% su fazasından çıxartmaq mümkündür.*

*Açar sözlər:* sorbsiya, ekstraksiya, ekstraksiya dərəcəsi, sorbsiya izoterməsi, n-bentonit

Hal-hazırda müxtəlif təyinatlı mühafizəedici, dekorativ boyama və s. məqsədlər üçün istifadə edilən üzvi və qeyri-üzvi mənşəli örtük əmələgətirici maddə qalıqlarının su mənbələrindən təmizlənməsi bir sıra sənaye sahələrinin ən aktual ekoloji problemlərindəndir ki, onların da həlli müxtəlif üsullardan istifadə etməklə həyata keçirilir [1-5]. Bu məqsədlə istifadə edilən metodlardan biri sorbsiya üsuludur ki, onun effektivliyi müxtəlif fiziki-kimyəvi proseslərlə əlaqədar olaraq çox da yüksək deyildir. Su fazasından çıxarılan üzvi maddə su molekulları ilə davamlı solvatlar əmələ gətirdikdə sorbsiya prosesinin effektivliyi azalır [2-4].

Su mənbələrinin hidrofob üzvi maddələrdən təmizlənməsinin effektivliyini yüksəltmək və bu prosesə təsir edən fiziki-kimyəvi faktorları təyin etmək üçün elmi-tədqiqat işləri aparılmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, üzvi maddələrin sulu mühitlərdən üzvi ekstragentlər vasitəsilə çıxarılmasına elmi ədəbiyyatda çox az rast gəlmək olar. Ona görə də ekstraksiya üsulu ilə qeyd olunan tullantıların sudan kənarlaşdırılması həm elmi, həm də tətbiqi nöqteyi-nəzərdən böyük maraq doğurur.

Qarşıya qoyulan problemin həlli üçün tədqiqat işlərində sorbent kimi bentonitlərdən, ekstragent kimi isə izopropil efirindən istifadə olunmuşdur. Elektrokimyəvi üsulla örtükəmələgətirici elektrolitin (AFR-in BASF firması) tərkibi qeyri-üzvi piqment  $TiO_2(TiCl_2)$ -dən, həlledicilər - su və aseton dan və butilqlikol, asetat turşusu, fenilizopropanol kimi sokomponentlərdən ibarət olmuşdur.

Sorbsiya prosesi üçün istifadə olunan n-bentonitin maye fazaya olan nisbəti 1:100 götürülmüşdür və tədqiqatlar otaq tempera-

turunda aparılmışdır. Ekstraksiya prosesi üçün üzvi fazanın su fazasına olan nisbəti  $V_0/V_w=1:5$  kimi götürülmüşdür. Həm sorbsiya, həm də ekstraksiya yolu ilə adsorbsiya və ekstraksiya olunan üzvi maddələrin miqdarı qravimetrik [5] və maye xromatoqrafik metodları ilə təyin edilmişdir. Qravimetrik metod üzvi maddələrin yüksək temperaturlarda desorbsiya edərək qaz fazasına keçməsi prosesinə əsaslanaraq həyata keçirilmişdir. Bəzi hallarda su fazasından çıxarılan üzvi maddələrin identifikasiyaları infraqırmızı spektrometrin köməyi ilə aparılmışdır. Adsorbsiya olunmuş üzvi birləşmələrin miqdarı aşağıdakı ifadənin köməyi ilə təyin edilmişdir [6].

$$S = \frac{C_0 V}{g} \left( 1 - \frac{C_e}{C_0} \right) \quad (1)$$

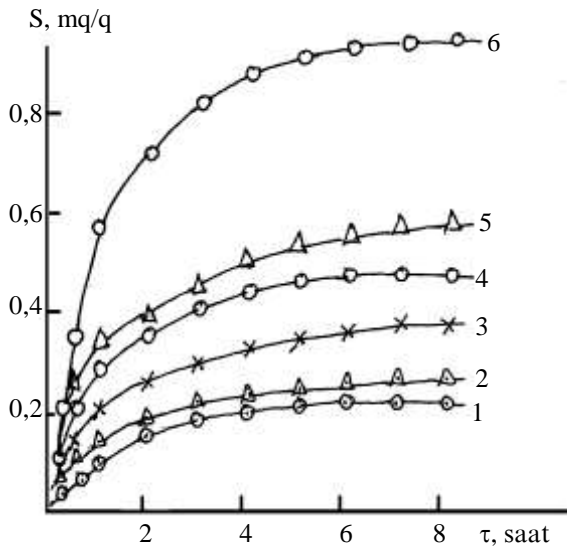
burada  $C_0$  - ilkin qatılıq, mq/l,  $C_e$  – adsorbsiya olunan maddələrin tarazlıq halındakı qatılığı, mq/l,  $V$  - məhlulun həcmi, l,  $g$  – sorbentın kütləsi, q.

Cədvəl 1 və şəkl. 1-də müxtəlif qatılıqlı üzvi maddə – su sistemində (1) ifadəsinin köməyi ilə hesablanmış adsorbsiya miqdarının zamandan asılılığı göstərilmişdir. Göründüyü kimi zamandan və üzvi reagentlərin qatılığından asılı olaraq adsorbsiya miqdarı  $S$  artır və təqribən 6-7 saatdan sonra tarazlıq halı yaranır və adsorbsiya prosesi dinamik tarazlıq şəraitində baş verir. Cədvəldən göründüyü kimi  $A=C_0/C_e$  ifadəsi ilə hesablanan adsorbsiya çıxımı 70%-dən artıq olmur.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi elektrolitik boyama prosesində istifadə olunan üzvi maddələr əsasən ionogen xarakterli birləşmələrdən ibarət olduğundan adsorbsiya prosesi əsas etibarilə Kulon qüvvələrinin hesabına baş verir.

**Cədvəl 1.** Su fazasından üzvi maddələrin bentonit üzərində sorbsiyasının bəzi eksperimental parametrləri

Nö	C <sub>0</sub> , mq/l	t, °C	C <sub>e</sub> , mq/l	S, mq/q	A <sub>ad</sub> , %	C <sub>e</sub> /S, q/l
1	3.6	25	2.52	0.25	70	10.08
2	4.3	–	3.01	0.30	70	10.03
3	5.8	–	4.04	0.40	69,7	10.1
4	7.1	–	4.9	0.48	69,0	10.2
5	8.5	–	5.82	0.58	68.5	10.03
6	14.2	–	9.51	0.95	67,0	10.01



**Şəkil 1.** Müxtəlif ilkin qatılıqlı (mq/l) üzvi maddələrin n-bentonit üzərində adsorbsiyasının zamandan asılılığı. 1 – 3,6; 2 – 4, 3; 3 – 5,8; 4 – 7,1; 5 – 8,5; 6 – 14,2.

Qeyri-ionogen maddələrin adsorbsiyası isə çox ehtimal ki, Van-der-Vaals qüvvələrinin nəticəsi olaraq həyata keçir və Lengmyur izoterması ilə ifadə olunur [6]. Lengmyur izotermasına görə adsorbsiya olunmuş maddənin miqdarı

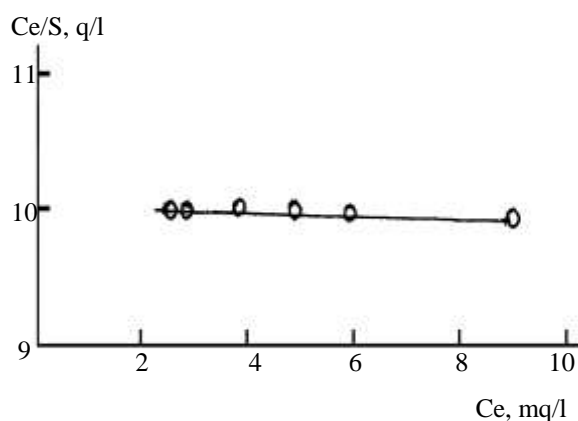
$$S = \frac{S_{\infty} K C_e}{1 + K \cdot C_p} \quad (2)$$

ifadəsi ilə təyin olunur.

Burada  $S_{\infty}$  - adsorbentın bütün səthinin həll olmuş maddənin molekulları ilə tam örtülməsi şəraitindəki maksimal adsorbsiyası,  $K$  - adsorbsiya sabitidir və  $K = K_0 \exp(-E/RT)$  tənliyi ilə hesablanır. (2) tənliyinin hər tərəfini  $S$ -ə bölməklə Lengmyur tənliyini aşağıdakı şəkllə salmaq olar:

$$C_e / S = \frac{1}{C_{\infty} K} + \frac{C_e}{S_{\infty}} \quad (2a)$$

Məlumdur ki, [6] qeyri-ionogen maddələrin adsorbsiyası zamanı  $C_e/S$  və tarazlıq halındakı qatılıq  $C_e$  arasında xətti asılılıq müşahidə olunur və bu asılılıqdan (2a) tənliyindən görüldüyü kimi adsorbsiya sabiti  $K$  və  $S_{\infty}$  -ı hesablamaq olar. n-bentonit üzərində baş verən adsorbsiya prosesinin Lengmyur izotermasına tabe olub – olmamasını yoxlamaq üçün cədvəl 1-də göstərilən məlumatlar əsasında  $C_e/S-C_e$  arasında asılılıq qurulmuşdur. Bu asılılıq şəkil 2-də göstərilmişdir. Görüldüyü kimi bu asılılıq xətti deyil və bizim tədqiqatlar apardığımız şəraitdə adsorbsiya prosesi Lengmyur izoterması ilə ifadə olunmur.



Şək.2.  $C_e/S$  parametrinin üzvi maddələrin tarazlıq halındakı qatılığında asılılığı.

Məlum olduğu kimi, üzvi və ya qeyri-üzvi maddələrin su fazasından üzvi ekstragent fazasına keçməsinin əsas kəmiyyəti paylanma əmsalı  $P_0$ -dır ki, o da Nernst tənliyi ilə ifadə olunur [7]:

$$\frac{C_{A_0}}{C_{A_w}} = P_0 \quad (3)$$

burada  $P_0$  – paylama sabiti,  $C_{A_0}$  və  $C_{A_w}$  A maddəsinin üzvi və su fazalarındakı

qatılıqlarıdır, M/l. Ekstraksiya dərəcəsi  $R$ , ekstraksiya olunan üzvi fazadakı  $A_0$  maddəsinin miqdarının həmin maddənin ilkin miqdarı  $N$ -ə olan nisbətidir və aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$K = A_0 / N = \frac{C_{A_0} \cdot V_0}{C_{A_0} V_0 + C_{A_w} V_w} \quad (4)$$

burada  $V_0$  və  $V_w$  üzvi və su fazalarının həcmi, l.

Bəzi çevrilmələr apardıqdan sonra (4) ifadəsini aşağıdakı şəkllə salmaq olar:

$$\frac{C_{A_0} \cdot V_0 + C_{A_w} V_w}{C_{A_0} V_0} = 1 + \frac{C_{A_w} V_w}{C_{A_0} V_0} = 1 + \frac{r}{P_0} = \frac{1}{R} \quad (5)$$

burada  $r = V_w/V_0$ .

(5) tənliyindən ekstraksiya dərəcəsi üçün

$$R = \frac{P_0}{P_0 + r} \quad \text{və ya}$$

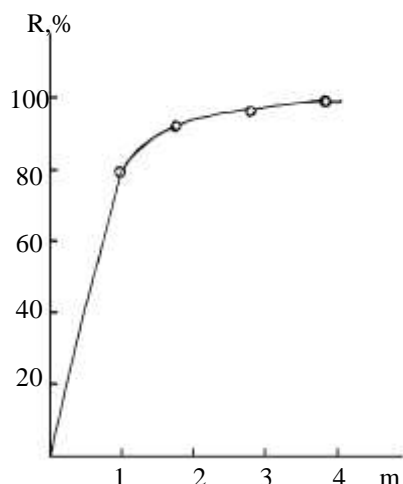
$$R, \% = \frac{P_0}{P_0 + r} \cdot 100 \quad (6)$$

alırıq.

Digər tərəfdən məlumdur ki, bir dəfə böyük miqdarda üzvi həlledici vasitəsilə ekstraksiya etməkdənsə, ekstragentin, kiçik miqdarı ilə bir neçə dəfə ekstraksiya prosesini aparmaq daha məsləhətdir [7]. Ona görə də izopropil efirinin köməyi ilə istifadə olunan sudan üzvi maddələrin necə ardıcıl ekstraksiya prosesinin köməyi ilə maksimum təmizlənməsini tədqiq etmək üçün təcrübələr aparılmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, əvvəlcədən aparılan təcrübələr nəticəsində  $P_0$ -in 20-yə bərabər olduğu aşkar edilmiş və  $r_w/r_0$  yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi 5-ə bərabər götürülmüşdür. Tədqiqatların nəticələri şək. 3-də verilmişdir. Göründüyü kimi birinci dəfə sudan üzvi maddələrin 78, ikinci və üçüncü dəfə isə ~96%-i çıxarmaq mümkün olmuşdur. Şəkil 3-ün

nəticələrindən göründüyü kimi ardıcıl ekstraksiya proseslərinin sayını artırmaqla su fazasından üzvi maddələrin ~99%-ni çıxarmaq mümkündür.

Qeyd etdiyimiz kimi bizim istifadə etdiyimiz tullantı sularının tərkibində neytral üzvi molekullarla yanaşı, zəif turşu xassəsinə malik asetat turşusu da vardır. Ona görə də ekstraksiya prosesinin su fazasının pH-dan asılılığı maraqlıdır. Şək. 4-də ekstraksiya dərəcəsinin məhlulun pH-dan asılılığı göstərilmişdir. Göründüyü kimi ekstraksiya dərəcəsinin pH-dan asılılığı mürəkkəb formaya malik olub, onun müəyyən qiymətlərində öz maksimum qiymətini alır.

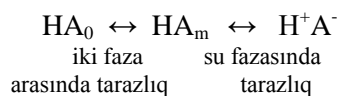


**Şəkil 3.** Su fazasından üzvi maddələrin ekstraksiya dərəcəsinin (R) ekstraksiya prosesinin sayından (m) asılılığı.  $P_0=20$ ,  $r=5$ .

Kifayət qədər geniş pH intervalında (pH=5-9) su fazasında mövcud olan üzvi reagentlərin əsas hissəsini (94-96%) oradan çıxarmaq mümkündür. R-pH asılılığının

ekstremumdan keçməsinin səbəbi, bizim mülahizələrimizə görə aşağıdakılardan ibarətdir:

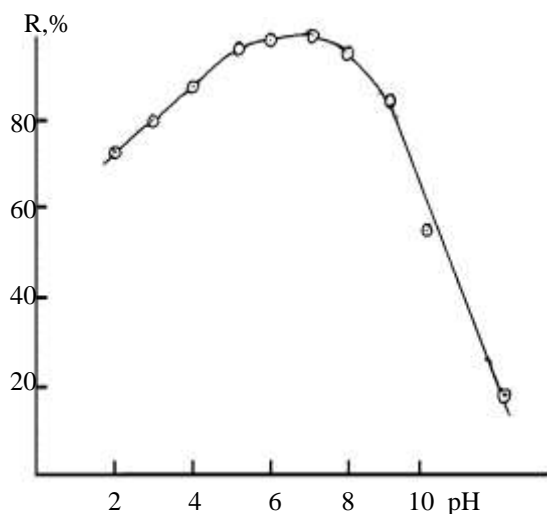
- 1) Məlumdur ki, zəif turşu məhlullarında aşağıda göstərilən tarazlıq mövcuddur:



pH-ın qiyməti aptdıqda verilmiş tarazlıq sağa tərəf istiqamətini dəyişir və ionlaşmamış turşunun məhluldakı miqdarı sürətlə azalır, başqa sözlə desək turşu pH-ın yüksək qiymətlərində demək olar ki, tam ionlaşır və ekstraksiya dərəcəsi xeyli aşağı düşür.

- 2) Bizim tədqiqatlarımızda su fazasının tərkibi mürəkkəb olduğundan pH-ın kiçik qiymətlərində üzvi molekllar arasında

hidrogen rabitəsinin güclənməsi ehtimal oluna bilər. Bu səbəbdən də güclü solvatlaşma prosesinin baş verməsi mümkündür ki, bu da ekstraksiya prosesinin müəyyən qədər zəifləməsinə səbəb ola bilər və son nəticədə ekstraksiya dərəcəsinin azalmasına gətirib çıxarar.



**Şəkil 4.** Su fazasından üzvi maddələrin ekstraksiya dərəcəsinin məhlulun pH-dan asılılığı.  $P_0=20$ ,  $r=5$ .

Beləliklə, aparılan tədqiqatların nəticələri deməyə əsas verir ki, istifadə olunan mürəkkəb tərkibli su məhlullarından üzvi maddələrin çıxarılmasının optimal üsulu onların ekstraksiya yolu ilə su fazasından çıxarılmasıdır. Belə ki,

sorbsiya üsulu ilə üzvi maddələrin max.70%-i, ekstraksiya üsulu ilə isə pH-in neytral qiymətlərində 96-98%-ni izopropil efirinin köməyi ilə su fazasından kənarlaşdırmaq mümkündür.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. М.: Химия. 1982. 168 с.
2. Кагановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Роса И.П. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия. 1990. 254 с.
3. Тарасевич Ю.И. Химия и технология красильных материалов. М.: Химия. 1977. 263 с.
4. Karcher S., Kormuller A., Jckel M. Deyes and Pigments. 2001. V. 51. No 2-3. P. 111.
5. Хохлова Т.Д. //Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2006. Т. 47. №5. С. 335.
6. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия. 1984. 352 с.
7. Коренман И.М. Экстракция органических веществ. Горький. 1973. 158 с.

#### **СРАВНИТЕЛЬНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДАМИ СОРБЦИИ И ЭКСТРАКЦИИ**

**Фариборз А.Зороуфи, Г.З.Сулейманов, Г.М.Тагирли, А.А.Гасанов, А.М.Алиев**

*Статья посвящена сравнительному исследованию кинетических закономерностей очистки водных источников от некоторых гидрофобных органических соединений методами сорбции и экстракции, образующихся при нанесении защитных покрытий в автомобильной промышленности электрохимическим способом. Установлено, что из водной фазы методом сорбции можно удалить 68-70%, а методом экстракции 96-99% органических компонентов.*

#### **COMPARATIVE KINETIC RESEARCH INTO REMOVAL OF ORGANIC SUBSTANCES FROM WATER SOURCES BY SORPTION AND EXTRACTION METHODS IN THE FORMATION PROCESS OF SOME ANTICORROSION COVERINGS**

**Fariborz A.Zoroufi, G.Z.Suleymanov, H.M.Tahirli, A.A.Gasanov, A.M.Aliyev**

*The paper is devoted to comparative analysis of kinetic regularities of treatment processes of some hydrophobic organic components in water resources by sorption and extraction methods during laying of protective coverings by electrochemical method in motor industry. It has been found out that by sorption method it is possible to remove 68-70% organic components but by extraction method 96-99%.*