

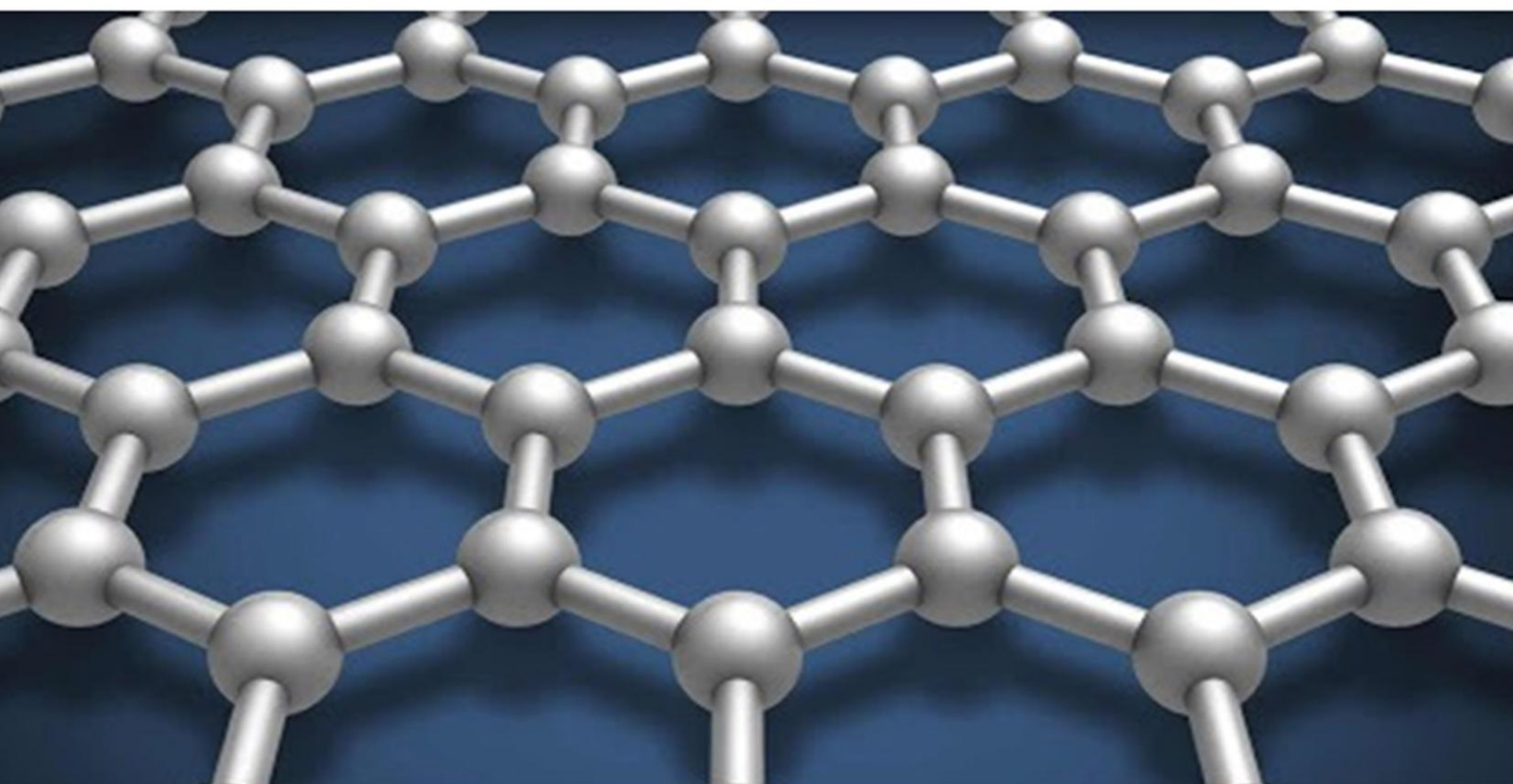
ISSN 2091-5527

№ 3/2026

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

УДК 544.726:546.56

РАВНОВЕСНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ МЕДИ(II) ГРАНУЛИРОВАННЫМ АМИДОКСИМНЫМ ИОНИТОМ

Азизова Холида Мумин кизи¹, Каттаев Нуриддин Тураевич², Акбаров Хамдам Икрамович²

¹докторант Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека, доцент
Алмалыкского государственного технического института

²д.х.н., профессор Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека

Аннотация. Исследованы равновесие и кинетика сорбции Cu(II) гранулированным амидоксимным ионитом АН–ГТТ–ГА. При 293–303 К и $C_0 = 0,30$ моль/л ёмкость увеличилась с 6,0 до 11,5 мг-экв/г. На начальном участке 0–59 мин уравнение Эловича и степенная модель дали $R^2 = 0,973$ и $0,974$; после этого интервала ход кинетической кривой меняется. Температурная оценка при фиксированной загрузке составила 40–43 кДж/моль.

Ключевые слова: амидоксимный ионит, медь(II), равновесие сорбции, кинетика, температурная зависимость.

Введение. Для оценки гранулированных ионитов сопоставляют равновесную ёмкость, температурный эффект и скорость поглощения ионов металлов. Амидоксимный ионит АН–ГТТ–ГА исследован ранее [1]. В настоящей работе его изотермы Cu(II) и кинетическую кривую анализировали количественно; отдельно проверяли, как выводы зависят от выбранного интервала времени и модели.

Материалы и методы. Гранулированный ионит АН–ГТТ–ГА в ОН-форме контактировал с растворами CuSO_4 при отношении объёма к массе 200 мл/г и перемешивании 400 об/мин. Изотермы изучены при 293, 298 и 303 К, кинетика – при 298 К; концентрацию Cu определяли спектрофотометрически при 810 нм [2].

Ёмкость q (мг-экв/г) определяли по материальному балансу:

$$q = \frac{2(C_0 - C_e)V \cdot 1000}{m}$$

Здесь C_0 и C_e – концентрации Cu (моль/л), V – объём (л), m – масса (г); множитель 2 учитывает заряд Cu(II). Шесть точек каждой изотермы [2] описывали моделями Фрейндлиха и Ленгмюра:

$$q = K_F C_e^\alpha ; \quad q = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Для 34 кинетических точек сравнили интервалы 0–99 и 0–59 мин; внутри раннего интервала рассмотрели 0–12, 12–41 и 41–59 мин. Для локальных подгонок принимали $\tau = t - t_0$ и $\Delta q = q_t - q_0$. Модели ПФП и ПВП записывали в виде:

$$\begin{aligned} \text{ПФП: } q_t &= q_e [1 - e^{-k_1 t}]; \\ \text{ПВП: } q_t &= \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \end{aligned}$$

Дополнительно использовали уравнения Эловича и Аврами:

$$\text{Элович: } q_t = \frac{\ln(1 + \alpha \beta t)}{\beta} ; \quad \text{Аврами:}$$

$$q_t = q_\infty \{1 - \exp[-(k_A t)^n]\}$$

Проверяли также степенную зависимость, модель Вебера–Морриса [3–6] и локальную линейную зависимость для 12–41 мин:

$$q_t = at^\nu ; \quad q_t = k_{id} \sqrt{t} + c ; \quad \Delta q = \nu t$$

Параметры подгоняли на исходной шкале ёмкости. Сопоставляли R^2 , среднеквадратичную ошибку и поправленный информационный критерий:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\text{RSS}}{N}};$$

$$\text{AIC}_c = N \ln\left(\frac{\text{RSS}}{N}\right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{N-p-1}$$

RSS – сумма квадратов остатков, N – число точек, p – число параметров; ΔAIC_c сопоставляли только внутри одного интервала. Для $q(t)$ перебирали три прямые при не менее шести точках в каждой; две выбранные границы учитывал критерий:

$$\text{BIC} = N \ln\left(\frac{\text{RSS}}{N}\right) + p \ln N$$

Температурный эффект оценивали также при фиксированной загрузке $q = 4,0$ мг-экв/г. На каждой изотерме C_e интерполировали между соседними точками; наклон $\ln(C_e/1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1})$ от $1/T$ умножали на газовую постоянную. Оценку проверяли при линейной интерполяции C_e .

Результаты и обсуждение. Повышение температуры сопровождалось увеличением ёмкости при одинаковой исходной концентрации CuSO_4 . При $C_0 = 0,30$ моль/л она составила 6,0; 9,4 и 11,5 мг-экв/г при 293, 298 и 303 К соответственно. При $C_0 = 0,05$ моль/л изменение было меньше: 2,96; 3,40 и 3,44 мг-экв/г. Следовательно, температурный эффект зависит от выбранной области концентраций.

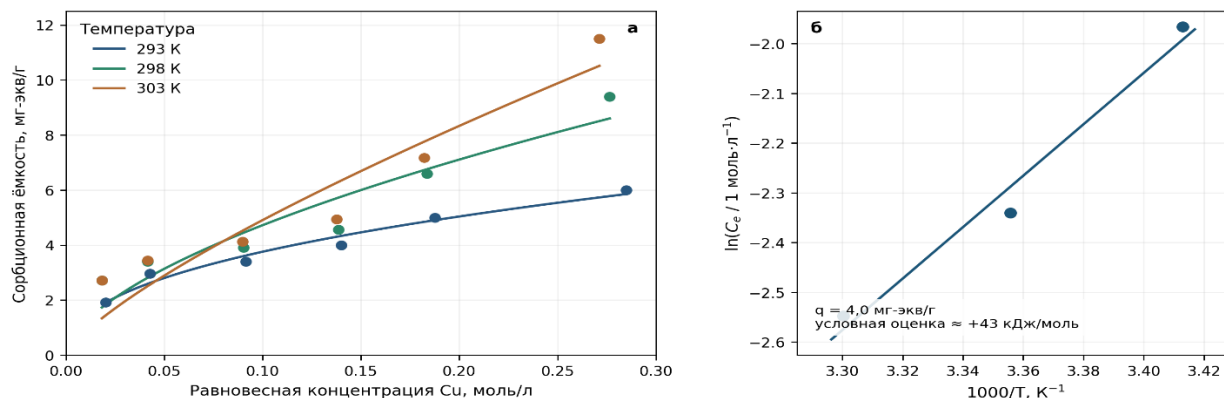


Рис. 1. Экспериментальные изотермы и кривые Фрейндлиха при 293–303 К (а); зависимость при фиксированной загрузке 4,0 мг-экв/г (б). Точки – данные [2], линии – расчёт.

Нелинейная подгонка шести точек каждой изотермы дала для модели Фрейндлиха $R^2 = 0,971$; 0,882 и 0,886 при 293, 298 и 303 К; для модели Ленгмюра – 0,898; 0,797 и 0,857. Различие указывает на лучшее численное описание моделью Фрейндлиха в исследованном диапазоне. При этом уверенное насыщение на кривых не установлено, поэтому параметры предельной ёмкости Ленгмюра не следует отождествлять с измеренным максимумом ионита.

Для сопоставления температур при одинаковом количестве поглощённой меди выбрана загрузка 4,0 мг-экв/г. Интерполированные C_e при 293, 298 и 303 К

составили 0,140; 0,096 и 0,078 моль/л. Наклон зависимости на рис. 1б даёт +43 кДж/моль, а при линейной интерполяции C_e – +40 кДж/моль. Это условная температурная оценка при заданной загрузке, не стандартная энтальпия сорбции [7].

Анализ кинетической кривой. За 2 мин ёмкость достигает 0,314 мг-экв/г, за 20 мин – 0,948 мг-экв/г, к 59-й минуте – 1,262 мг-экв/г. Далее наблюдается скачок до 1,757 мг-экв/г за 59–65 мин. Плато не образуется: после 2,902 мг-экв/г на 99-й минуте получено 2,460 мг-экв/г на 103-й. Сопоставлены подгонки интервалов 0–99 и 0–59 мин; все измеренные точки показаны на рис. 2.

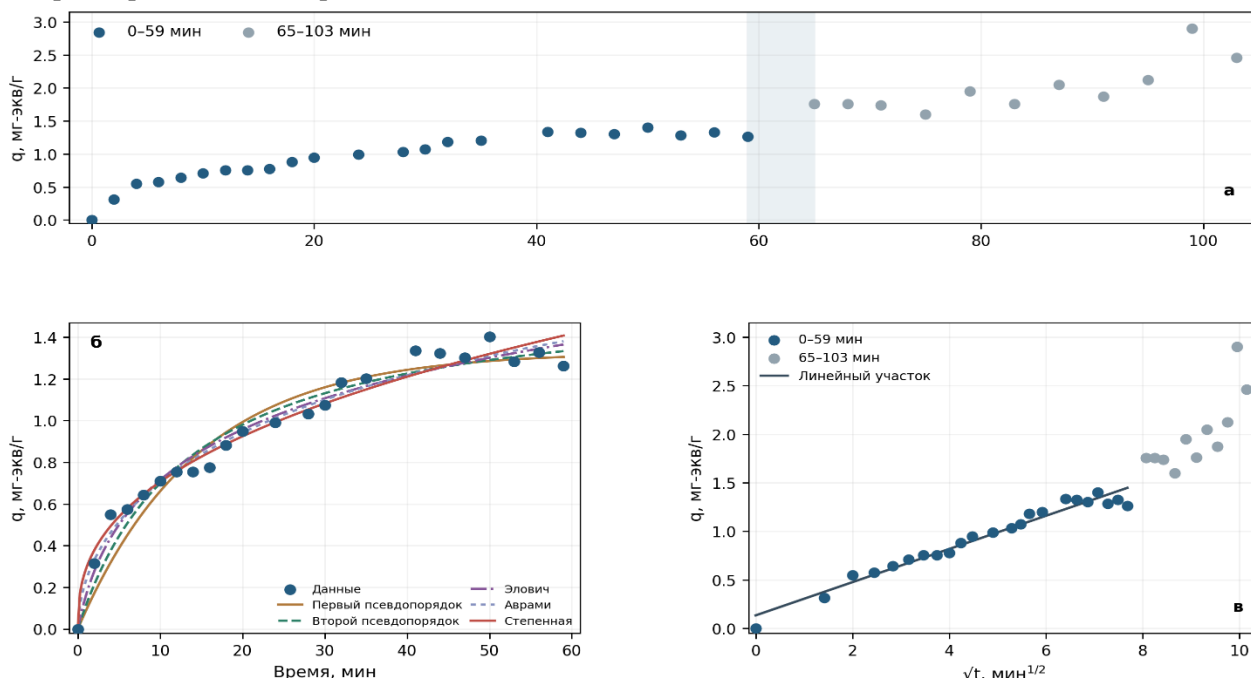


Рис. 2. Полный кинетический ряд Cu(II) при 298 К (а); сравнение моделей на участке 0–59 мин (б); диагностическая зависимость от $\sqrt{t}$ (в). Точки – данные [2], линии – расчёт.

На участке 0–59 мин ПВП улучшает описание относительно ПФП ($R^2 = 0,960$ против 0,942), но уравнение Эловича (0,973), степенная функция (0,974) и модель Аврами (0,977) согласуются с точками лучше (табл. 1). У степенной модели наименьший AICс; различие

с Аврами составляет только 0,25, с Эловичем – 1,35. Эти три зависимости статистически трудно разделить на имеющемся участке. У ПФП сильнее связаны соседние остатки: лаговая корреляция остатков равна 0,68 против 0,39 для степенной модели.

При включении данных до 99-й минуты качество ПФП и ПВП снижается до $R^2 = 0,841$ и $0,858$; даже лучшая степенная аппроксимация даёт $R^2 = 0,907$. Модель Аврами на этом интервале оценивает q_∞ величиной свыше 10^3 мг-экв/г и k_A близким к нулю: их отдельные

значения не идентифицируются. При продлении начального участка от 59 до 65 мин оценка q_∞ возрастает с 2,11 до примерно 295 мг-экв/г. Следовательно, q_∞ модели Аврами здесь не имеет физического смысла.

Таблица 1. Нелинейная подгонка кинетических данных при 298 К

Модель	Параметры 0–59 мин	R^2 0–59	RMSE 0–59	$\Delta AICc$ 0–59	R^2 0–99
ПФП	$q_e = 1,328; k_1 = 0,06879$	0,942	0,087	18,64	0,841
ПВП	$q_e = 1,636; k_2 = 0,04564$	0,960	0,072	9,87	0,858
Элович	$\alpha = 0,199; \beta = 2,499$	0,973	0,060	1,35	0,875
Аврами	$q_\infty = 2,113; k_A = 0,01886; n_A = 0,541$	0,977	0,055	0,25	0,907
Степенная	$a = 0,288; \nu = 0,389$	0,974	0,058	0,00	0,907
Вебер–Моррис	$k_{id} = 0,171; c = 0,133$	0,962	0,071	9,09	0,904

Примечание. RMSE – мг-экв/г. В таблице приведены параметры и $\Delta AICc$ для 0–59 мин; для 0–99 мин указан только R^2 . Значения R^2 на разных интервалах рассчитываются относительно различающихся наборов точек. Параметры q_e и q_∞ не означают экспериментально установленную предельную ёмкость.

В координатах Вебера–Морриса начальный ряд даёт $R^2 = 0,962$, $k_{id} = 0,171$ мг-экв/(г·мин^{1/2}) и $c = 0,133$ мг-экв/г (рис. 2в). При исключении начальной точки $t = 0$ интерцепт изменяется до 0,183 мг-экв/г. Точки после 65 мин не продолжают первоначальную прямую: одиночная стадия, описываемая соотношением $q \propto \sqrt{t}$, не охватывает весь эксперимент. Положительный интерцепт и различие кинетических участков сами по себе не разделяют плёночную и внутригранульную диффузию. Для такой проверки требуются серии с несколькими размерами гранул и скоростями перемешивания [5].

На всём ряду отдельные приращения q отрицательны, хотя простые необратимые кинетические модели предсказывают монотонный рост. Причину немонотонности без

повторных опытов определить нельзя. Таким образом, показатели подгонки характеризуют форму кривой и выбранный отрезок, но не доказывают химическую природу лимитирующей стадии [4].

Заключение. В изученном диапазоне повышение температуры от 293 до 303 К сопровождается ростом поглощения Cu(II) ионитом АН–ГТТ–ГА, причём величина эффекта зависит от концентрации раствора. Уравнение Фрейндлиха лучше описывает исследованные изотермы, но насыщение в опытах не показано. Расчёт при фиксированной загрузке $q = 4,0$ мг-экв/г даёт положительный температурный эффект 40–43 кДж/моль – условную оценку для данного состава раствора и выбранной загрузки. На начальном участке кинетики модели Эловича, Аврами и степенная функция дают близкое качество ($R^2 = 0,973–0,977$; $\Delta AICc \leq 1,35$) и превосходят обе модели псевдопорядков. За пределами 59 мин поведение меняется, а устойчивого плато нет. Зависимость от $\sqrt{t}$ не устанавливает единственной диффузионной стадии, а подогнанные q_e и q_∞ нельзя считать экспериментальной предельной ёмкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азизова Х.М., Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Исследование взаимодействия ионов меди с новым комплексообразующим анионом // Universum: химия и биология. 2021. № 12(90). С. 80–84. DOI: 10.32743/UniChem.2021.90.12.12708.
2. Азизова Х.М. Синтез и физико-химические свойства нового гранулированного сорбента на основе акрилонитрила: дисс. на соискание степени доктора философии (PhD) по химическим наукам. Ташкент, 2022.
3. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // Process Biochemistry. 1999. Vol. 34, No. 5. P. 451–465. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
4. Simonin J.-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics // Chemical Engineering Journal. 2016. Vol. 300. P. 254–263. DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.079.
5. Weber W.J. Jr., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution // Journal of the Sanitary Engineering Division. 1963. Vol. 89, No. 2. P. 31–59. DOI: 10.1061/JSEDAI.0000430.
6. Wu F.-C., Tseng R.-L., Juang R.-S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems // Chemical Engineering Journal. 2009. Vol. 150, No. 2–3. P. 366–373. DOI: 10.1016/j.cej.2009.01.014.
7. Liu Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? // Journal of Chemical & Engineering Data. 2009. Vol. 54, No. 7. P. 1981–1985. DOI: 10.1021/jc800661q.

ОКТАБРЬ

№ 3(108)

2026

С О Д Е Р Ж А Н И Е

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокмпозитов

Негматов С.С., Юлдашев Н.Б., Негматова К.С., Раупова Д.Н., Исмаилов Р.И., Мусабеков Д.Х., Рахимов Х.Ю. Экспериментальное исследование процесса обезвреживания отработанного масла с применением деэмульгатора «КХД-М-1».....	3
Абед Н.С., Негматов С.С., Бухаров С.Н., Сергиенко В.П., Туляганова В.С., Сохобиддинова Ф.Ж., Эшкobilов О.Х., Джабаров Б.Т., Шамсиева С.С. Научно-технологические принципы создания и применения антиэлектростатических полимерных композитов и покрытий	6
Kucharov A.A., Yusupov F.M., Qurbonov A.R., Xalilov S.U., Toshboboyeva R.A. Sirt faol moddalarning ko'mirni boyitishdagi kolloid-kimyoviy mexanizmlari	11
Sayimova D.Q., Amonov M.R., Ramazonova Z.Y. Sorbentning sorbsion xossasiga kislotalik muhiti va sirt g'ovaklik o'lchamlarini ta'siri	16
Азизова Х.М., Каттаев Н.Т., Акбаров Х.И. Равновесные и кинетические характеристики сорбции меди(II) гранулированным амидоксимным ионитом	19
Umarova S.R., Ibragimova K.S., Xusenov A.Sh., Kiyamova M.I., Raxmanberdiev G. Monokarboksilinulinning sintezi va fizik-kimyoviy xossalari o'rganish	22
Berdiqulov B.Sh., Ixtiyarova G.A., Safarov A.R. Kaolin va Apis mellifera xitozan asosidagi kompozit biosorbentni sintez qilish va dastlabki tavsiflash	26
Abdurazakov S.E., Maksumova O.S., Fozilova U.J. Metakril kislotasi asosida antipiren sintezi	30
Негматов С.С., Юлдашев Н.Б., Негматова К.С., Раупова Д.Н., Мусабеков Д.Х., Рахимов Х.Ю., Исмаилов Р.И. Методики определения физико-химических свойств отработанного масла после обработки композиционным деэмульгатором.....	33

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

Негматов С.С. Теоретические основы контактного взаимодействия антифрикционных композиционных полимерных материалов машиностроительного назначения с хлопком-сырцом	36
Тухтаев Ф.С., Мусоева Д.Н., Мардонова М.З., Махмудова М.М., Негматов С.С. Исследование физико-механических свойств полимер-полимерных композиционных материалов, наполненных минеральными ингредиентами	41
Каримов Ш.А., Алимбабаева З.Л. Темир кукуни асосли юкори ғовакли материал олиш ва унинг хossalari	44
Yusupova S.Yu., Kamalova D.I. Polipropilen grafit kompozitlarining tuzilishi va mexanik xossalari grafit miqdorining ta'siri	46
Djabarov B.T. Elektrotexnika sanoati uchun polimer kompozit materiallarning elektrofizik xususiyatlari va ularni boshqarish usullari tadqiqoti	49
Кабулова Л.Б., Оразимбетова Г.Ж. Влияние глинистого сланца на физико-механические свойства и пуццолановую активность композиционного портландцемента	51
Тилабов Б.К. Анализ состава, свойств и структуры сталей, чугунов и сплавов и их термическая обработка	53
Axmedova M.F., Ubaydullayeva D.H. Ko'p davrli cho'zilish deformatsiyasini baholash metodikasini takomillashtirish	57
Arabov J.S., Matismailov S.L., Urmanov N.T., Islomova M.S., Ergashova J.J. Qutblangan elektr maydonida sintetik tolalarni emulsiyalashning fizik asoslarini tadqiq etish	59
Karimov K.A., Shaxobutdinov R.E., Karimova A.R., Xo'jamov A. Zoldir prokatlash valogi rebordalariga 35V9X3CF markali kukunli sim qoplama qoplash orqali ish unumdorligini oshirish istiqbollari	63
Абдурахимова М.И., Тухташева М.Н., Сапаров Б.Ж., Рахимов М.Ю. Оптимизация технологических параметров и исследование механических свойств композиционного покрытия ADC12/SiC для поверхностей корпуса редуктора	66