



Адуунчулууны идэвхжүүлсэн нүүрсний төмөр(III), кобальт(II)
шингээх идэвхийн судалгаа

Александр Ариунаа^{1*}, Бямба-Очир Нарандалай², Жанчиг Нарангэрэл¹, Оюунчимэг Насантогтох¹
Энхтөр Мөнхбат¹, Эрдэнэбилэг Пунцагдаш¹

¹Багажит шинжилгээний лаборатори, Хими, Химийн Технологийн Хүрээлэн, Шинжлэх Ухааны Академи,
Улаанбаатар 13330, Монгол улс

²Органик бус химийн лаборатори, Хими, Химийн Технологийн Хүрээлэн, Шинжлэх Ухааны Академи,
Улаанбаатар 13330, Монгол улс

*E-mail: ariunaaa@mas.ac.mn

ORCID: [0000-0002-6049-8002](https://orcid.org/0000-0002-6049-8002)

Хүлээн авсан: 17.10.2023

Хяналтад: 02.11.2023

Хэвлэлтэд авсан: 26.12.2023

Хураангуй: Адуунчулууны ордын нүүрсийг 600°C-ийн температурт пиролизын аргаар урьдчилан боловсруулж, гарган авсан хагас коксыг 800°C-ийн температурт, 2 мл/мин усны уурын урсгалд 120, 240 минуугын хугацаатайгаар идэвхжүүлэн идэвхжүүлсэн нүүрс гарган авсан. Идэвхжүүлсэн нүүрсний жингийн алдагдал хамгийн их нь 64.7 %, шингээх чадвар харьцангуй өндөр буюу иод болон метилен хөх шингээлт 615 мг/г ба 762 мг/г, гадаргуугийн талбай 894 м²/г тус тус байв. Идэвхжүүлсэн нүүрсний Fe³⁺, Co²⁺ ион шингээх идэвхийг усан уусмалын орчин, металлын ионы анхны концентрац, шингээлтийн хугацаа, температураас хамааруулан судалсан. Fe³⁺ ионыг шингээх идэвхжүүлсэн нүүрсний шингээлтийн зэрэг нь 93.2-93.7%, харин Co²⁺ ионы хувьд 95.1-95.2% өндөр байв. Шингээлтийн изотермийн болон термодинамикийн судалгаагаар уг идэвхжүүлсэн нүүрс (А-3 ба А-7) нь олон төрлийн сүвэрхэг (микро-, мезо-) бүтэцтэй бөгөөд шингээлтийн процессоор шингээгчийн гадаргуу дээр металлын ионууд олон давхарга үүсгэн бүрхэж, өөрөө аяндаа явагдах физикийн шингээлт болохыг тодорхойлов.

Түлхүүр үг: усны уурын идэвхжүүлэлт, шингээлтийн багтаамж, гадаргуугийн талбай, шингээлт, төмрийн ион, кобальт ион

ОРШИЛ

Хүрээлэн буй орчны бохирдлын асуудал ялангуяа Улаанбаатар хотын агаарын бохирдол болон ундны усны эрүүл ахуйн асуудал нь сүүлийн жилүүдэд чухлаар тавигдах боллоо. Мөн сүүлийн жилүүдэд уул уурхайн олборлолт, боловсруулалт ихээр хийж байгаа бөгөөд түүнээс шалтгаалан гүний ус болон хөрсний ус бохирдсоноос хүн, амьтны бие физиологи эрүүл мэндэд сөргөөр нөлөөлж байна. Үйлдвэрлэлийн газраас гарч буй хаягдал ус ба бохирдсон агаар зэргийг цэвэрлэх зориулалттай идэвхжүүлсэн нүүрсийг гарган авахын тулд нөөц ихтэй, хямд нүүрсийг гүн боловсруулалтад оруулах шаардлага гарч байна. Хаягдал биомасс, самрын яс болон хүлэр зэрэг эдгээр түүхий эдээс гарган авсан идэвхжүүлсэн нүүрс нь шинж чанарын хувьд хөвсгөр, хөнгөн, нягт багатай байдаг нь шингээлтийн процесст олон удаа ашиглахад амархан бутарч, шинж чанараа алддаг, хэврэг тул байгалийн нүүрснээс гарган авах нь шингээлтийн явцад шинж чанараа алдахгүй, бат бэх, нягт сайтай байдаг [1]. Идэвхжүүлсэн нүүрсний шингээх шинж чанарын чиглэлээр багагүй ажил хийгдэж, нэлээн судалгааны үр дүнгүүд гарсан байна. Эдгээр судалгааны гол дүнгээс дор товчлон орууллаа. Б.Пүрэвсүрэн болон

бусад судлаачид Органик түүхий эдээс шүүгч, шингээгч материал гарган авах технологи нэртэй сэдэвт ажлын хүрээнд исэлдсэн нүүрснээс 465.3 мг/г иод, 112 мг/г метилен хөх шингээх чадвартай сорбент гарган авсан байна [2]. Ж.Нарангэрэл Английн Ньюкастлын их сургуулийн, Нүүрстөрөгчийн судалгааны лабораторид Нарийнсухайт, Шарын голын нүүрсийг CO₂-оор идэвхжүүлэн, гарган авсан шингээгчийг химийн модификацид оруулан исэлдүүлсэн. Исэлдсэн нүүрсний хүнд металлын (Cd²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺) ион шингээх идэвх нь гадаргуугийн хүчилтөрөгчит бүлгээс шууд хамаарч байгааг тогтоов [3]. Б.Нарандалай болон бусад судлаачдын хамтарсан судалгаагаар Монгол орны хагас антрацитийг нүүрстөрөгчийн хийн урсгалын оролцоотойгоор шүлт (NaOH)-ээр шууд идэвхжүүлэн нүх сүвэршил өндөртэй идэвхжүүлсэн нүүрс гарган авсан бөгөөд түүний хувийн гадаргуугийн талбай (БЭТ) 816-2063 м²/г ба нийт сүвний хэмжээ 0.55-1.61 см³/г байв. Гадаргуугийн талбай өндөртэй, нүх сүвний оновчтой хуваарилалттай, гадаргуугийн гидрофоб болон бат бөх шинж чанартай антрацитаас бэлтгэсэн идэвхжүүлсэн нүүрсийг хаягдал усыг цэвэрлэх шингээгч болгон ашиглаж болно гэжээ [4].

X.Zhang нар *Xanthoceras sorbifolia* биомассаас гаргаж авсан идэвхжүүлсэн нүүрсний төмөр(III), кобальт(II), никель(II)-ийн шингээлтийн механизм, кинетик ба нөлөөлөгч параметрууд хэмээх өгүүлэлдээ шингээлтийн багтаамж Fe^{3+} 241.13 мг/г, Co^{2+} 126.05 мг/г, Ni^{2+} 187.96 мг/г хамгийн их байгааг тогтоожээ [5]. Erhan Demirbas самрын хальснаас бэлтгэсэн идэвхжүүлсэн нүүрсний усан уусмалын кобальт(II) ионуудын шингээлт энэхүү өгүүлэлдээ металлын ионы анхны концентрац (13.30-45.55 мг/л), хутгах хурд (50-200 эрг/мин), рН (2-8), температур (293-323 К), ширхэглэлийн хэмжээ (0.80-1.60 мм) зэрэг параметрууд ашиглан шингээх туршилтыг хийсэн. Co^{2+} шингээлтийн кинетик нь хоёрдугаар эрэмбийн тэгшитгэлийн дагуу явагдсан бөгөөд энэ нь усан уусмалын рН-ын утгаас хамаарч ялгарах хурд нэмэгдсэн [6]. Химийн модификацид оруулаагүй идэвхжүүлсэн нүүрсийг металлын ион шингээх чадвар бүхий их хэмжээний дотоод гадаргуутай, сүвэрхэг бүтэцтэй нүүрстөрөгчин материал гарган авах, уг материалын тусламжтайгаар усан уусмал дахь металлын ионыг бууруулах арга аргачлалыг лабораторийн нөхцөлд боловсруулан, шингээлтийн процессыг багажит шинжилгээ, термодинамик ба изотермийн судалгааг хийсэн нь энэхүү ажлын шинэлэг тал болно. Энэхүү судалгааны ажлын зорилго нь хүрэн нүүрсийг усны уураар идэвхжүүлэн, шингээлтийн өндөр идэвхтэй шингээгч материал гарган авч, тэдгээрийн физик, химийн шинж чанарыг тогтоох болно. Манай орны зарим судлаачдын өмнө хийгдэж байсан судалгаануудад үндэслэн Fe^{3+} , Co^{2+} металлын ионуудыг шингээгдэгчээр сонгон авч судалгаанд ашигласан. Өмнө хийгдэж байсан зарим судлаачдын судалгаанаас, жишээлбэл, А.Ичинноров нарын судлаачдын судалгаагаар Монгол орны Дорноговь аймгийн 39 гүний худгийн усанд микроэлементүүдийн агуулгыг тодорхойлж байснаас Co^{2+} 1.31-0.07 мкг/л [7], 2014 онд хийгдэж байсан Байгаль нуурын сав газрын хүрээлэн буй орчны төлөв байдлын тайлан IV. Хүрээлэн буй орчин ба хүний ажиллагаанаас үүдсэн өөрчлөлтийн тайлан мэдээлэлд Сэлэнгэ мөрний голын усанд нийт төмрийн агуулга 23.5% илэрсэн [8] байдаг. Монгол улсын ундны усны стандарт (MNS 0900: 2018) ба Усны чанар. (MNS 6148:2010)-уудад Fe^{3+} -ийн хүлцэх агуулгыг 0.3 мг/л, харин Co^{2+} -ионыг нарийвчлан заагаагүй ч их хэмжээний бохирдол буюу хүлцэх агуулгаас хэтэрсэн тохиолдолд хүний эрүүл мэнд, байгаль орчинд сөрөг нөлөөтэй хүнд металл гэж үздэг. Иймд усны бохирдлыг бууруулахын тулд бидний өмнөх судалгаануудад шингээлтэд хэрэглэж байгаагүй Fe^{3+} ба Co^{2+} ионыг идэвхжүүлсэн нүүрс ашиглан сонгомлоор шингээн салгах үндсэн зорилт тавин ажиллав. Fe^{3+} , Co^{2+} ионыг шингээх идэвхийг усан уусмалын орчны рН,

металл ионы анхны концентрац, шингээлтийн хугацаа, температур зэрэг параметруудээс хамааруулан судалж, термодинамикийн функцуудыг тодорхойлж, шингээлтийн оновчтой нөхцөлийг тогтооно.

СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ

Судалгааны ажлын объект болгон идэвхжүүлсэн нүүрс гарган авах түүхий эдээр Адуунчулууны ордын нүүрсийг сонгон авсан.

Техникийн болон элементийн шинжилгээ: Нүүрсний техникийн шинжилгээ чийг, үнс, дэгдэмхий бодисын агуулгыг MNS GB/T T212:2015, илчлэгийг MNS ISO 1928:2009, элементийн найрлагыг (C, H, N) MNS ASTM D 5373:2009, хүхрийн хэмжээг MNS ASTM D 4239:2022 стандарт аргуудын дагуу тодорхойлсон.

Пиролизын туршилт: 3-1.5 мм ширхэглэлтэй, 300 г Адуунчулууны нүүрсийг зэвэрдэггүй ган босоо реакторт хийн, реактороо зуухан дотроо байрлуулна. Реакторыг 20°C/мин хурдтайгаар халаан, 600°C температурт, 120 минутын хугацаатайгаар пиролизын туршилтыг явуулна. Урвалын дараах шингэн, хатуу болон хийн бүтээгдэхүүний гарцыг жингийн аргаар тооцоолно.

Нүүрсийг идэвхжүүлэх судалгааны арга зүй: Адуунчулууны ордын хагас коксыг 1-3 мм болгон фракцлан ялгаж, 20 г хагас коксын дээж аван, кварцан босоо реакторт 100% усны ханасан уурын урсгалд (2 мл/мин), 800°C-ийн температурт, (халаах хурд 5°C/мин) 120, 240 минут хугацаатай идэвхжүүлсэн болно. Английн Ньюкастлын их сургуулийн, Нүүрстөрөгчийн судалгааны лабораторид боловсруулагдсан хүрэн болон чулуун нүүрсний хагас коксыг идэвхжүүлэх арга зүйг ашиглав [3,9].

Идэвхжүүлсэн нүүрсний шингээлтийн багтаамжийг тодорхойлох арга зүй: Иод шингээх багтаамжийг (MNS 6645:2016), метилен хөх шингээлтийг (ГОСТ 4453-74) стандарт аргуудын дагуу тодорхойлсон.

Идэвхжүүлсэн нүүрсний гадаргуун талбай, эзлэхүүнийг тооцох аргачлал: Энэхүү судалгаанд гадаргуун талбай нь метилен хөхийн тоо болон иодын тооноос хэрхэн хамаарч буйг илэрхийлсэн квадрат зэрэг бүхий доорх тэгшитгэлийг ашигласан болно [10].

$$S = 228 - 0.101 \times \text{MXT} + 0.3 \times \text{ИТ} + 0.000105 \times \text{MXT}^2 + 0.0002 \times \text{ИТ}^2 + 0.0009 \times \text{ИТ}, \text{ м}^2/\text{г} \quad (1)$$

Үүнд: MXT- метилен хөхийн тоо (мг/г), ИТ- иодын тоо (мг/г).

Усан орчин дахь Fe^{3+} -ийг тодорхойлох роданидын арга: Уг арга нь усан уусмал дахь бодисын концентрацыг тодорхойлох багажит шинжилгээний (фотоколориметр) арга юм. Төмрийн гурван

валенттай ион нь роданидын ионтой харилцан үйлчлэлцэж цусан улаан өнгийн комплекс нэгдэл үүсгэх бөгөөд төмрийн ионы концентрацаас хамааран янз бүрийн гэрлийн эрчимтэй өнгөт уусмалуудыг үүсгэдэг [11].



n - төмөр-роданидын комплекс нэгдэл дэх роданид ионы тоо (n нь 1-ээс 6 хүртэл байж болно).

Салангид давс, нийлмэл нэгдлүүдэд хамаарах уусмалын улаан өнгө нь тогтворгүй байдаг тул уусмалыг бэлтгэсний дараа шууд фотометрээр хэмжих шаардлагатай. Уусмалын өнгөний хамгийн их гэрэл шингээлтийн муж нь 400-450 нм байна.

Төмрийн давсны стандарт уусмал – химийн цэвэр 0.864 г төмөр-аммонийн давсыг усанд уусгаад, 5 мл хүхрийн хүчил (1.84 г/см^3) нэмж 1000 мл колбоны хэмжээс хүртэл нэрмэл ус хийж бэлтгэнэ. Стандарт уусмалыг ашиглан хэмжилтэд ашиглах Fe^{3+} -ионы жиших муруйг байгуулна.

50 мл эзлэхүүнтэй хэмжээст колбонд 0.05-0.5 мг төмрийн ион агуулсан шинжлэх уусмалаас 1 мл хийн 1 мл 1:1 HNO_3 хийж хүчиллэг орчин үүсгээд, 5 мл 10% роданид аммонийн уусмал нэмж, колбоны хэмжээс хүртэл нэрмэл ус нэмж сэгсрээд, 1 см зузаантай кюветэд уусмалыг хийн цэнхэр гэрлийн муж буюу 400-480 нм-ийн долгионы уртад хэмжилтийг 3, 3 удаа давтан хийнэ.

Усан орчин дахь Co^{2+} -ыг этилендиамины тусламжтай тодорхойлох спектрофотометрийн арга: Уг арга нь этилендиамин-кобальтын комплекс ($Co(en)_3^{2+}$) нэгдлийн гэрэл шингээлтийн хэмжилт дээр үндэслэнэ [11]. Гэрэл шингээлтийн муж нь 360 нм ба 425 нм байна. Этилендиамин-кобальтын комплекс ($Co(en)_3^{2+}$) нэгдэл нь $pH > 6$ үед агаарт маш хурдан исэлдэж шар-хүрэн өнгө үүсгэдэг.

Кобальтын давсны стандарт уусмал – химийн цэвэр 4.796 г агаарын хуурай кобальтын сульфатын ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) давсыг усанд уусгаад 1000 мл колбоны хэмжээс хүртэл нэрмэл ус хийж бэлтгэнэ. Уг уусмал нь 1 мл-т 1 мг Co^{2+} агуулна. Стандарт уусмалыг ашиглан хэмжилтэд ашиглах Co^{2+} -ионы жиших муруйг байгуулна.

50 мл колбонд шинжлэх уусмалаас 1 мл хийн 20 мл нэрмэл ус, 10 мл 2 М этилендиамины уусмал, 10 мл 50% $NaOH$ -ийн уусмал хийж, колбоны хэмжээс хүртэл нэрмэл усаар дүүргэн сэгсэрч хэмжилтийг 360 ба 425 нм долгионы уртад явуулна.

Шингээлтийн процессын термодинамикийн судалгаа: Шингээлтийн процесст шингээгдэгчийн молекулууд нь бусад шингэн фазаас илүүтэйгээр шингээгчийн гадаргуу дээр илүү тогтворждог. Энэ нь шингээгчийн нүх сүвэнд хуримтлагдах шингээгдэгчийн молекулуудын энергийн түвшин багасдагтай холбоотой. Шингээгдсэн фаз нь шингээгдэгч молекулуудын хувирсан фаз бөгөөд

фазуудын хил хязгаарын оновчтой байрлал тодорхойгүй байгаа хэдий ч термодинамикийн хувьд тодорхой үе шат гэж үздэг [12]. Термодинамик нь зөвхөн шингээлтийн тэнцвэрийн изотермийн үед хамаарна.

Шингээлтийн ерөнхий судалгаанд шингээлтийн кинетик, изотерм, термодинамик ордог. Термодинамикийн параметрууд болох стандарт Гиббсийн чөлөөт энергийн өөрчлөлт (ΔG°), стандарт энтальпийн өөрчлөлт (ΔH°), мөн стандарт энтропийн (ΔS°) өөрчлөлт нь шингээлтийн төлөв байдлыг тайлбарлахад зарим нэг тустай мэдээллийг өгч чаддаг. Жишээ нь өгөгдсөн температурт шингээлтийн процесс нь $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K^\circ$ тэгшитгэлээр өөрөө аяндаа явагдах ($\Delta G < 0$) эсвэл өөрөө явагдахгүй ($\Delta G > 0$) гэсэн байдлаар явагддаг. Түүнээс гадна, ΔH° тэмдэг нь шингээлтийн процесс нь экзотерм ($\Delta H^\circ < 0$) эсвэл эндотерм ($\Delta H^\circ > 0$) гэсэн шинж чанарыг баталж чадах бөгөөд хэмжээгээр нь физикийн шингээлт ($\leq 60 \text{ кЖ/моль}$) эсвэл химийн шингээлт ($\geq 200 \text{ кЖ/моль}$) явагдах талаар мэдээлэл өгөх боломжтой. Хатуу-шингэн адсорбцийн системийн хувьд термодинамик параметруудийг хамгийн түгээмэл хэрэглэгддэг Вант-Гоффын тэгшитгэл дээр суурилж тооцоолдог [13].

Шингээлтийн термодинамик нь шингээлтийн процессыг судлах нэг салшгүй хэсэг бөгөөд шингээлтийн механизмыг (өөрөөр хэлбэл физикийн шингээлт ба химийн шингээлт) тогтооход чухал үүрэг гүйцэтгэдэг. Шингэн фазын шингээлтийн хувьд зарим шингээлтийн изотерм загваруудын (Лангмюр, Фрейндлих) тэнцвэрийн тогтвортой байдал болон изотерм загваруудын тогтмол нь холбогдох термодинамик параметруудийг (ΔG° , ΔH° , ΔS°) тооцоолоход шууд буюу шууд бусаар хэрэглэсэн байдаг. Энэхүү судалгаанд шингээлтийн тэнцвэрийн изотермийн шингээлтийн багтаамж ба шингээлтийн дараах металлын ионы концентрац (q_e ба C_e), шингээлтийн изотерм загварын тэнцвэрийн тогтвортой байдал, термодинамик параметруудийн тэгшитгэлийн шугаман хэлбэрүүд хэрхэн нөлөөлөхийг судалсан. Термодинамикийн хуулиудын дагуу стандарт Гиббсийн чөлөөт энергийн (ΔG°) өөрчлөлтийг дараах тэгшитгэлээс шууд тооцоолдог.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (3)$$

$$K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (4)$$

$$K^\circ = \frac{q_e}{C_e} \quad (5)$$

Үүнд: K° - тэнцвэрийн тогтмол, R - хийн тогтмол ($8,314 \text{ Ж/моль} \cdot \text{К}$), T - абсолют температур (K), q_e - шингээлтийн багтаамж (мг/г), C_e - тэнцвэрийн үеийн концентрац (мг/л).

ΔH° болон ΔS° нь температураас хамааралгүй гэж үзвэл ΔG° параметр болон бусад (ΔH° ба ΔS°) хоорондын харьцаа нь дараах байдлаар илэрхийлэгддэг:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

Дээрх тэгшитгэлийг үндэслэн $\ln K^\circ$ ба $1/T$ -ийн шугаман хамаарлыг байгуулж, налалтын өнцөг ба ординат тэнхлэгийн огтлолцлолоор ΔH° болон ΔS° -ийг тооцоолов.

Шингэн фазын шингээлтийн тэнцвэрийг онолын изотерм загварчлалаар тооцоолох

Шингээх процессын механизм: Энэ аргын зорилтот хэрэглээ нь хүнд металлын бохирдлыг усан орчноос идэвхжүүлсэн нүүрсийг ашиглан шингээн салгах юм. Шингээгдэгчийн химийн шинж чанараас хамаараад шингээлтийн процесс нь физикийн, химийн гэсэн хоёр механизмаар явагддаг. Ихэнх хүнд металлууд нь химийн шинж чанарынхаа хувьд усан уусмалдаа катионы M^+ хэлбэрээр байдаг бөгөөд шингээлтийн процессын явцад шингээгч материалын гадаргуу дээрх идэвхт бүлэг болох карбоксилын, гидроксилын зэрэг хүчилтөрөгчит бүлгүүдтэй харилцан электростатик харилцан үйлчлэлд орсны улмаас хувиралд орж саармаг төлөвт шилжинэ. Иймд энэ нь физикийн шингээлтийн процесст хамаарагдах тул шингээлтийн тэнцвэрийн үр дүнг боловсруулахдаа энэ төрлийн шингээлтэд хамгийн тохирох онолын тооцооллыг сонгон хийх хэрэгтэй. Шингэн фазын физикийн шингээлтийн процесст Лангмюр, Фрейндлих ба Сипсийн онолын тооцооллыг голлон хэрэглэдэг бөгөөд шингээлтийн тэнцвэрийн туршилтаас гарсан үр дүнгүүдийг дээрх онолын тооцооллын дагуу бодож шингээлтийн изотерм муруйг байгуулав (Зураг 5). Лангмюрийн изотерм загварчлал нь математикийн хувьд энгийн бөгөөд бусад загварчлалтай харьцуулахад амархан хувиргалт хийн гаргаж болдог. Энэ нь голчлон микро сүв агуулсан шингээгч материалын хувьд илүү тохиромжтой байдаг.

Фрейндлихын изотерм нь олон төрлийн гадаргуутай шингээгч фазын системд хамаардаг бол Сипсийн изотерм нь хоёр тохирлын параметртэй тул Лангмюр, Фрейндлихын изотермуудаас илүү нарийвчлалтай үр дүнг өгдөг [14].

Шингээлтийн шинж чанарыг изотерм загварчлалуудын ялгалтын факторуудаар илэрхийлдэг. Үүнд: Лангмюрын изотермын хувьд тогтмол (K_L) нь $K_L=1$ байх үед шингээлтийн фактор шугаман, $K_L=0$ байх үед шингээлтийн процесс эргэлт буцалтгүй өөрчлөгдөх, $K_L>1$ байх үед шингээлтийг Лангмюрын изотермээр тайлбарлахад тохиромжгүй, $0<K_L<1$ байх үед Лангмюрын изотермээр тайлбарлахад тохиромжтой гэж үздэг. Харин Фрейндлих ба Сипсийн изотермийн хувьд n – илтгэгчийн утга нь изотермийн төрлийг

Лангмюрийн тэгшитгэл:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

Үүнд: q_m - нэг үеийн онолын шингээлтийн багтаамж (mg/g), K_L - Лангмюрын изотермийн тогтмол (l/mg), C_e - шингэн фаз дахь металлын ионы тэнцвэрийн үеийн концентрац (mg/l), q_e - шингээлтийн багтаамж (mg/g)

Фрейндлихын тэгшитгэл:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

Үүнд: K_F - Фрейндлихын изотермийн тогтмол (l/mg), $1/n$ -интерфэйсийн нэгэн төрлийн бус байдлыг илтгэгч, C_e - шингэн фаз дахь металлын ионы тэнцвэрийн үеийн концентрац (mg/l)

Сипсийн тэгшитгэл:

$$q = \frac{q_m b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}} \quad (9)$$

Үүнд: b - Сипсийн изотермийн тогтмол (l/mg), $1/n$ -интерфэйсийн нэгэн төрлийн бус байдлыг илтгэгч, C_e - шингэн фаз дахь металлын ионы тэнцвэрийн үеийн концентрац (mg/l)

илэрхийлдэг ба K_F , b тогтмолууд нь температураас хамааран өөрчлөгддөг параметрууд юм [15]. $1/n$ нь энергийн харьцангуй тархалт ба шингээгчийн гадаргуугийн нэгэн төрлийн бус шинж чанарыг илэрхийлдэг шингээлтийн эрчимийн үзүүлэлт юм. $1/n$ -ийн утга $0<1/n<1$ байх үед уг изотерм загварчлалаар шингээлтийг тайлбарлах нь тохиромжтой гэж үздэг бол $1/n>1$ байх үед тохиромжгүй, $1/n=1$ байвал шингээлтийн процесс эргэлт буцалтгүй явагдаж байна гэж үздэг.

Металлын ионуудыг шингээн салгах туршилт:

Энэ судалгаанд хамгийн өргөн тохиолддог төмрийн Fe^{3+} , кобальт Co^{2+} ионыг шингээгдэгчээр сонгон авч хэрэглэв. Шингээлтийн туршилтыг явуулахын өмнө төмрийн Fe^{3+} ба кобальт Co^{2+} ионы 200 мг/л хүртэлх концентрацтай эх уусмалыг бэлтгэнэ. Эх уусмалаас 5, 10, 25, 50, 100, 200 мг/л концентрацтай ажлын уусмалуудыг бэлтгэн, уусмалын орчныг 0.5 М/л HNO_3 эсвэл $NaOH$ ашиглан төмрийн Fe^{3+} ионы уусмалын pH 4.0, кобальтын Co^{2+} ионы уусмалын pH 8.0 болгон тохируулсан. Шингээлтийн тэнцвэрийн туршилт тус бүрийг хоёр металлын ионы уусмалын концентрац тус бүрээс 25 мл уусмал авч 40.5 г идэвхжүүлсэн нүүрс (А-3, А-7)-ний дээжээс хийн 25, 35 ба $45^\circ C$ -ийн температурт 150 эрг/мин хурдтайгаар автомат сэгсрэгчид 240 минутын турш сэгсрэн туршилтыг статик нөхцөлд явуулав. Шингээлт явуулсны дараах усан уусмал дахь металлын ионы концентрацыг хэт ягаан туяаны спектрометр (Shimadzu UV-160A, Japan)-ийн багаж болон индуктив хосолсон плазм-оптик ялгаралтын

спектрометр (ICP-OES) ашиглан хэмжих тодорхойлов.

Шингээлтийн зэргийг дараах тэгшитгэлээр тооцно:

$$\%, Removal = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

Үүнд: C_0 болон C_e - металлын ионы анхны болон тэнцвэрийн үеийн концентрац (мг/л)

Шингээгчийн шингээлтийн багтаамж (q_e ; мг/г)- ийг дараах тэгшитгэлээр тооцов:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (11)$$

Үүнд: V - уусмалын эзлэхүүн (мл), m - шингээгчийн масс (мг) [16].

ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Идэвхжүүлсэн нүүрс гарган авах: Адуунчулууны ордын нүүрсний техникийн шинжилгээ болон элементийн найрлагын үр дүнг Хүснэгт 1-г үзүүлэв.

Хүснэгт 1. Адуунчулууны ордын нүүрсний техникийн болон элементийн шинжилгээний дүн

Чийг, W^{ar} , %	44.5	C^{daf} , %	70.0
Үнс, A^d , %	10.5	H^{daf} , %	3.30
Дэгдэмхий, V^{daf} , %	51.3	N^{daf} , %	0.78
Хүхэр, S_t^d , %	1.58	O^{daf} , %	23.7
Илчлэг чадвар, Q^{ar} , ккал/кг	2600	Н/С харьцаа	0.57
		О/С харьцаа	0.25

Дээжний техникийн шинжилгээний үр дүнгээс үзвэл тухайн нүүрс нь чийгийн агуулга, дэгдэмхий бодисын гарц болон хүхрийн агуулга тус тус харьцангуй өндөр ($W^{ar}=44.5\%$, $V^{daf}=51.3\%$, $S_t^d=1.58$) байна. Илчлэгийн хэмжээгээр нь Адуунчулууны нүүрсийг АНУ-ын нүүрсний ASTM D388-19а ангиллаар лигнитын төрөлд хамруулж болно [1].

Анхдагч нүүрсний пиролизын дүн: Адуунчулууны ордын нүүрсийг 600°C-ийн температурт пиролизын зууханд халууны задрал явуулсан үр дүнг Хүснэгт 2-г үзүүлэв. Туршилтыг 2 удаа давтан явуулж идэвхжүүлсэн нүүрсний түүхий эдээр ашиглах хагас коксыг хуримтлуулж авсан. Хагас кокс ба шингэн бүтээгдэхүүний гарцыг жингийн аргаар тогтоосон бол хий ба алдагдлыг жингийн зөрүүгээр тооцсон. Пиролизын туршилтын хатуу, шингэн, хийн бүтээгдэхүүний жингийн гарц ерөнхийдөө тогтмол буюу хагас кокс 35-40%, шингэн бүтээгдэхүүн 40%,

хий ба алдагдал 20-25% байна. Гарган авсан хатуу бүтээгдэхүүн-хагас коксонд үнсний агуулга ($A^d=14.7\%$) буюу 40% орчим нэмэгдсэн бол дэгдэмхий бодис ($V^{daf}=10.2\%$) их хэмжээгээр буурсан (5 дахин орчим) нь уг нүүрс халууны задралд ихээр орсныг харуулж байна.

Хүснэгт 2. Нүүрсний пиролизын үр дүн

Бүтээгдэхүүний жин, %	Туршилтын №		Дундаж
	1	2	
Хагас кокс	35.25	39.46	37.36
Давирхай ба усны хольц	40.06	40.62	40.34
Хий ба алдагдал	24.69	19.92	22.31

Хагас коксын идэвхжүүлэлтийн дүн: Пиролизын процессын хагас коксыг 800°C температурт, усны уурын урсгалд гүн боловсруулалтад оруулан идэвхжүүлсэн нүүрс гарган авах туршилтууд гүйцэтгэсэн. Идэвхжүүлсэн нүүрсний гадаргуун талбай (S), микросүвний эзлэхүүн (V_m)-ийг судалгааны материал, арга зүй хэсэгт тайлбарласан (1) ба (2) томъёонуудаар тооцсон бөгөөд үр дүнг Хүснэгт 3-г үзүүлэв.

800°C-д явуулсан идэвхжүүлэлтийн хугацааг 120 минутаас 240 минут болгон нэмэгдүүлэхэд иодын тоо ойролцоогоор 2.1 дахин нэмэгдэж байна. Идэвхжүүлэлтийн хугацааг өсгөх байдлаар шатаалтын алдагдлыг 70-80%-иас дээш өсгөж болох боловч үүнийг дагалдан шингээх чадвар нэмэгдэхгүй байх магадлалтайг зарим судалгаа [17] харуулдаг. Адуунчулууны хагас коксыг 800°C-ийн температурт 240 минут идэвхжүүлэн гаргасан идэвхжүүлсэн нүүрсний гарц хамгийн бага буюу 35.3%, шингээх чадвар харьцангуй өндөр буюу иод болон метилен хөх шингээлт 615 мг/г, 762 мг/г тус тус байна. Монголын хэд хэдэн ордын нүүрсний хагас коксыг идэвхжүүлсэн ОХУ-ын судлаачдын судалгааны үр дүнг [17] энэхүү судалгааны үр дүнтэй харьцуулан үзвэл Адуунчулууны ордын нүүрснээс шингээх чадвар харьцангуй өндөр идэвхжүүлсэн нүүрс гарган авах боломж бүрэн байна. Мөхлөгт идэвхжүүлсэн нүүрсний гадаргуун талбай техникийн шаардлага ширхэглэлийн хэмжээнээс хамаарч 500-1100 м²/г [18] байсан бол Адуунчулууны идэвхжүүлсэн нүүрсний (А-3) гадаргуун талбай 894 м²/г байв. Нүүрс болон биомассаас гарган авсан идэвхжүүлсэн нүүрсний иодын тоо 500 мг/г-аас дээш, метилен хөхийн

Хүснэгт 3. Идэвхжүүлсэн нүүрсний гарц, шингээх чадвар, гадаргуун талбай болон эзлэхүүн

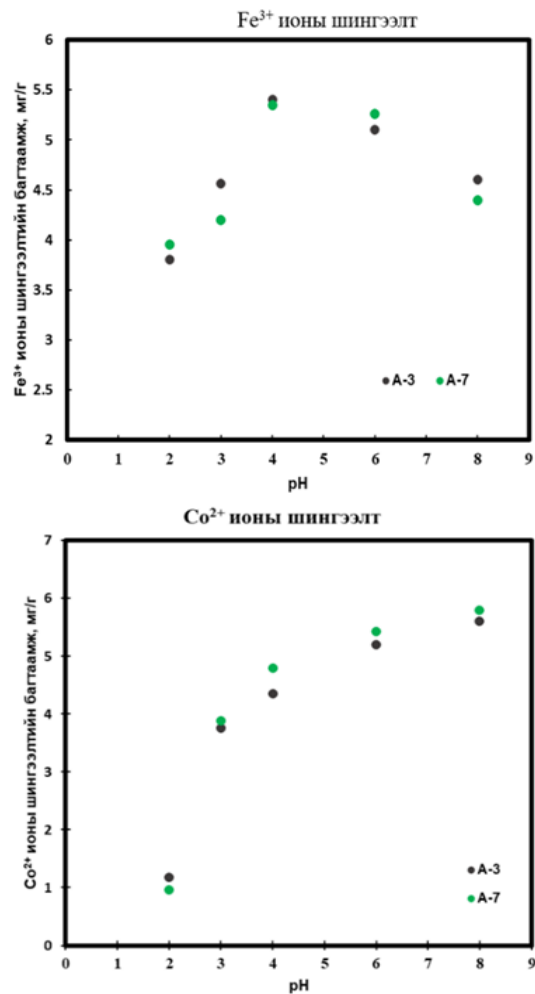
	Дээж		
	Адуунчулууны хагас кокс	Адуунчулууны идэвхжүүлсэн нүүрс (А-7)	Адуунчулууны идэвхжүүлсэн нүүрс (А-3)
Температур, °C	-	800	800
Хугацаа, мин	-	120	240
Гарц, (ХК жинд тооцсон) %	-	75.4	35.3
Иодын тоо, мг/г	35	290	615
Метилен хөх шингээх чадвар, мг/г	52	674	762
Гадаргуун талбай, м ² /г	235	487	894
Микросүвний эзлэхүүн, см ³ /г	0.03	2.59	3.44

шингээх чадвар 528-604 мг/г [7, 19] байгаа нь бидний гарган авсан идэвхжүүлсэн нүүрсний шингээх чадвартай ойролцоо үзүүлэлттэй байв. Идэвхжүүлсэн нүүрс (А-3), (А-7)-ний сүвийн эзлэхүүний хэмжээ шаардлага хангаж байгааг туршилтын үр дүнгээс харж болно. Хүснэгт 3-т үзүүлсэн хамгийн их микросүвийн эзлэхүүн $V_m=2.59-3.44 \text{ см}^3/\text{г}$. Гэтэл зарим судлаачдын туршилтын үр дүн $V_m=2.2-2.5 \text{ см}^3/\text{г}$ [1,7] байгаа нь эзлэхүүний хүчин чадлын хувьд зөрүү байхгүйг илтгэж байна. (А-3) идэвхжүүлсэн нүүрс нь иодын шингээх чадвар 615 мг/г, гадаргуун талбай $894 \text{ м}^2/\text{г}$, байгаа нь Калгон компанийн үйлдвэрлэдэг SGL маркийн идэвхжүүлсэн нүүрсний үзүүлэлтэд (гадаргуугийн талбай $900-1000 \text{ м}^2/\text{г}$.) харьцангуй дөхөж очсон байна [1]. Шингээлтийн туршилтыг Fe^{3+} ба Co^{2+} ионы 200 мг/л хүртэлх концентрацтай эх уусмалаас 5, 10, 25, 50, 100, 200 мг/л концентрацтай ажлын уусмалуудыг бэлтгэн, уусмалын орчныг 0.5 М/л HNO_3 эсвэл NaOH ашиглан Fe^{3+} рН-ийг 4.0, Co^{2+} рН-ийг 8.0 болгон тохируулсан. Шингээлтийн тэнцвэрийн туршилт бүрийг хоёр металлын ионы уусмалын концентрац тус бүрээс 25 мл уусмал авч 0.1 г идэвхжүүлсэн нүүрс (А-3, А-7) -ний дээжээс хийн 25, 35 ба 45°C -ийн температурт 150 эрг/мин хурдтайгаар автомат сэгсрэгчид 120 минутын турш сэгсрэн туршилтыг явуулав. Шингээлтийн уусмалын рН-ийн хамаарлын туршилтыг Fe^{3+} , Co^{2+} ионы уусмалын концентрац 100 мг/л байх үед 25°C температурт, 120 минутын хугацаанд 150 эрг/мин хутгалтын хурдтайгаар автомат сэгсрэгчид уусмалын рН-ийн утгыг 0.5 М/л HNO_3 ба NaOH уусмалын тусламжтай тохируулан 2, 3, 4, 6, 8 орчинд тус тус шингээлтийг статик нөхцөлд явуулав.

Идэвхжүүлсэн нүүрсэнд Fe^{3+} , Co^{2+} металлуудын ионыг шингээх судалгаа

Усан уусмалын орчны рН-ийн хамаарал: Адуунчулууны хагас коксыг 800°C -ийн температурт, 120 минутын хугацаатай физик аргаар гүн боловсруултад оруулсан идэвхжүүлсэн нүүрс (А-7), 800°C -ийн температурт, 240 мин идэвхжүүлсэн нүүрс (А-3)-ний Fe^{3+} , Co^{2+} ионуудын шингээлтэд уусмалын рН хэрхэн нөлөөлж байгааг Зураг 1-т харуулав.

Fe^{3+} ионы хувьд А-7, А-3 идэвхжүүлсэн нүүрс нь адилхан рН 4 уусмалын орчинд шингээлтийн багтаамж хамгийн өндөр байв. Харин Co^{2+} ионы хувьд 2 идэвхжүүлсэн нүүрс мөн адил идэвхтэй рН 8 уусмалын орчинд шингээлтийн багтаамж хамгийн өндөр байсан. Иймд дараах шингээлтийн туршилтуудад Fe^{3+} ионы шингээлтийг рН 4 орчинд, Co^{2+} ионы шингээлтийг рН 8 орчинд явуулахаар сонгосон. Учир нь Co^{2+} ион уусмалын рН-ийн утга 8-аас дээш нэмэгдэхэд Co^{3+} болон хувирч тунадас үүсч байсан тул рН-ийн хамгийн боломжит утгыг 8-аар үлдээв. Харин Fe^{3+} ионы хувьд рН-ийн утга 4-



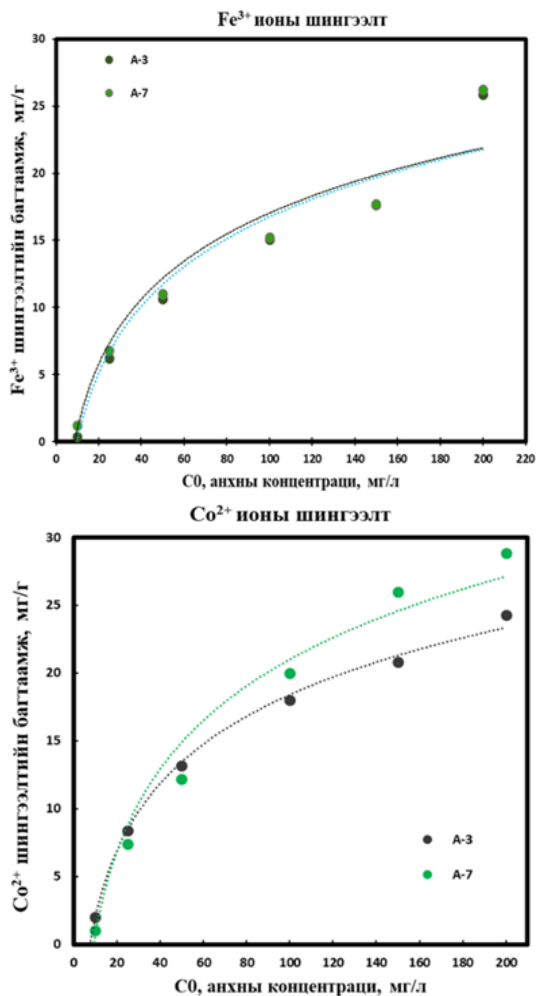
Зураг 1. Адуунчулууны идэвхжүүлсэн нүүрс (А-7), (А-3)-ний Fe^{3+} , Co^{2+} ионы шингээлт ба уусмалын рН-ийн хамаарал: Fe^{3+} , Co^{2+} ионы уусмалын анхны концентрац 100 мг/л, температур 25°C , хугацаа 120 минут, хутгалтын хурд 150 эрг/мин

өөс дээшлэх тусам $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -ийн тунадас үүссэн. Иймд Fe^{3+} ионыг шингээх орчны рН-ийг тохиромжтой утгыг рН 4 байхаар тохируулав.

Металлын ионы анхны концентрацын хамаарал: Адуунчулууны идэвхжүүлсэн нүүрс (А-7), (А-3)-ний Fe^{3+} , Co^{2+} ионы шингээлтэд металлын анхны концентрац хэрхэн нөлөөлж байгааг Зураг 2-г харуулав.

Шингээлтийн металлын ионы анхны концентрацын хамаарлын туршилтыг Fe^{3+} , Co^{2+} ионы уусмалын концентрацыг 5, 10, 25, 50, 100 ба 200 мг/л тус бүрт 25°C температурт, 120 минутын хугацаанд 150 эрг/мин хутгалтын хурдтайгаар автомат сэгсрэгчид уусмалын рН-ийн утгыг Fe^{3+} ионы хувьд рН 4, Co^{2+} ионы хувьд рН 8 байхаар орчин тохируулагч уусмалын тусламжтай тохируулан тус тус шингээлтийг статик нөхцөлд явуулав.

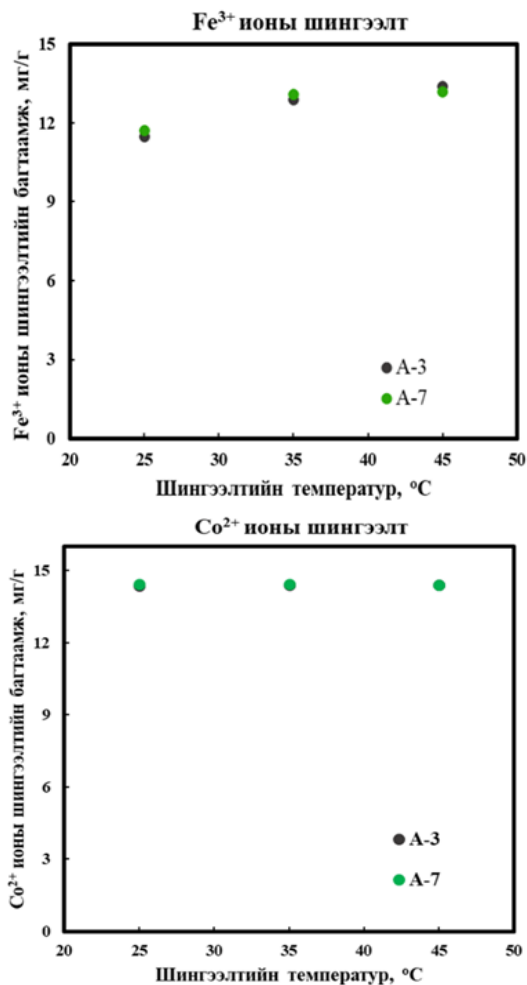
200 мг/л Fe^{2+} ионы хувьд (А-3)-ийн шингээлтийн багтаамж 25.86 мг/г, (А-7)-ийн шингээлтийн багтаамж 26.22 мг/г хамгийн өндөр байв. Харин 200 мг/л Co^{2+} ионы хувьд (А-3) шингээлтийн багтаамж 24.3 мг/г, (А-7)-ийн шингээлтийн багтаамж 28.8 мг/г



Зураг 2. Адуунчулууны идэвхжүүлсэн нүүрс (А-7), (А-3)-ний Fe^{3+} , Co^{2+} ионы шингээлт ба металлын ионы анхны концентрацын хамаарал: Fe^{3+} ионы хувьд рН4, Co^{2+} ионы хувьд рН 8, температур $25^{\circ}C$, хугацаа 120 минут, хутгалтын хурд 150 эрг/мин

хамгийн өндөр байв. Самрын яснаас гарган авсан идэвхжүүлсэн нүүрсний Co^{2+} ионы шингээлтийн багтаамж 13.88 мг/г [6] байсан бол Адуунчулууны (А-3) болон (А-7) идэвхжүүлсэн нүүрсний Co^{2+} ионы шингээлтийн багтаамж нь 24.3 мг/г болон 28.8 мг/г буюу 2 дахин их байв.

Шингээлтийн температурын хамаарал: Адуунчулууны идэвхжүүлсэн нүүрс (А-7), (А-3)-ний, Fe^{3+} , Co^{2+} ионы шингээлтэд шингээлтийн температур хэрхэн нөлөөлж байгааг Зураг 3-г харуулав. Шингээлтийн температурын хамаарлын туршилтыг Fe^{3+} , Co^{2+} ионы уусмалын анхны концентрацыг 100 мг/л үед 120 минутын хугацаанд 150 эрг/мин хутгалтын хурдтайгаар автомат эгсэргэгчид уусмалын рН-ийн утгыг Fe^{3+} ионы хувьд рН 4, Co^{2+} ионы хувьд рН 8 байхаар тохируулан, шингээлтийн температурыг $25^{\circ}C$, $35^{\circ}C$ ба $45^{\circ}C$ -ийн температурт тус тус статик нөхцөлд явуулав. 100 мг/л Fe^{3+} ионы хувьд $45^{\circ}C$ -г (А-3)-ийн шингээлтийн багтаамж 13.4 мг/г, (А-7)-ийн шингээлтийн багтаамж 13.2 мг/г хамгийн өндөр



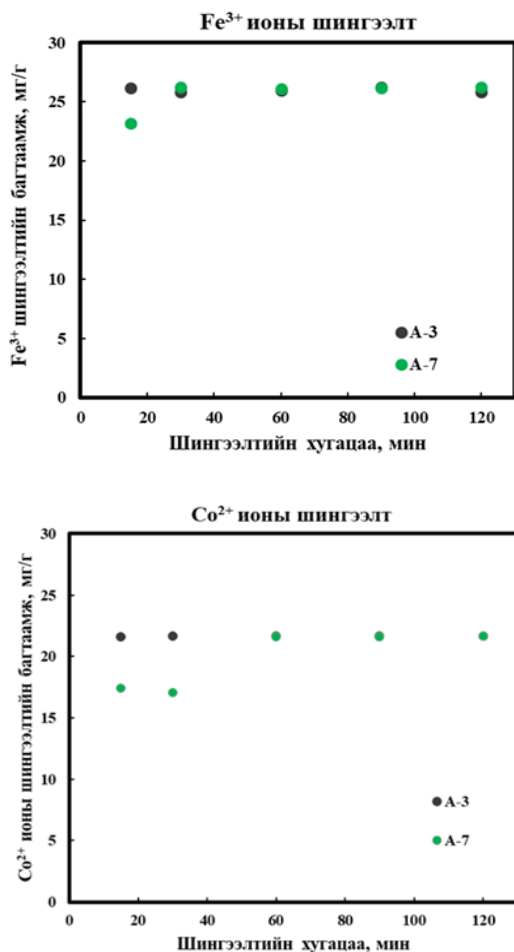
Зураг 3. Адуунчулууны идэвхжүүлсэн нүүрс (А-7), (А-3)-ний Fe^{3+} , Co^{2+} ионы шингээлт ба шингээлтийн температурын хамаарал: Fe^{3+} ионы хувьд рН 4, Co^{2+} ионы хувьд рН 8, металлын анхны концентрац 100 мг/л, 120 минут, хутгалтын хурд 150 эрг/мин.

байв. Харин 100 мг/л Co^{2+} ионы хувьд $45^{\circ}C$ -г (А-3)-ийн шингээлтийн багтаамж 14.4 мг/г, (А-7)-ийн шингээлтийн багтаамж 14.39 мг/г хамгийн өндөр байв. Fe^{3+} ионыг шингээх шингээлтийн багтаамж А-3 ба А-7 шингээгчийн хувьд температур ихсэхэд бага зэрэг нэмэгдэх хандлагатай байгаа нь шингээгчийн гадаргуу дахь $-COO-$ ба $-O-$ бүлгүүд (гадаргуу- $OH \rightarrow$ гадаргуу- $O- + H+$) болон металлын ионуудын хооронд химийн харилцан үйлчлэл явагдаж байгаагийн зэрэгцээ электростатик харилцан үйлчлэлээр катионуудын шингээлт явагдаж байна гэж үзэх боломжтой юм. Co^{2+} ионыг шингээх шингээлтийн багтаамж хоёр шингээгч дээр адилхан температур ихсэхэд өөрчлөлт байхгүй байгаа нь уг шингээлтийн процесс нь гадны энерги шаардлагагүйгээр өөрөө аяндаа явагдах боломжтой физикийн шингээлт явагдаж байна гэж үзэж болохоор байна.

Шингээлтийн хугацааны хамаарал: Адуунчулууны идэвхжүүлсэн нүүрс (А-7), (А-3)-ний, Fe^{3+} , Co^{2+} ионы шингээлтэд шингээлтийн

хугацаа хэрхэн нөлөөлж байгааг Зураг 4-д харуулав. Шингээлтийн хугацааны хамаарлын туршилтыг Fe^{3+} , Co^{2+} ионы уусмалын концентрацыг 100 мг/л үед 25°C-ийн температурт 150 эрг/мин хутгалтын хурдтайгаар автомат сэгсрэгчид уусмалын рН-ийн утгыг Fe^{3+} ионы хувьд рН 4, Co^{2+} ионы хувьд рН 8 байхаар тохируулан, шингээлтийн хугацааг 15, 20, 30, 60, 90 ба 120 минут байхад тус тус шингээлтийг статик нөхцөлд явуулав.

Хугацааны хамаарлын муруйгаас харахад А-3 ба А-7 идэвхжүүлсэн нүүрсний хувьд Fe^{3+} ионы хувьд шингээлт эхний 30 минут, ба Co^{2+} ионы хувьд 60



Зураг 4. Адуунчулууны идэвхжүүлсэн нүүрс (А-7), (А-3)-ний Fe^{3+} , Co^{2+} ионы шингээлт ба хугацааны хамаарал: Fe^{3+} ионы хувьд рН 4, Co^{2+} ионы хувьд рН 8, температур 25°C, металлын ионы анхны концентрац 100 мг/л, хутгалтын хурд 150 эрг/мин.

минутаас эхлэн тогтворжиж байгаа нь харагдаж байна. Шингээлтийн процесс тогтворжих хүртэл шингээгчийн гадаргуу дээр суух шингээгдэгчийн молекулуудын диффузийн тархалт ба өөрөө тархах чадвартай холбоотойгоор шингээлтийн багтаамж зарим нэг цэг дээр (жишээлбэл, эхний 30 минутад А-7 дээжний Co^{2+} ионыг шингээх шингээлтийн багтаамж бага зэрэг буурсан) буурах зэрэг шинж харуулсан байж болох юм. Үүнээс үндэслэн

дүгнэхэд 2 металлын ионы аль алинд нь шингээлтийг 60 минут явуулах нь хангалттай гэж үзэж байна. Адуунчулууны идэвхжүүлсэн нүүрс (А-7), (А-3)-ний хүнд металлын Fe^{3+} , Co^{2+} шингээлтийн багтаамж, шингээлтийн зэргийг Хүснэгт 4-д харуулав.

А-3 ба А-7 идэвхжүүлсэн нүүрсний шингээлтийн багтаамж нь Fe^{3+} -ионы хувьд 11.4-11.7 мг/г ба шингээлтийн зэрэг 93.1-93.7%, харин Co^{2+} ионы

Хүснэгт 4. А-3 ба А-7 идэвхжүүлсэн нүүрсний шингээлтийн багтаамж, шингээлтийн зэрэг

	Идэвхжүүлсэн нүүрс	Шингээлтийн багтаамж, мг/г	Шингээлтийн зэрэг, R, %
Fe^{3+}	А-3	11.49	93.15
	А-7	11.70	93.75
Co^{2+}	А-3	14.36	95.12
	А-7	14.41	95.17

шингээлтийн хувьд шингээлтийн багтаамж 14.3-14.4 мг/г, шингээлтийн зэрэг 95.1–95.2% байв. Үүнээс дүгнэхэд А-3 ба А-7 идэвхжүүлсэн нүүрс нь Fe^{3+} ба Co^{2+} ионы аль алины шингээлтийн зэрэг өндөр байгааг харууллаа.

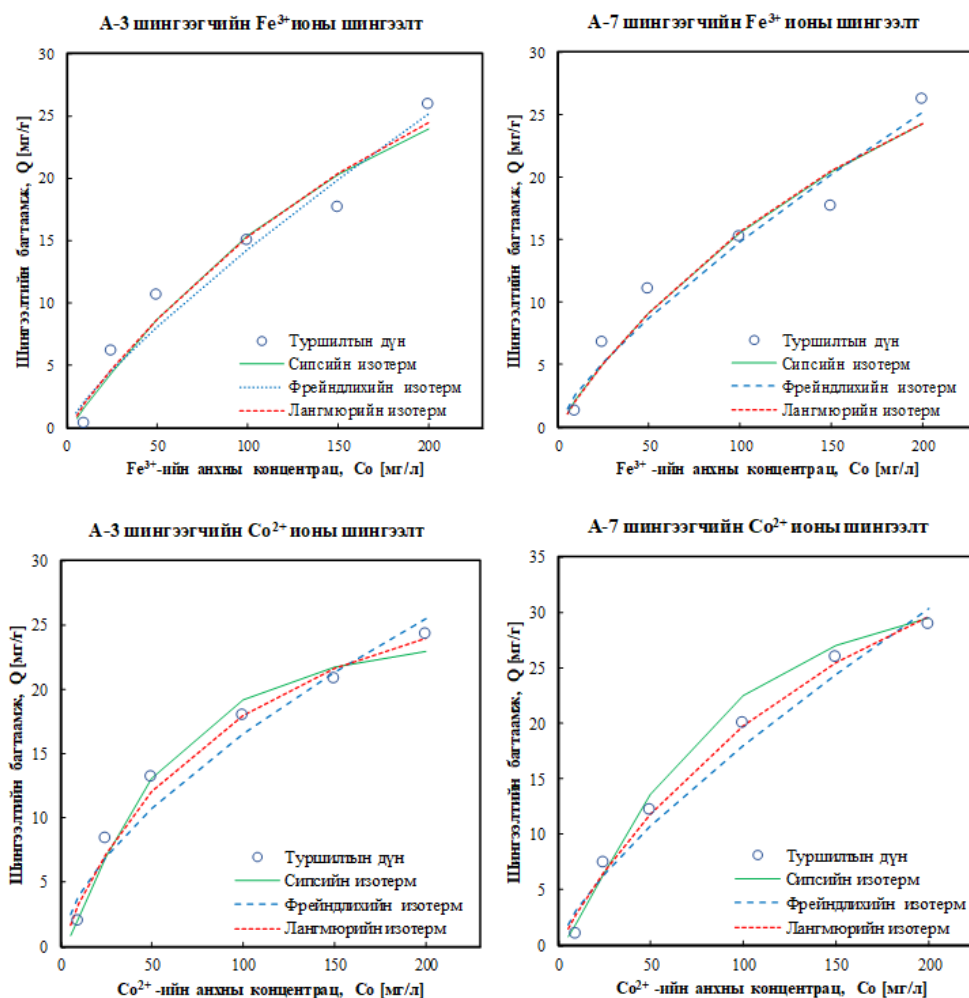
Шингээлтийн процессын термодинамикийн судалгаа: Адуунчулууны ордын идэвхжүүлсэн нүүрсэнд Co^{2+} Fe^{3+} -ийн ион шингээх идэвхийн процессын термодинамикийн үзүүлэлт болох стандарт Гибссийн чөлөөт энергийн өөрчлөлт (ΔG°), стандарт энтальпийн өөрчлөлт (ΔH°), стандарт энтропийн өөрчлөлт (ΔS°) ба процессын идэвхжилийн энергийг (E_a) шингээлтийн температураас хамааруулан тооцож үр дүнг Хүснэгт 5-д үзүүлэв. Термодинамикийн параметруудийн дүнгүүдээс харахад өгөгдсөн температурт шингээлтийн процесс нь шингээлтийн температурыг нэмэгдүүлэхэд стандарт Гибссийн чөлөөт энергийн өөрчлөлт $\Delta G^\circ < 0$ нь сөрөг буюу өөрөө аяндаа явагддаг процесс болохыг илэрхийлж байна. Энэ нь шингээлтийн процесс нь физикийн шингээлт явагдаж байна гэсэн үг юм. Харин стандарт энтальпийн өөрчлөлт (ΔH°) нь Fe^{3+} ионыг шингээх шингээлтийн үед А-7 ба А-3 дээжний хувьд аль алинд нь $\Delta H^\circ \leq 60$ кЖ/моль байгаагаас харахад физикийн шингээлт явагдаж байгааг давхар баталж байгаагаас гадна хоёр металлын ионууд ба А-3 ба А-7 идэвхжүүлсэн нүүрсний хооронд явагдаж байгаа шингээлтийн процесс нь $\Delta H^\circ > 0$ буюу эерэг утгатай байгаа нь эндотерм шинж чанарыг харуулж байна. Co^{2+} ионыг шингээх шингээлтийн үед А-7 ба А-3 дээжний хувьд аль алинд нь $\Delta H^\circ > 60$ кЖ/моль байгаагаас харахад физикийн шингээлтээс гадна температур нэмэгдэхэд шингээгдэгчийн молекулуудын идэвхтэй хөдөлгөөн ихэсч шингээгчийн гадаргуугийн функциональ бүлгүүдтэй химийн харилцан үйлчлэлд орох нөлөөлөл нэмэгдэн химийн шингээлт мөн явагдаж байгааг давхар илэрхийлж байна гэж үзэж байна. Стандарт энтропийн (ΔS°) өөрчлөлтийн утга эерэг

Хүснэгт 5. Шингээлтийн процессын термодинамикийн дүн

Металлын ион	Шингээгч	Шингээлтийн температур, К	Металл ионы анхны концентрац, мг/л	ΔG° , кЖ/моль	ΔH° , кЖ/моль	ΔS° , кЖ/моль·К	R^2
Co^{2+}	A-3	298	200	-14.99	122.10	457.35	0.88
	A-3	308	200	-17.12			
	A-3	318	200	-24.25			
	A-7	298	200	-1.76	363.53	1205.03	0.85
	A-7	308	200	-1.92			
	A-7	318	200	-22.71			
Fe^{3+}	A-3	298	200	-15.58	60.17	253.24	0.93
	A-3	308	200	-17.22			
	A-3	318	200	-20.69			
	A-7	298	200	-13.80	18.15	106.83	0.92
	A-7	308	200	-14.59			
	A-7	318	200	-15.95			

байгаа нь хатуу фазын гадаргуу дээрх металлын ионууд эмх цэгцгүй хөдөлгөөнтэй байгаа болохыг илтгэж байна. Шингээлтийн температурын хамаарал ба энтальпийн утгаас харахад шингээлтийн температурыг нэмэгдүүлэх тутам систем дэх жижиг хэсгийн хөдөлгөөн эрчимжиж улмаар химийн холбоо үүсэх ашигтай мөргөлдөлтийн тоо нэмэгдэн дулаан шингээх (эндотерм) процесс явагдаж байгааг илэрхийлж байна.

Fe^{3+} , Co^{2+} ионыг шингээх процессын изотерм загварчлал: Шингээлтийн тэнцвэрийн туршилтын үр дүнг Лангмюрийн тэгшитгэл (7), Фрейндлихийн тэгшитгэл (8), ба Сипсийн тэгшитгэл (9)-ийн загварчлалын онолын тооцооллын дагуу MatLab программ ашиглан үр дүнг боловсруулж изотерм муруйг Зураг 5-д харуулав. Загварчлал тус бүрийн параметрууд ба шулууны хамаарлын коэффициент (R^2)-ийг дараах Хүснэгт 6-д үзүүлэв. Онолын тооцооллын тохирлын нэг



Зураг 5. A-3 ба A-7 идэвхжүүлсэн нүүрсний Fe^{3+} , Co^{2+} ионы 25°C-ийн температур дахь шингээлтийн изотерм загварчлалын муруй

Хүснэгт 6. А-3 ба А-7 идэвхжүүлсэн нүүрсний Fe^{3+} , Co^{2+} ионы $25^{\circ}C$ -ийн температур дахь шингээлтийн изотерм загварчлалын параметрууд

Идэвх-жүүлсэн нүүрс	Ион	Температур, К	Лангмюр			Фрейндлих			Сипс			
			q_{mm}	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2	q_{mm}	b	$1/n$	R^2
А-3	Fe^{3+}	298	61.63	0.003	0.93	0.34	0.81	0.93	45.50	0.003	1.12	0.93
А-7			53.86	0.004	0.94	0.44	0.76	0.94	58.69	0.004	0.97	0.94
А-3	Co^{2+}	298	35.84	0.010	0.96	0.93	0.63	0.93	25.81	0.003	1.48	0.97
А-7			59.33	0.005	0.97	0.57	0.75	0.95	36.02	0.002	1.46	0.97

үзүүлэлт нь шулууны хамаарлын коэффициент (R^2) юм. Хүснэгт 6-аас харахад А-3 ба А-7 дээжний гадаргууд Fe^{3+} ба Co^{2+} ионыг шингээх шингээлтийн үр дүнд ашигласан гурван загварчлалаас Лангмюр болон Сипсийн загварчлал илүү тохирч байгааг шулууны хамаарлын коэффициент (R^2 0.93-0.97) илэрхийлж байна. Энэ шулууны хамаарлын коэффициент ≈ 1.0 утгад дөхөж байх нь тухайн онолын тооцоолол илүү давхцан тохирч байгааг харуулдаг. Мөн үүнээс гадна шингээлтийн шинж чанарыг илэрхийлэгч ялгалтын фактор буюу Лангмюрын изотермын тогтмол (K_L)-ийн утга $0 < K_L < 1$ байгаа нь Лангмюрын изотермээр тайлбарлахад тохиромжтой гэж үзэв. Харин Фрейндлих изотермийн хувьд $1/n$ -ийн утга $0 < 1/n < 1$ байх үед болон Сипсийн загварчлалын $1/n$ -ийн утга $1/n > 1$ байх нь уг изотерм загварчлалаар шингээлтийг тайлбарлах нь тохиромжтой гэж үздэг. Иймд тооцоололд ашигласан изотерм загварчлалууд нь гурвуулаа уг шингээлтийн процессуудыг тайлбарлахад тохирч байгаа учир шингээгч материалуудын гадаргуугийн нүх сүвүүд нь нэгэн төрлийн бус микро-, мезо- сүвүүдийг агуулсан олон төрлийн сүвэрхэг гадаргуутай болохыг илэрхийлж байна.

ДҮГНЭЛТ

- Илчлэгийн хэмжээгээр нь Адуунчулууны нүүрсийг АНУ-ын нүүрсний ASTM D388-19а ангиллаар лигнитийн төрөлд хамруулж байна.
- Нүүрсний хагас кокс 35-40%, шингэн бүтээгдэхүүн 40%, хий ба алдагдал 20-25% байгаа нь нүүрсжилтийн зэрэгтэй шууд хамааралтай байв.
- Нүүрсний идэвхжүүлэлтийн хугацаа нь бүтээгдэхүүний гарцтай урвуу, гадаргуун талбайтай нь шууд хамааралтай байна. Адуунчулууны нүүрснээс иодын шингээх чадвар 615 мг/г, гадаргуун талбай 894 м²/г, бүхий идэвхжүүлсэн нүүрс гарган авсан зах зээлд худалдаалагдаж буй үйлдвэрийн идэвхжүүлсэн нүүрсний үзүүлэлтэд (гадаргуугийн талбай 900-1000 м²/г,) ойртсон байгааг харууллаа.
- Металлуудын ионы шингээлтийн туршилтуудаас ердийн температур буюу 25°C-т 100 мг/л металлын ионы концентрацтай уусмалаас А-3 ба А-7 идэвхжүүлсэн нүүрсний хамгийн их шингээлтийн багтаамж ба шингээлтийн зэргийг

хувиар илэрхийлэн тооцоолж олоход шингээлтийн зэрэг Co^{2+} ионы хувьд хамгийн их буюу 95.2%, харин Fe^{3+} ионы хувьд 93.7% байгааг тогтоов.

- Термодинамикийн судалгаанаас дүгнэхэд гарган авсан идэвхжүүлсэн нүүрсэнд төмөр ба кобальт ионыг шингээхэд шингээлтийн процессын стандарт Гиббсийн чөлөөт энергийн өөрчлөлт $\Delta G^{\circ} < 0$ байгаа нь шингээлтийн процесс нь өөрөө аяндаа явагдаж, температурын хамаарал ба стандарт энтальпийн өөрчлөлт (ΔH°)-ийн утга $\Delta H^{\circ} > 0$ буюу эерэг байсан нь эндотерм шинж чанарыг харуулж, шингээлтийн температурыг нэмэгдүүлэх тутам систем дэх жижиг хэсгийн хөдөлгөөн эрчимжиж улмаар химийн холбоо үүсэх ашигтай мөргөлдөлтийн тоо нэмэгдэн дулаан шингээх (эндотерм) процесс явагдаж байгаа нь хоёр металлын ионуудын шингээлт аль аль нь гаднаас дулаан өгөхөд илүү сайн явагдаж байгааг харуулав.
- Стандарт энтальпийн өөрчлөлт (ΔH°) -ийн утга Fe^{3+} ионы шингээлтийн үед А-7, А-3 дээжний хувьд $\Delta H^{\circ} \leq 60$ кЖ/моль байсан нь физикийн шингээлт явагдаж байна. Харин Co^{2+} ионы шингээлтийн үед А-7, А-3 дээжний хувьд $\Delta H^{\circ} > 60$ кЖ/моль байсан нь физикийн шингээлтээс гадна химийн шингээлт давхар явагдаж байна үзэв.
- Fe^{3+} ба Co^{2+} ионы шингээлтийн үед А-7, А-3 дээжний аль алинд нь стандарт энтропийн (ΔS°) өөрчлөлтийн утга эерэг байсан нь хатуу фазын гадаргуу дээрх металлын ионууд эмх цэгцгүй хөдөлгөөнтэй байгаа болохыг илтгэж, шингээлтийн процесс явагдаж байгааг илэрхийлж байв.
- А-3 ба А-7 идэвхжүүлсэн нүүрсний Fe^{3+} ба Co^{2+} ионы шингээх процессын изотермийн судалгаагаар шингээлтийн Лангмюр, Фрейндлихын болон Сипсийн изотерм загварчлалын корреляцын коэффициент ба ялгалтын факторуудын утга нь бүгд уг изотерм загварчлалуудаар шингээлтийг тайлбарлахад тохирч байсан нь гарган авсан А-3 ба А-7 шингээгчүүдийн гадаргуу нь олон төрлийн сүвэрхэг (микро-, мезо-) бүтэцтэй байгааг илэрхийлж, шингээгдэгч бодисын молекулууд идэвхжүүлсэн нүүрсний микро-, мезо- сүвүүд

дээр олон үет давхарга үүсгэн шингээгдэж байгааг илэрхийлж байна.

ТАЛАРХАЛ

Зохиогч (А.А) докторын дараах судалгаанд сайдын нэрэмжит инновацийн тэтгэлэгт хөтөлбөрт (Гэрээ №ШУДД-2022/03), БШУЯ-ны Шинжлэх ухаан, технологийн бодлого, инновацийн хөгжүүлэлт, хэрэгжилтийг зохицуулах газарт болон Шинжлэх ухаан, технологийн санд энэхүү судалгааны ажлыг хийхэд санхүүгийн дэмжлэг үзүүлсэнд талархаж байна.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. Ж. Нарангэрэл. (2021) Нүүрсний хими технологийн үндэс. Гурав дахь хэвлэл. Улаанбаатар. Адмон ХХК. х.424.
2. Б. Пүрэвсүрэн, Ж. Дугаржав, Г. Шийрав, А. Ариунаа, Р. Эрдэнэчимэг ба бусад (2007) Органик түүхий эдээс шүүгч, шингээгч материал гарган авах технологи. Шинжлэх ухаан технологийн төсөлт ажлын тайлан. Улаанбаатар. х.13-15.
3. J. Narangerel, Sh. Monkhhjargal, A. Ariuuna. (2004) Adsorption of heavy metal ions on oxidized carbon from coal. *ШИУА-ийн мэдээ*. 2, p.6-28.
4. N. Byamba-Ochir, W.G. Shim, M.S. Balathanigaimani, H. Moon. (2016) Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation. *Applied Surface Science*. 379, p.331-337. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.082>
5. X. Zhang, Y. Hao, X. Wang, Z. Chen. (2017) Adsorption of iron(III), cobalt(II), and nickel(II) on activated carbon derived from *Xanthoceras sorbifolia* Bunge hull: mechanisms, kinetics and influencing parameters. *Water Science and Technology*. 75(8), p.1849-1861. [doi:10.2166/wst.2017.067](https://doi.org/10.2166/wst.2017.067)
6. E. Demirbas, (2003) Adsorption of cobalt(II) ions from aqueous solution onto activated carbon prepared from hazelnut shells. *Adsorption Science & Technology*. 21(10), p.951-963. <https://doi.org/10.1260/02636170360744380>
7. A. Ichinnorov, G. Odontuya, G. Dulamsuren, Z. Buyanjargal, B. Dariimaa, O. Khureldavaa, A. Tsiiregzen, D. Oyuntsetseg. (2022) Hydrochemical study of the wells water in Dornogobi province. *Bulletin of the Institute of Chemistry and Chemical Technology*. 10(10), p.40-47. <https://doi.org/10.5564/bicct.v10i10.2593>
8. <http://bic.iwlearn.org> (2014). Байгаль нуурын сав газрын хүрээлэн буй орчны төлөв байдлын тайлан. Хүрээлэн буй орчин ба хүний ажиллагаанаас үүдсэн өөрчлөлтийн тайлан мэдээлэл.
9. А. Ариунаа. (2011) Нүүрснээс халууны боловсруулалтын аргаар идэвхжүүлсэн нүүрс гарган авах судалгаа. Химийн ухааны доктор (Ph.D)-ын зэрэг горилсон нэг сэдэвт бүтээл. Улаанбаатар.
10. A.N. Cleiton, C.G. Mario. (2011) Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. *Quim Nova*. 34(3), p.472-476. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300020>
11. В.Б. Алесковский. (1971) Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Изд. 2-е, пер. И испр. Изд-во Химия. с.104.
12. D.M. Ruthven. (1984) Principles of adsorption and adsorption processes. Chapter 3. New York. John Wiley & Sons. p.464.
13. N.H. Tran, E.C. Lima, R.S. Juang, J.C. Bollinger, H.P. Chao. (2021) Thermodynamic parameters of liquid-phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9(6), p.106674. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106674>
14. B. Battogtokh, J.M. Lee, N. Woo. (2014) Contamination of water and soil by Erdenet copper-molybdenum mine in Mongolia. *Environmental Earth Sciences*. 71(8), p.3363-3374. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2727-y>
15. M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana. (2020) Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 393, p.122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
16. T.C. Egbosiuba, A.S. Abdulkareem, J.O. Tijani, J.I. Ani, V. Krikstolaityte et al. (2020) Taguchi optimization design of diameter-controlled synthesis of multi walled carbon nanotubes for the adsorption of Pb(II) and Ni(II) from chemical industry wastewater. *Chemosphere*. 2021, p.128937. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128937>
17. E.S. Kamenskii, T.S. Manina, P.N. Kuznetsov, Z.R. Ismagilov, B.V. Polyakov et al. (2016) Preparation and properties of sorbents from the coals of Mongolia. *Solid Fuel Chemistry*. 50(6), p.357-363. <https://doi.org/10.3103/s0361521916060045>
18. R. Sohani, A. Shahare. (2018) Feasibility study for establishing a manufacturing industry for activated carbon and bio oil extraction using coconut shell in vidarbha region. Technical specification of granular activated carbon. *International Research Journal of Engineering and Technology*. 05(05), p.1730-1736.
19. Y. Zou, B.X. Han. (2001) Preparation of activated carbons from Chinese coal and hydrolysis lignin. *Adsorption Science & Technology*. 19(1), p.59-72. <https://doi.org/10.1260/0263617011493971>

Research on iron(III) and cobalt(II) adsorption activity of Aduunchuluun active carbon

Alyeksandr Ariunaa^{1*}, Byamba-Ochir Narandalai², Janchig Narangerel¹, Oyunchimeg Nasantogtokh¹,
Enkhtur Munkhbat¹, Erdenebileg Puntsagdash¹

¹Laboratory of Instrumental Analysis, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences,
Ulaanbaatar 13330, Mongolia

²Laboratory of Inorganic chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences,
Ulaanbaatar 13330, Mongolia

*E-mail: ariunaaa@mas.ac.mn

ORCID: [0000-0002-6049-8002](https://orcid.org/0000-0002-6049-8002)

Submitted: 17.10.2023

Reviewed: 02.11.2023

Accepted: 26.12.2023

Abstract: Coal from Aduunchuluun deposit was pre-treated by pyrolysis at 600°C, and semi-coke was activated at 800°C under a steam flow of 2 ml/min for 120 and 240 minutes to obtain activated carbons. The maximum weight loss of activated carbon was 64.7% with relatively high adsorption capacity, i.e. iodine and methylene blue absorption was 615 mg/g and 762 mg/g, surface area was 894 m²/g, respectively. The activity of Fe³⁺ and Co²⁺ ion adsorption of activated carbon was investigated depending on the pH of aqueous solution, initial concentration of metal ions, adsorption time and temperature. The removal of Fe³⁺ ions was 93.2-93.7%, for Co²⁺ ions was 95.1-95.2%. According to the adsorption isotherms and thermodynamic studies, the adsorption process was leading to the multilayer coverage with the metallic ions on the heterogeneous surfaces (micro- and meso-) of the activated carbons (A-3 and A-7) and the adsorption process was spontaneous.

Keywords: steam activation, adsorption capacity, surface area, adsorption, iron, cobalt ions

© The Author(s). 2023 **Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

DOI: <https://doi.org/10.5564/bicct.v11i11.3287>