

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი

დოქტორანტურის საგანმანათლებლო პროგრამა „ქიმია“

ნინო გაგნიაშვილი

მოდულირებული სორბენტების შერჩევა ქრომის, თუთიის, ტყვიის და
კადმიუმისგან ზედაპირული წყლების გასაწმენდად

ქიმიის დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად წარდგენილი
დისერტაცია

სამეცნიერო ხელმძღვანელი: ლალი ახალბედაშვილი
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი

თბილისი

2024

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
Faculty of Exact and Natural Sciences

Doctoral Program: Chemistry

Nino Gagniashvili

**Selection of Modified Sorbents for Cleaning Surface Waters from Chromium,
Zinc, Lead and Cadmium**

The thesis work is performed to obtain a PhD academic degree in Chemistry

Scientific Supervisor: Lali Akhalbedashvili
Doctor of Chemical Sciences

Tbilisi
2024

უპირველეს ყოვლისა, ავტორი გულითად მადლობას უხდის დისერტაციის სამეცნიერო ხელმძღვანელს, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორ ლალი ახალბედაშვილს, ხელმძღვანელობისა და იდეების გულუხვად გაზიარებისთვის. კვლევის პროცესში გაწეული თანადგომისთვის ავტორი მადლობას უხდის თსუ-ს ალექსანდრე თვალჭრელიძის სახელობის მინერალური ნედლეულის კავკასიის ინსტიტუტის დირექტორს, გეოლოგიის მეცნიერებათა დოქტორ რევაზ კვატაშიძეს, ამავე ინსტიტუტის საგამოცდო ცენტრ „გეოანალიტიკას“ ხელმძღვანელს, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორ გულნარა თოდრაძეს.

ლაბორატორიულ კვლევებში გაწეული კონსულტაციებისთვის ავტორი მადლობას უხდის ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორ ნათელა ლორიასა და საგამოცდო ცენტრ „გეოანალიტიკას“ მეცნიერ თანამშრომლებს: ნონა ჯანაშვილსა და სოფიო ჯალაღანიას.

და ბოლოს, ავტორი მადლობელია მშობლების, დისა და ყველა მეგობრის ღირსეული მხარდაჭერისთვის და წახალისებისათვის.

აბსტრაქტი

ჩამდინარე წყლები საფრთხეს უქმნის გარემოს, როდესაც ის შეიცავს მძიმე მეტალებს ისეთი რაოდენობით, რომელიც აღემატება ჯანდაცვის მსოფლიო ორგანიზაციის მოთხოვნებს. სამრეწველო წყლებში აღმოჩენილ მძიმე მეტალებს შორისაა ისეთი ტოქსიკური მეტალების იონები როგორცაა: Pb(II), Cd(II), Zn(II) და Cr(VI).

ამ სადოქტორო კვლევაში შესწავლილია ქართული ბუნებრივი და მოდიფიცირებული მორდენიტის პოტენციალი, როგორც დაბალი ღირებულების, ეკომეგობრული ადსორბენტის, წყალხსნარებიდან ტყვიის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (IV) მოსაცილებლად, სხვადასხვა ექსპერიმენტულ გარემოში. განხორციელდა საწყისი და მოდიფიცირებული მორდენიტის სტრუქტურული კვლევა : რენტგენის დიფრაქციული (XRD), მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპი შეუღლებული ენერჯის დისპერსიულ სპექტროსკოპთან (SEM-EDS), რენტგენო ფლუორესცენტული (XRF) და ფურიე გარდაქმნის ინფრაწითელი (FT-IR) მეთოდების გამოყენებით. შესწავლილ იქნა ადსორბციის დამოკიდებულება შემდეგ პარამეტრებზე: ხსნარის pH, ტემპერატურა, ადსორბენტის დოზა და აღნიშნული მძიმე მეტალების იონების საწყისი კონცენტრაცია. ოპტიმიზაციის კვლევის შედეგებმა აჩვენა, რომ ადსორბენტის მაღალი შემცველობა და მეტალთა იონების დაბალი კონცენტრაცია ზრდის სორბციის სიდიდეს. ოპტიმალური pH აღმოჩნდა 6-8. სორბციის უნარი გაიზარდა pH-ის მატებასთან ერთად.

ადსორბციის მონაცემების მოდელირებისთვის გამოყენებულია ლენგმიურისა და ფროინდლიხის-ის იზოთერმის მოდელები. კვლევებმა აჩვენა, რომ კორელაციის კოეფიციენტის მნიშვნელობებს (R) შესაბამისად, საუკეთესოდ მიესადაგებოდა ლენგმიურის იზოთერმი. მაქსიმალური ადსორბციული ტევადობა არის 13,9 მგ/გ, 0,84მგ/გ, 118,92მგ/გ და 2,25 მგ/გ ტყვიის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (IV) იონებისთვის შესაბამისად, როგორც ეს აღწერილია ლენგმიურის იზოთერმით.

კვლევის შედეგები ცხადყოფს, რომ ქართული მორდენიტი, როგორც ბუნებრივი, ასევე მოდიფიცირებული ფორმებით, შეიძლება გამოყენებულ იქნას წყალხსნარებიდან ტყვიის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (IV) იონების მოსაშორებლად.

Abstract

Wastewater poses a threat to the environment when it contains heavy metals in amounts that exceed the requirements of the World Health Organization. Heavy metals found in industrial waters include such toxic metal ions as: Pb(II), Cd(II), Zn(II) and Cr(VI).

In this doctoral research studied, the potential of Georgian natural and modified mordenite as a low-cost, eco-friendly adsorbent for the removal of lead (II), cadmium (II), zinc (II) and chromium (IV) ions from aqueous solutions in different experimental environments. The initial and modified mordenite structural research was carried out using XRD, SEM-EDS, XRF, FT-IR methods. The dependence of adsorption on the following parameters was studied: solution pH, temperature, adsorbent dose and initial concentration of the mentioned heavy metal ions. The results of the optimization study showed that a high content of adsorbent and a low concentration of metal ions increase the amount of sorption. The optimum pH was found to be 6-8. Sorption capacity increased with increasing pH.

Langmuir and Freundlich isotherm models are used to model adsorption data. Studies have shown that the values of the correlation coefficient (R), respectively, were best fitted by the Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacities are 13.9 mg/g, 0.84 mg/g, 118.92 mg/g and 2.25 mg/g for lead (II), cadmium (II), zinc (II) and chromium (IV) ions accordingly, as described by the Langmuir isotherm.

The research results show that Georgian mordenite, both in natural and modified forms, can be used to remove lead (II), cadmium (II), zinc (II) and chromium (IV) ions from aqueous solutions.

სარჩევი

შესავალი	8
თავი I. ლიტერატურის მიმოხილვა.....	12
1.1 ჩამდინარე წყლების გაწმენდის ტექნოლოგიები.....	12
1.1.1 ქიმიური მეთოდები.....	12
1.1.2 ფიზიკური მეთოდები	12
1.1.3 ბიოლოგიური მეთოდები	14
1.2 ჩამდინარე წყლების მახასიათებლები.....	14
1.2.1 მძიმე მეტალებით დაბინძურება	17
1.3 ადსორბციული, იონმიმოცვლითი და დესორბციული პროცესები.....	18
1.3.1 ადსორბცია.....	18
1.3.2 ფიზიკური და ქიმიური ადსორბცია	19
1.3.3 იონმიმოცვლა	21
1.3.4 დესორბციული პროცესები	23
1.4 ცეოლიტების ზოგადი დახასიათება.....	25
1.4.1. მორდენიტის სტრუქტურა, კატიონების ლოკალიზაცია	28
1.4.2 ბუნებრივი ცეოლიტების მოდიფიცირების მეთოდები.....	30
1.4.3. მძიმე მეტალების ადსორბცია ცეოლიტების მეშვეობით	31
თავი II. მატერია და მეთოდები.....	34
2.1 მორდენიტის მომზადება.....	34
2.1.1 მეტალის მოდელური ხსნარების მომზადება.....	34
2.1.2 მეტალების განსაზღვრა.....	34
2.2 სორბენტების დახასიათება	36
2.3 ექსპერიმენტული პროცედურა	37
თავი III შედეგები და განსჯა	42
3.1 ბუნებრივი და მოდიფიცირებული მორდენიტის დახასიათება.....	43
3.2 ადსორბციის შესწავლა.....	53
3.2.1. კონტაქტის დროისა და კონცენტრაციის გავლენა	53
3.2.2. ადსორბენტის მასის გავლენა	60
3.2.3. საწყისი ხსნარის pH-ის გავლენა ადსორბციაზე.....	62
3.2.4. ხსნარის ტემპერატურის გავლენა ადსორბციაზე	66

3.3 ადსორბციის თერმოდინამიკული მახასიათებლები	68
3.4 ადსორბციის იზოთერმა	74
3.5 რეგენერაციის შესწავლა	84
თავი IV. დასკვნები	89
დანართები	91
გამოყენებული ლიტერატურა	96

შესავალი

აქტუალობა. გარემოს დამცველები და სამთავრობო სააგენტოები, როგორც ადგილობრივ, ასევე გლობალური მასშტაბით, შემფოთებულები არიან ცოცხალი ორგანიზმების მძიმე მეტალებით მოწამვლასთან დაკავშირებული ჯანმრთელობის რისკებით და ხაზს უსვამენ მუდმივი კვლევის საჭიროებას, რომელიც მიზნად ისახავს ებრძოლოს ტოქსიკური მეტალებით გარემოს დაბინძურების პრობლემებს. ინდუსტრიულმა ზრდამ გამოიწვია ბუნებრივად წარმოქმნილი მეტალების დონის მნიშვნელოვანი მატება, ამჟამადაც მზარდი ტენდენცია შეიმჩნევა.

გარემოს დაბინძურება მძიმე მეტალებით არის მსოფლიო მნიშვნელობის პრობლემა, მათი ტოქსიკურობისა და ჯანმრთელობის პოტენციური რისკების გამო. ისინი გვხვდება, გარემოს ყველაზე მნიშვნელოვანი დამაბინძურებლების ჩამონათვალში. სოფლის მეურნეობა და მდაროები რჩება ქიმიური დაბინძურების მთავარ წყაროდ. სოფლის მეურნეობაში სასუქებს, პესტიციდებსა და ფუნგიციდებს გადაჭარბებულად იყენებენ. წყლის ობიექტებში უარესდება წყლის ხარისხი საყოფაცხოვრებო, მუნიციპალური, სამრეწველო, სამთო და სასოფლო-სამეურნეო საქმიანობის გამო. წარმოებიდან გარემოში გაფრქვეული მძიმე მეტალები აბინძურებს ზედაპირულ და მიწისქვეშა წყლის რესურსებს, ისევე როგორც სასოფლო-სამეურნეო ნიადაგებს.

კვლევის მიზანი და ამოცანები. ჩამდინარე წყლების გაწმენდის სხვადასხვა მეთოდები არსებობს, რომლებიც შეგვიძლია სამ ძირითად კლასად დავყოთ: ფიზიკური, ქიმიური და ბიოლოგიური მეთოდები. წყლის გაწმენდის ქიმიური ტექნოლოგიები ენერგეტიკულად ძალიან ძვირია, ის დიდ ენერჯიასა და ქიმიკატების ხარჯებს მოიცავს. ქიმიური ტექნოლოგიის გამოყენების შემდეგ დარჩენილი ნარჩენები არ ექვემდებარება ხელმეორედ გამოყენებას, აქტიურად ხდება ფიზიკური მეთოდების გამოყენება, რაც ძირითადად მოიცავს უკუ ოსმოსს, მემბრანულ ფილტრაციასა და ადსორბციას. მემბრანული ფილტრაციის მთავარ ნაკლს მისი მაღალი ღირებულება წარმოადგენს. წყლების გაწმენდის ბიოლოგიური პროცესი გულისხმობს გახსნილი და შეტივანარებული ორგანული ნაერთების მოცილებას, ბუნებრივი მიკროორგანიზმების გამოყენებით. გარკვეული ტექნიკური შეზღუდვების გამო, მათი გამოყენება გამკაცრებულია. პროცესი შრომატევადია და მოითხოვს დიდ სამუშაო ტერიტორიას. უამრავი ლიტერატურული მონაცემი ადასტურებს, რომ ადსორბცია და იონმიმოცვლა არის წყლების გაწმენდის ერთ-ერთი ყველაზე პოპულარული და საყურადღებო ალტერნატიული მეთოდი. სათანადო ინოვაციური ტექნოლოგიის შემუშავებით შესაძლებელია ჩამდინარე წყლების

მაღალი ხარისხით გაწმენდა. ამისთვის საჭიროა მხოლოდ იაფი ნედლეულის შერჩევა. მძიმე მეტალებისგან გასაწმენდად ადსორბცია ითვლება ერთ-ერთ ყველაზე პოპულარულ ტექნოლოგიად სხვა მეთოდებთან შედარებით მისი დაბალი ღირებულების, უხვი ხელმისაწვდომობის, შთანთქმის მაღალი ხარისხის, მუშაობის მარტივი რეჟიმისა და ბიოდეგრადირების გამო. უფრო მეტიც, მას შეუძლია გაასუფთაოს მაღალი კონცენტრაციის დაბინძურებული ხსნარები და წარმოქმნილი ტოქსიკური ნარჩენებიც მინიმალურია. აქედან გამომდინარე, ადსორბცია შეიძლება ჩაითვალოს ყველაზე ეფექტურ საშუალებად ჩამდინარე წყლების გაწმენდისათვის. ამ კვლევაში „ადსორბცია“ და „იონმიმოცვლა“ გამოიყენება ერთდროულად, რადგან მძიმე მეტალების მოცილება ხსნარიდან დაკავშირებულია როგორც იონმიმოცვლით, ასევე ადსორბციულ პროცესებთან.

დღეისათვის ჩამდინარე წყლების გაწმენდა მძიმე მეტალებისგან ადსორბციული პროცესების გამოყენებით ითვლება მარტივ, იაფ და ეფექტურ მეთოდად. ამ ხერხის ეფექტურობა მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული სორბენტის ბუნებაზე. ამ მხრივ აღიარებულია ბუნებრივი ცეოლითები, პირველ რიგში კლინოპტილოლითი და მორდენიტი, რომლებიც გვხვდება საქართველოს ტერიტორიაზე და ხელმისაწვდომია მსოფლიოს უამრავ ნაწილში. სხვადასხვა ტიპის ცეოლითებს განსხვავებული ადსორბციული ტევადობა გააჩნიათ. მორდენიტი ერთ-ერთი ყველაზე გავრცელებული და გამოყენებადი ცეოლითია, მისი უნიკალური ადსორბციული და კატიონმიმოცვლითი თვისებების გამო. მორდენიტს აქვს საკმაოდ დაბალი Si/Al თანაფარდობა (5:1), რაც იწვევს ტყვიის იონების მაღალი ხარისხით ადსორბირებას. მაგრამ მძიმე მეტალების იონების სორბციის შესწავლა მორდენიტის გამოყენებით ძალიან იშვიათია. მორდენიტის მაღალი შემცველობა საშუალებას გვაძლევს დავაყენოთ მისი ფართო გამოყენების საკითხი, ვინაიდან ჩვენს ქვეყანაში არ არსებობს სინთეზური ცეოლითების წარმოება, მათი შესყიდვა კი საკმაოდ ძვირია.

წყლის სისტემებში მძიმე მეტალების დაბინძურების ხარისხის შემცირება გლობალური გამოწვევაა. დაბინძურების ხარისხი განსაკუთრებულად მაღალია ჩამდინარე წყლებში. აუცილებელია მუნიციპალიტეტისა და მრეწველობისგან გამოყოფილი ჩამდინარე წყალი გაწმენდის შემდეგ მოხვდეს გარემოში. სტრატეგიული გარემოსდაცვითი შეფასების ანგარიშში წარმოდგენილია, რომ კასპიის და შავი ზღვის ზოგიერთი მდინარის კონკრეტულ ნაწილში მძიმე მეტალების კონცენტრაცია აღემატება დასაშვებ ნორმებს. წყლის ხარისხზე პირდაპირ გავლენას ახდენს ადამიანის საქმიანობა: სამთო მრეწველობა, კვებისა და ნავთობის წარმოება, არასტანდარტული და უკანონო ნაგავსაყრელები, სასოფლო-სამეურნეო საქმიანობა და ა.შ. დაბინძურების ყველაზე დიდი წყარო ჩამდინარე მუნიციპალური წყლებია, რომლებიც აბინძურებს მდინარეებს. უმეტეს დასახლებაში არ არსებობს წყლის

გამწმენდი ნაგებობები, ხოლო ის რაც ფუნქციონირებს წმენდს მხოლოდ მექანიკურად. შესაბამისად გარემოსა და ადამიანისთვის განსაკუთრებულად საშიში მძიმე მეტალები პირდაპირ გაედინება გარემოში გამწმენდი ნაგებობების გვერდის ავლით. მძიმე მეტალები აღიარებულია ტოქსიკურ ელემენტებად და მათი არსებობა წყლის სისტემებში მავნე გავლენას ახდენს, როგორც ადამიანის ჯანმრთელობაზე, ასევე ეკოსისტემაზე, რადგან მათ აქვთ ბიოდეგრადირების უნარი და იწვევენ უამრავ დაავადებას. Pb, Zn, Cd და Cr ეს ის ფართოდ გავრცელებული მეტალებია, რომლებიც ადამიანის ორგანიზმში გროვდება და ხელს უშლის მის სრულყოფილ ფუნქციონირებას. როგორც წესი, პატარა ორგანიზმებს ჭამენ დიდი ცოცხალი ორგანიზმები, შესაბამისად მძიმე მეტალები უფრო მაღალი კონცენტრაციით გროვდება დიდ ცოცხალ ორგანიზმში. გამოდის რომ, კვებითი ჯაჭვის მეშვეობით ყველაზე მაღალი ხარისხით მძიმე მეტალები ბიოაკუმულირდება ადამიანის ორგანიზმში.

წყლების ეფექტური გაწმენდისათვის მნიშვნელოვანია, რომ გარემოში არ დარჩეს ქიმიური ნარჩენი. შესაბამისად მოხდება ადსორბენტების სათანადო დამუშავება მათი ხელმეორედ გამოყენების მიზნით. მსოფლიოში არც თუ ისე დიდი ხანია რაც დაიწყო შთანთქმული მძიმე მეტალების დესორბციის შესწავლა.

ადსორბენტი - მეტალის იონი წარმოადგენს ერთ ერთ ურთულეს წონასწორულ სისტემას. მათი სრულყოფილად დახასიათებისთვის საჭიროა მონაცემები როგორც ადსორბენტების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლების, ასევე მათი სორბციული და კომპლექსწარმოქმნის უნარის შესახებ. ამის გარეშე გართულდება ბუნებრივ წყლებში მძიმე მეტალების იონების ფაზათა შორის განაწილების კანონზომიერებების დადგენა.

კვლევის მთავარი მიზანია ეფექტური, მდგრადი, ხელმისაწვდომი და ეკოლოგიურად სუფთა ადსორბენტების მიღება და შესწავლა, როგორც ეფექტური გზა ჩამდინარე წყლების მძიმე მეტალებისგან გასაწმენდად. შეფასდა მორდენიტის ეფექტურობა 4 განსაკუთრებით ტოქსიკური მძიმე მეტალის მიმართ Pb(II), Cd(II), Zn(II) და Cr(VI). სპეციფიური სორბენტის შექმნა დღეისთვის დიდი გამოწვევაა, მნიშვნელოვანია დადგინდეს ოპტიმალური დრო, ტემპერატურა და ა.შ. სამომავლო კომერციული მასშტაბის წარმოებისთვის დაკვირვებით უნდა გაანალიზდეს აღნიშნული პროცესები, რათა სორბციის პროცესმა მაქსიმალური დადებითი შედეგი გამოიღოს.

სამეცნიერო სიახლე. ამ სადოქტორო კვლევაში მოხდა პრაქტიკულად შეუსწავლელი ქართული მინერალური ნედლეულის-მორდენიტის მოდიფიცირება და მათი სრული ფიზიკურ-ქიმიური კვლევა. პირველად გაანგარიშდა მძიმე

მეტალი/მორდენიტი ადსორბციული სისტემისათვის კინეტიკური და თერმოდინამიკური მახასიათებლები;

მიღებული შედეგების გაანალიზება და ინტერპრეტირება სადოქტორო ნაშრომის საბოლოო უმნიშვნელოვანეს ეტაპს წარმოადგენს. კვლევის დასრულებისას შეჯამდა დაკვირვებები, შეფასდა მათი სანდოობა, მონაცემები შედარდა და ჩამოყალიბდა შესაბამისი დასკვნები.

სამეცნიერო პუბლიკაციები. სადისერტაციო კვლევის შედეგები გამოქვეყნებულია 3 სამეცნიერო სტატიის (ერთი Clarivate Analytics Web of Science კლასიფიკატორის მიხედვით დადებით იმპაქტ-ფაქტორის მქონე ჟურნალში, ორი საერთაშორისო რეფერირებად და რეცენზირებად ჟურნალებში) და 6 საერთაშორისო კონფერენციების თეზისების სახით.

ნაშრომის მოცულობა და სტრუქტურა. სადისერტაციო ნაშრომი შედგება შესავლისგან, ოთხი თავისგან, დანართებისგან და 87 ციტირებული ლიტერატურის ნუსხისაგან.

სადოქტორო ნაშრომი შესრულებულია ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტის ქიმიის დეპარტამენტის, ფიზიკური და ანალიზური ქიმიის მიმართულებასა და თსუ-ს ალ. თვალჭრელიძის მინერალური ნედლეულის კავკასიის ინსტიტუტის საგამოცდო ცენტრ „გეოანალიტიკა“-ს მატერიალურ-ტექნიკური ბაზების ხარჯზე.

თავი I. ლიტერატურის მიმოხილვა

1.1 ჩამდინარე წყლების გაწმენდის ტექნოლოგიები

წყლის დაბინძურებასთან ბრძოლის აუცილებელი პირობაა ჩამდინარე წყლების გაწმენდა. ჩამდინარე წყლების გაწმენდის სხვადასხვა მეთოდები არსებობს, რომლებიც შეგვიძლია სამ ძირითად მეთოდად დავყოთ: ქიმიური, ფიზიკური და ბიოლოგიური.

1.1.1 ქიმიური მეთოდები

წყლის ქიმიური გაწმენდისათვის საჭიროა მრავალი ქიმიური ნივთიერების გამოყენება, რაც მოიცავს ტუტე აგენტების, მჟავა აგენტების და ძლიერი ოქსიდანტების დამატებას. ასევე აქტიურად გამოიყენება ქიმიური დალექვის მეთოდები: კოაგულაცია, ფლოტაცია და ელექტროქიმიური მეთოდები (Fu & Wang, 2011). წყლის გაწმენდის ქიმიური ტექნოლოგიები სწრაფი და ეფექტურია, მაგრამ ასევე ენერგეტიკულად ძალიან ძვირია, ის დიდ ენერჯიასა და ქიმიკატების ხარჯვას მოითხოვს. ქიმიური ტექნოლოგიის გამოყენების შემდეგ დარჩენილი ნარჩენები არ ექვემდებარება ხელმეორედ გამოყენებას, საჭიროა მათი განადგურება, რაც ქმნის მეორადი დაბინძურების პრობლემას. წარმოდგენილი მეთოდების ნაკლოვანებები და უპირატესობები შეჯამებულია ცხრილში 1.1.

1.1.2 ფიზიკური მეთოდები

აქტიურად ხდება ფიზიკური მეთოდების გამოყენება, რაც ძირითადად მოიცავს რევერსულ ოსმოსს, მემბრანულ ფილტრაციასა და ადსორბციას. მემბრანული ფილტრაციის მთავარ ნაკლს მისი მაღალი ღირებულება წარმოადგენს. მეტიც, მას აქვს შეზღუდული სიცოცხლის უნარიანობა, მისი გარსის მალეფუჭებადობის გამო. რევერსული ოსმოსი არის ერთ-ერთი პოპულარული მეთოდი, რომელსაც შეუძლია წყლის გასუფთავება ფართო სპექტრის დამაბინძურებლებისგან. ის სამ ძირითად საფეხურს მოიცავს: შეწოვა მემბრანის ზედაპირზე, დიფუზია მემბრანის სისქის მეშვეობით და დესორბცია მემბრანის გაჟღენთილი ზედაპირიდან (Greenlee et al., 2009).

უამრავი ლიტერატურული მონაცემი ადასტურებს, რომ ადსორბცია არის წყლების გაწმენდის ერთ-ერთი ყველაზე პოპულარული მეთოდი. ეს არის მიმზიდველი ალტერნატიული ტექნოლოგია, რომლის შემუშავებით შესაძლებელია ჩამდინარე წყლების მაღალი ხარისხით გაწმენდა. ამისთვის საჭიროა მხოლოდ იაფი ნედლეულის შერჩევა. აქედან გამომდინარე ადსორბცია შეიძლება ჩაითვალოს ეფექტურ საშუალებად ჩამდინარე წყლების გაწმენდისათვის (Dąbrowski, 2001).

ცხრილი 1.1 ფიზიკური და ქიმიური მეთოდების დადებითი და უარყოფითი მხარეები (Kurniawan et al., 2006; Mohammadi et al., 2004)

მეთოდები	უპირატესობები	უარყოფითი მხარეები
მემბრანული ფილტრაცია	შეუძლია ყველა კლასის საღებავის გაუფერულება	შეუძლებელია ფართო მასშტაბით გამოყენება, მაღალი ღირებულება აქვს
იონმიმოცვლა	ოპერატიული, დანაკარგის გარეშე	არ არის ეფექტური საღებავების გაწმენდისთვის
ოზონაცია	გამოიყენება აირებისთვის	მოკლე სიცოცხლისუნარიანობა, დამხმარე ქიმიკატები, მაღალი ღირებულებისაა
დაჟანგვა	სწრაფი და სრულყოფილი მეთოდი	ქიმიური მალალი საჭიროებები, ენერგეტიკული ღირებულებისაა
კოაგულანტები/ფლოკოკულანტები	მარტივი, ეკონომიკურად მიზანშეწონილი	წარმოქმნის დიდი რაოდენობით შლამს და მოითხოვს დიდი რაოდენობით ქიმიურ ნივთიერებებს pH-ის რეგულირებისათვის
ადსორბცია აქტივირებულ ნახშირზე	ეფექტური, მაღალი ტევადობა	რეგენერაცია ძვირია, ადსორბენტის დანაკარგი, არაეფექტურია ფერადი საღებავების წინააღმდეგ
ფოტოქიმია	არ ხდება შლამის და სუნის წარმოქმნა	მეორადი დამაბინძურებელი
ელექტროლიზი	მაღალი ხარისხი ფერის მოსაცილებლად	წარმოქმნის არასასურველ პროდუქტებს, რომლებიც გამოუყენებელია ფართომასშტაბიანი სამუშაოსთვის
ფენტონის რეაგენტები	ეფექტურად აუფერულებს ხსნად და უხსნად	წარმოქმნის შლამებს

საღებავებს	
აქტივირებული ნახშირი	კარგი ელიმინატორი ძალიან მაღალი ღირებულება საღებავებისთვის
ელექტროკინეტიკური კოაგულაცია	ეკონომიკურად მისაღები წარმოქმნის დიდი რაოდენობით შლამს
ელექტრო დიალიზი	მაღალი შერჩევადობა მაღალი ენერგეტიკული ღირებულება
ქიმიური დალექვა	მარტივი მეთოდი, დაბალი ღირებულება შლამის წარმოქმნა, მეორადი დაბინძურება
ადსორბცია	მაღალი შთანქმის ადსორბენტი მოითხოვს პროცენტი რეგენერაციას ან განთავსებას

1.1.3 ბიოლოგიური მეთოდები

წყლების გაწმენდის ბიოლოგიური პროცესი, გულისხმობს გახსნილი და შეტევნარებული ორგანული ნაერთების მოცილებას, ბუნებრივი მიკროორგანიზმების გამოყენებით. ბიოლოგიური ტექნიკა, რომელიც მოიცავს დამაბინძურებლების მიკრობულ დეგრადაციას, ხშირად გამოიყენება ჩამდინარე წყლების გასუფთავებისათვის. გარკვეული ტექნიკური შეზღუდვების გამო, მათი გამოყენება გამკაცრებულია. პროცესი შრომატევადია და მოითხოვს დიდ სამუშაო ტერიტორიას (İşik & Sponza, 2006).

1.2 ჩამდინარე წყლების მახასიათებლები

სუფთა და უსაფრთხო წყალი ყველა ცოცხალი ორგანიზმისთვის სასიცოცხლოდ აუცილებელია. ის ეკოსისტემისა და ეკონომიკის გამართულად ფუნქციონირების წინაპირობაა. წყლის ვარგისიანობას სიცოცხლისთვის და ადამიანების საქმიანობისთვის განსაზღვრავს სხვადასხვა ძირითადი ფიზიკური, ქიმიური და ბიოლოგიური მახასიათებლები. წყლის ხარისხის განსაზღვრა ხდება მისი დანიშნულების მიხედვით. წყლის მახასიათებლები შეიძლება დაიყოს სამ დიდ კატეგორიად:

1. ფიზიკური მახასიათებლები: ტემპერატურა, ფერი, სუნი, სიმღვრივე და შეწონილი ნაწილაკები;
2. ქიმიური მახასიათებლები: ქიმიური შედგენილობა, pH, ელგამტარობა, მინერალიზაცია, სიხისტე, ჟანგბადის ბიოლოგიური მოხმარება;

3. ბიოლოგიური მახასიათებლები: სპეციფიკური ორგანიზმებისა და ორგანიზმების ჯგუფების რაოდენობა.

ქიმიურად დაბინძურებული წყლის ხანგრძლივი ექსპოზიცია ცოცხალ ორგანიზმებთან იწვევს მავნე ზემოქმედებას ჯანმრთელობაზე. გამოყოფილია წყლის რამდენიმე ქიმიური მახასიათებელი, რომელმაც შეიძლება გამოიწვიოს ჯანმრთელობის მნიშვნელოვანი პრობლემები. წყლის ძირითადი ქიმიური მახასიათებლები მოკლედ განიხილება ქვემოთ:

pH: pH არის წყლის მჟავა ან ტუტე არის განმსაზღვრელი. მას გვიჩვენებს წყალბად იონის კონცენტრაციის უარყოფითი ლოგარითმი. pH-ის მასშტაბი მერყეობს 0-დან (ძლიერი მჟავა) 14-მდე (ძლიერი ტუტე) დიაპაზონში. pH-ის რიცხვითი მნიშვნელობის ერთით მომატებისას, ხდება წყალბად იონების კონცენტრაციის 10-ჯერ შემცირება და შესაბამისად მჟავა არის შესუსტება. მტკნარ წყლებში pH-ის დიაპაზონი ვრცელდება დაახლოებით 4.5-დან (მჟავე ტორფიანი წყლები, 10.0-ზე მეტ (სადაც არის წყალმცენარეების ინტენსიური ფოტოსინთეზური აქტივობა) ზღვრებში. თუმცა ყველაზე ხშირად გვხვდება 6.5-8.0 დიაპაზონში. მეთევზეობისთვის დასაშვებია 5.0-9.0; თუმცა სასურველია 6.5-8.5. pH-ის უკიდურეს წერტილებზე (2 ან 13) ხდება ეგზოზონოზისა და ფარფლების ფიზიკური დაზიანება. pH-ის ცვლილებამ შესაძლოა სხვა ნივთიერებები გადაიყვანოს ურო ტოქსიკურ ფორმაში. ამიაკის ტოქსიკურობა, ქლორის დეზინფექციის ეფექტურობა და მძიმე მეტალების ხსნადობა მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული pH-ის ცვლილებაზე.

ელექტროგამტარობა: წყლის გამტარობა არის ელექტრული დენის გატარების უნარი, მასში გახსნილი მარილების დისოციაციის ხარჯზე. წყალში არსებული ძირითადი კატიონებია: ნატრიუმი (Na^+), კალიუმი (K^+), კალციუმი (Ca^{+2}) და მაგნიუმი (Mg^{+2}). მთავარ ანიონებს მიეკუთვნება: ქლორიდი (Cl^-), სულფატი (SO_4^{-2}), კარბონატი (CO_3^{-2}) და ჰიდროკარბონატი (HCO_3^-). ნიტრატებს (NO_3^-) და ფოსფატებს (PO_4^{-3}) უმნიშვნელო გავლენა აქვთ ელგამტარობის მნიშვნელობაზე, თუმცა ისინი ძალიან მნიშვნელოვანია ბიოლოგიურად. ელგამტარობა დაბინძურების კუთხით ნაკლებ საინტერესოა, მაგრამ ძალიან მნიშვნელოვანია წყლის სიხისტის, ტუტიანობისა და გახსნილი მარილების განსაზღვრისათვის. ელგამტარობა სხვადასხვა ობიექტის წყალში განსხვავებულია: მიწისქვეშა წყალი, სასოფლო-სამეურნეო წყალი, მუნიციპალური ჩამდინარე წყალი, ნალექი. აქედან გამომდინარე, ელგამტარობა შესაძლოა მიუთითებდეს ჩამდინარე წყლების გაჟონვაზე.

ტუტიანობა: წყლის ტუტიანობას ძირითადად კარბონატ იონის არსებობა განაპირობებს, რომლებიც ნიადაგიდან ხვდება წყალში. ის ასახავს წყლის ბუფერულ სიმძლავრესა და კარბონატ და ჰიდროკარბონატ იონების შემცველობას. ტუტე მნიშვნელოვანია წყლის ხარისხისათვის, რადგან მას აქვს ბუფერული დაცვა pH-ის სწრაფი ცვლილებისგან. ზედაპირულ წყლებში ტუტიანობის მაღალი დონე ანეიტრალებს მჟავა წვიმებისა და სხვა მჟავა ნარჩენების მავნე ზემოქმედებას. ნაკადულებში ტუტიანობაზე გავლენას ახდენს ქანები და ნიადაგები, გარკვეული ტიპის მცენარეები და ზოგიერთი სამრეწველო ჩამდინარე წყლები. მაგალითად ტბებს დაბალი საკვები ნივთიერებებით აქვთ დაბალი ტუტიანობის ხარისხი, ხოლო მაღალი საკვები ნივთიერებებით მაღალი ტუტიანობა.

სიხისტე: სიხისტე არის წყლის ბუნებრივი მახასიათებელი, რომელსაც შეუძლია მისი გემოვნური თვისებების ცვლილება. წყლის სიხისტეს განაპირობებს მასში არსებული კალციუმისა და მაგნიუმის იონების შემცველობები. ძირითადად განარჩევენ სიხისტის ორ ტიპს: დროებითი (კარბონატული) და მუდმივი (არაკარბონატული) სიხისტეები. წყლის დროებითი სიხისტის მოშორება შესაძლებელია მისი ადუღებით.

ტერმინი „ჩამდინარე წყლები“ ნიშნავს ნებისმიერ წყალს, რომლის ხარისხიც შემცირდა ადამიანის საქმიანობიდან გამომდინარე. ჩამდინარე წყლები შედგება როგორც თხევადი, ასევე მყარი ნარჩენებისგან, რომლებიც გამოიყოფა საცხოვრებელი, კომერციული, სამრეწველო და სასოფლო-სამეურნეო ობიექტებიდან. ჩამდინარე წყლები შეიძლება კლასიფიცირდეს, როგორც სახიფათო ან არასაშიში. მრავალი ტიპის დამაბინძურებელს შევხვდებით ჩამდინარე წყლებში.

ჩამდინარე წყლების დამაბინძურებლებს, როგორც წესი, წარმოადგენს ორგანული და არაორგანული ნაერთების კომპლექსური ნარევი. ჩამდინარე წყლებში ნაპოვნი მძიმე მეტალების უმეტესობა არაორგანული ფორმითაა. თუმცა ზოგიერთ ინდუსტრიაში, როგორცაა ტექსტილი და საღებავები, მძიმე მეტალები გვხვდება ორგანულ ფორმაში. შესაბამისად, ამ ორი ფორმისათვის გაწმენდის მეთოდებიც განსხვავებულია.

შემუშავებულია ჩამდინარე წყლებში დამაბინძურებლების კონცენტრაციის შეფასების მრავალი მეთოდი, რომელთა გამოყენება არ საჭიროებს კონკრეტული ჩამდინარე წყლების ქიმიური შემადგენლობის ცოდნას. ორგანული დამაბინძურებლების ანალიზის ყველაზე გავრცელებული მეთოდია ჟანგბადის ბიოქიმიური მოთხოვნის განსაზღვრა (BOD), გამოიყენება როგორც ჟანგბადის

რაოდენობის საზომი, რომელიც საჭიროა ბიოდეგრადირებადი ორგანული ნივთიერებების დასაჟანგად აერობული ბიოქიმიური მოქმედებით.

1.2.1 მძიმე მეტალებით დაბინძურება

მძიმე მეტალების შემცველობა ჩამდინარე წყლებში იზრდება ადამიანის საქმიანობის ზრდასთან ერთად. მაგალითად: ელექტრული მრეწველობა, ბატარეები, პესტიციდები, სამთო მრეწველობა, ტექსტილის მრეწველობა, ნავთობქიმიკატები, ქაღალდის წარმოება და ელექტროლიზის გამოყენება. მძიმე მეტალები არ არის ბიოდეგრადირებადი (El-Sherif et al., 2013) და შესაძლოა იყოს კანცეროგენებიც (Qasem et al., 2021; Zou et al., 2016), შესაბამისად მძიმე მეტალების მაღალმა შემცველობამ ჩამდინარე წყლებში შესაძლოა გამოიწვიოს ცოცხალი ორგანიზმების ჯანმრთელობის სერიოზული პრობლემები. ყველაზე გავრცელებულ მძიმე მეტალებს შორისაა ტყვია(Pb), თუთია(Zn), კადმიუმი(Cd) და ქრომი(Cr). ზოგიერთი მეტალის ძალიან მცირე შემცველობამაც კი შესაძლოა სახიფათო გავლენა იქონიოს ადამიანის ჯანმრთელობაზე. ცხრილი 1.2 აჯამებს ზემოხსენებული 4 მძიმე მეტალის ძირითად წყაროებს, მოყვანილია ჯანმრთელობაზე ზემოქმედება და სასმელ წყალში მათი დასაშვები ნორმები.

ცხრილი 1.2. ჩამდინარე წყლებში არსებული მეტალების (Pb, Zn, Cd, Cr) გავრცელების წყაროები და მათი გავლენა ჯანმრთელობაზე, ჯანდაცვის მსოფლიო ორგანიზაციის (WHO) რეკომენდაციების მიხედვით (Demiral et al., 2021)

მძიმე მეტალი	ძირითადი წყაროები	დაზარალებული სისტემები და ორგანოები	დასაშვები ნორმები (მკგ/ლ)
ტყვია (Pb)	ტყვიაზე დაფუძნებული ბატარეები, შედუღება, შენადნობები, საკაბელო საფარის პიგმენტები, ჟანგის ინჰიბიტორები, საბრძოლო მასალა, საღებავები, ჭიქურები და პლასტმასის სტაბილიზატორები.	ძვლები, ღვიძლი, თირკმელები, ტვინი, ფილტვები, ელენთა, იმუნური სისტემა, ჰემატოლოგიური სისტემა, გულსისხლძარღვთა სისტემა და რეპროდუქციული სისტემა.	10
თუთია (Zn)	სპილენძის საფარი, რეზინის პროდუქტები,	კუჭის კრუნჩხვები, კანის გაღიზიანება,	3000

	ზოგიერთი კოსმეტიკური საშუალება და აეროზოლური დეოდორანტები.	ღებინება, გულისრევა და ანემია.	
კადმიუმი (Cd)	ბატარეები, საღებავები, ფოლადისა და პლასტმასის მრეწველობა, მეტალურგიული ქარხნები და კოროზირებული გალვანური მილები.	ძვლები, ღვიძლი, თირკმელები, ფილტვები, ტვინი, იმუნური და ღულის სხლძარღვთა სისტემები.	3
ქრომი (Cr)	ფოლადისა და მერქნის ქარხნები, ტანინები, წამლები, კატალიზატორები, ფოტომასალები.	კანი, ფილტვები, თირკმელები, ღვიძლი, ტვინი, პანკრეასი, კუჭნაწლავისა და რეპროდუქციული სისტემები.	50

ამგვარად ზემოთაღნიშნული ოთხივე მძიმე მეტალი სერიოზულ გარემოსდაცვით პრობლემას წარმოადგენს ზედაპირული და მიწისქვეშა წყლებისათვის. ყველაზე მეტი ზიანის მომტანია ანთროპოგენური ფაქტორები, რომლებიც იწვევს მძიმე მეტალების გარემოს ობიექტებში მიგრირებას, რაც მნიშვნელოვან საფრთხეს უქმნის ადამიანის ჯანმრთელობას.

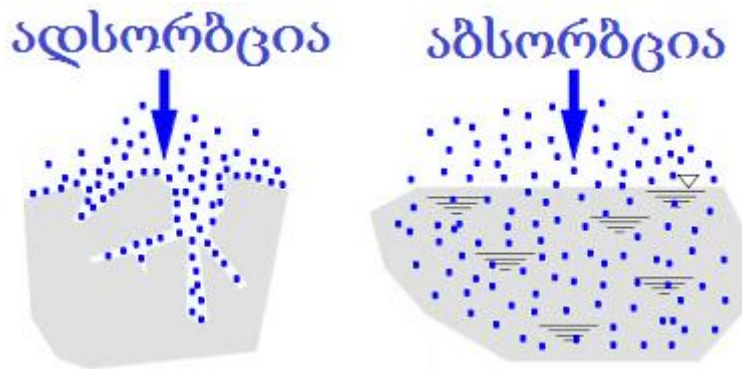
1.3 ადსორბციული, იონმიმოცვლითი და დესორბციული პროცესები

1.3.1 ადსორბცია

ადსორბციული ტექნოლოგია ახალია, მაგრამ მისი ფესვები ანტიკური ხანიდან მოდის, როდესაც ეს ტექნიკა გამოიყენებოდა ყოველგვარი დეტალური ცოდნის გარეშე (Donohue & Aranovich, 1998). მეთხუთმეტე საუკუნემდე არ გვხვდება ადსორბციის უფრო ზუსტი აღწერილობა რაც იტალიელმა არქიტექტორმა და მხატვარმა ლეონ ბატისტა ალბერტმა აღწერა თავის წიგნში- L'architettura: „ არ შემოძლია უარყო ,რომ ღამის ტენიან ჰაერს იზიდავს დედამიწა ან თვითნებურად ხვდება ფორებში, რომელიც ადვილად შეიძლება კონდენსირდეს“. ეს იყო პირველი ცნობები ადსორბციაზე. ტერმინი „ადსორბციული იზოთერმი“ პირველად გამოიყენა ოსვალდმა 1885 წელს.

ადსორბცია არის ფიზიკური და ქიმიური პროცესი, რომლის დროსაც ნივთიერება (როგორც წესი გაზი ან სითხე) გროვდება მყარ ფაზაში ან ორი ფაზის გამყოფ ზედაპირზე. შთანთქმის ადგილის მიხედვით არსებობს განსხვავება აბსორბციასა და ადსორბციას შორის (სურ 1.1). მოლეკულები ცდილობენ კონცენტრირდნენ ადსორბენტის ზედაპირზე, ვან-დერ-ვაალსის ძალების მეშვეობით.

სორბციული პროცესების გამოკვლევა და ადსორბენტების დახასიათება მოითხოვს ანალიზის მგრძობიარე მეთოდებს, რომლებიც ახლაც ჩამოყალიბების პროცესშია. ყველაზე ფართოდ ადსორბციული პროცესების დახასიათებისთვის გამოიყენება: ატომურ-ადსორბციული სპექტროსკოპია (AAS), თერმოგრავიმეტრული ანალიზი(TGA), დიფერენციალური სკანირების კოლორიმეტრია (DSK), მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპია (SEM) და ა.შ.



სურ. 1. 1 ადსორბციის პროცესი - ატომები, იონები ან მოლეკულები განთავსდებიან ადსორბენტის ზედაპირზე, აბსორბციის პროცესი - ატომები, იონები ან მოლეკულები შედიან შთანთქმელი ნივთიერების მოცულობაში.

1.3.2 ფიზიკური და ქიმიური ადსორბცია

ადსორბციის პროცესი შეიძლება დაიყოს ორ ძირითად ტიპად: ფიზიკური ადსორბცია (ფიზოსორბცია) და ქიმიური ადსორბცია (ქემოსორბცია).

ფიზიკური ადსორბცია არის უმარტივესი იმობილიზაციის პროცესი, რომლის დროსაც მოლეკულები ემაგრება ზედაპირს სუსტი კავშირების საშუალებით, როგორცაა: ვანდერ-ვაალსური ძალები, წყალბადური ბმები და ჰიდროფობული ურთიერთქმედებები(Grieshaber et al., 2008). ფიზიკური სორბცია ხდება სითხისა და მყარი ზედაპირის შეხების შედეგად. გაზომვები ხორციელდება სხვადასხვა კარგად შემუშავებული ტექნიკის გამოყენებით და ინტერპრეტირებულია თანამედროვე დახვეწილი მეთოდების საშუალებით. ფიზოსორბციული ექსპერიმენტებით დგინდება თერმოდინამიკური წონასწორობა სითხესა და ადსორბირებულ ფაზას

შორის(Hammond & Conner, 2013). ფიზოსორბცია მარტივი პროცესია, მაგრამ ხშირად განიცდის გარკვეულ წილად შექცევადობას. შესაბამისი მეთოდების გამოყენებით შეიძლება მარტივად მოხდეს ადსორბენტის რეგენერაცია და მისი შემდგომი გამოყენება დესორბციული პროცესების გამოყენებით. ადსორბციაში, როგორც წესი, ხშირია ძლიერი ურთიერთქმედება ჰიდროფობიურ ჯგუფებსა და მემბრანის ზედაპირს შორის(Xia et al., 2019).

ადსორბციის მექანიზმი ხშირად ფიზიკურ ხასიათს ატარებს, მაგრამ შეიძლება იყოს ქიმიურიც. ფიზოსორბციასა და ქემოსორბციას შორის განსხვავებები მოცემულია ცხრილში 1.3.

ცხრილი 1.3. ფიზიკური და ქიმიური ადსორბციის მახასიათებლები.

თვისებები	ფიზიკური სორბცია	ქემოსორბცია
ბმის ენერგია	ვან-დერ ვალსური	ქიმიური ბმის მსგავსი
ადსორციის სითბური ეფექტი	ნაკლებია, 10-40 კჯ მოლი ⁻¹	მეტია, 20-100 კჯ მოლი ⁻¹
ქიმიური ცვლილება	არ აღინიშნება	ნაერთის წარმოქმნა ზედაპირზე
შექცევადობა	სრულიად შექცევადი, ე.ი. შესაძლებელია ადსორბატის დესორბცია	პროცესი შეუქცევადია, დესორბციული ნაერთი განსხვავებულია ადსორბციულისგან
აქტივაციის ენერგია	ძალიან დაბალია (ახლოსაა ნულთან)	მაღალია, მსგავსია ქიმიური რეაქციების
ტემპერატურის გავლენა	უარყოფითი	გარკვეულწილად ტემპერატურა დადებითია, ე.წ. გააქტივებული ადსორბცია
ადსორბატ-ადსორბენტის ურთიერთქმედება	ძალიან დაბალია	მაღალია

ქიმიური ადსორბცია, ასევე ცნობილი როგორც ქემოსორბცია, მყარდება ადსორბენტსა და ადსორბატს შორის ძლიერი ქიმიური კავშირების გავლენის ქვეშ, როგორცაა იონური ან კოვალენტური ბმები. შესაბამისად, ქემოსორბცია შესაძლოა შეუქცევადი პროცესი იყოს და მოითხოვდეს მაღალ ენერგიას რეგენერაციისთვის. ქემოსორბცია მყარდება ძალიან მაღალ ტემპერატურაზე და ადსორბციის ენერგიაა 200-400 კჯ/მოლი. აქტივაციის ენერგია როგორც წესი ძალიან მაღალია მაღალი წნევის დროს. შედეგად ადსორბენტის ზედაპირზე მიიღება ადსორბატის მონო შრე. ქემოსორბციაზე გავლენას ახდენს ისეთი პარამეტრები როგორცაა: pH, კონტაქტის დრო და სიჩქარე, ნაწილაკების ზომები, საწყისი კონცენტრაცია, ტემპერატურა და იონმიმოცვლითი ტევადობა. თითოეული პარამეტრი გავლენას ახდენს ადსორბციის პროცესზე და ადსორბციის სიჩქარის განმსაზღვრელი ფაქტორია.

მძიმე მეტალებისგან გასაწმენდად, ადსორბცია ითვლება ერთ-ერთ ყველაზე პოპულარულ ტექნოლოგიად სხვა მეთოდებთან შედარებით მისი დაბალი ღირებულების, უხვი ხელმისაწვდომობის, შთანთქმის მაღალი ხარისხის, მუშაობის მარტივი რეჟიმისა და ბიოდეგრადირების გამო. უფრო მეტიც, მას შეუძლია გაასუფთაოს მაღალი კონცენტრაციის დაბინძურებული ხსნარები და წარმოქმნილი ტოქსიკური ნარჩენებიც მინიმალურია(CRINI, 2006).

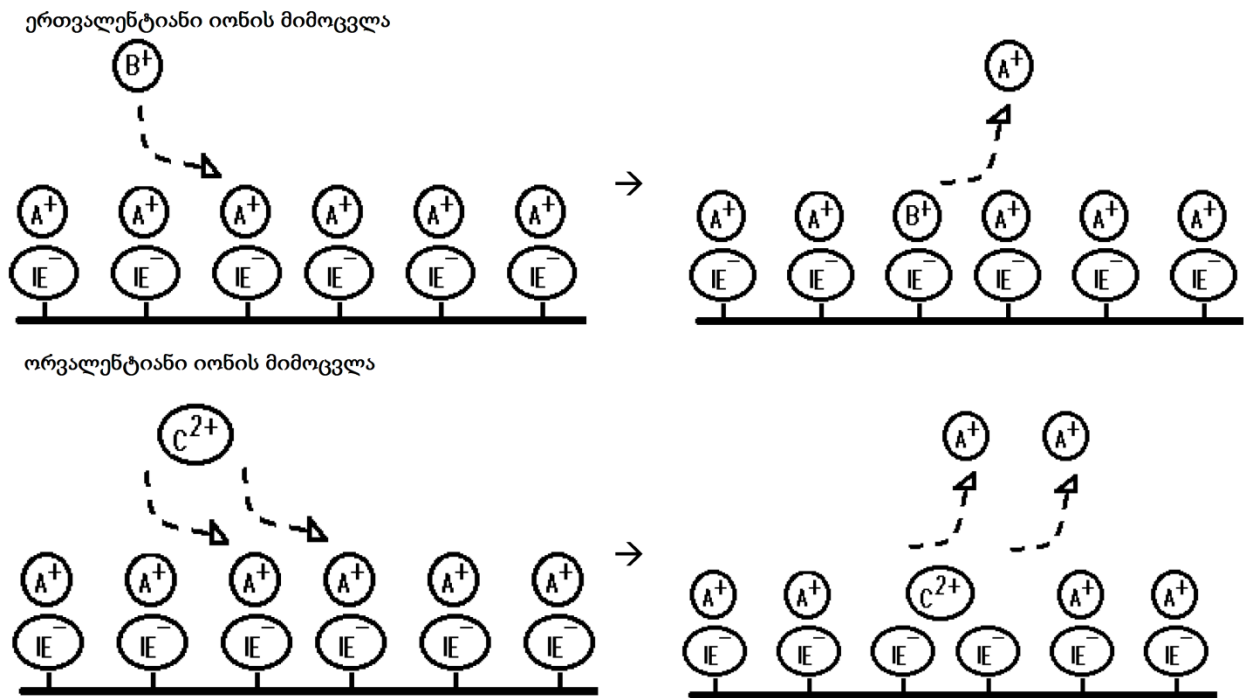
1.3.3 იონმიმოცვლა

პირველი ციტირება იონების მიმოცვლის პროცესზე, შეგვიძლია ვნახოთ არისტოტელეს შრომებში, მაგრამ პირველად იონმიმოცვლის პროცესი ჩატარდა 1850 წელს. კვლევის მიზანი იყო ამონიუმის სულფატის ნიადაგში გადატანა. აღმოჩნდა რომ შეგროვებული ფილტრატი შეიცავდა კალიუმის სულფატს ამონიუმის სულფატის ნაცვლად. ამ აღმოჩენის მნიშვნელობა (იონმიმოცვლის თვალსაზრისით) კარგად არ იყო გააზრებული იმ პერიოდისთვის. მოგვიანებით გაირკვა რომ ეს პროცესი შექცევადი იყო და აქტიურად დაიწყო ამ უნარის გამოყენება წყლების დასარბილებლად(KELLER 2005 *Basic Ion Exchange 1*, n.d.).

იონმიმოცვლა არის ქიმიური პროცესი, მაგრამ ადსორბცია, როგორც აღვნიშნეთ, შეიძლება იყოს ქიმიური ან ფიზიკური. იონმიმოცვლა მიეკუთვნება იონების გაცვლის შექცევად პროცესს მყარ და თხევად ფაზას შორის, რის შედეგადაც მყარი ფაზის სტრუქტურა უცვლელია. როგორც წესი მყარი ფაზა არ უნდა იხსნებოდეს სითხეში იონმიმოცვლითი პროცესების დროს(Grimshaw, 1975). იონმიმოცვლა ფართო გამოყენებას პოვებს ჩამდინარე წყლების გაწმენდის პროცესში, მას შეუძლია გამოიწვიოს სრული დემინერალიზაცია ერთდროულად კათიონისა და ანიონის მიმოცვლის გზით. ცეოლითების სტრუქტურაში შედიან ისეთი კატიონები,

რომლებიც ადვილად მიმოიცივლებიან ხსნარში არსებულ სხვა კატიონებთან. ცეოლითების ეს თვისება გამოყენებულია წყლის დასარბილებლად, ცეოლითის კარკასში არსებული ნატრიუმისა და კალიუმის იონები მიმოიცივლებიან წყალში არსებულ „ხისტ“ მაგნიუმთან და კალციუმთან(Álvarez-Ayuso, 2003).

იონმიმოცვლით პროცესში, ადსორბენტის კარკასში არსებული იონი ჩანაცვლდება ადსორბატის იონით. სურ. 1.2-ზე ნაჩვენებია ერთ- და ორვალენტიანი იონების მიმოცივლის მაგალითი. აქ ნათლად ჩანს მუხტის მნიშვნელობები სტექიომეტრიულ



სურ. 1.2. იონ მიმოცივლების მუხტი, A^+ - კარკასში დაბალანსებული კატიონი, B^+ - ერთვალენტიანი იონის მუხტი, C^{2+} - ორვალენტიანი კატიონის მუხტი.

ოუალიდ ჰამდაუიმ განაცხადა რომ ადსორბციის პროცესიც და იონმიმოცივლა ერთმანეთთან არის დაკავშირებული. ამასთანავე თითოეულს თავისი გამოყენების სფერო აქვს(Hamdaoui, 2009). ადსორბცია არის პროცესი, რომლის დროსაც ადსორბატი აკუმულირდება საზღვარზე და ეს გამყოფი ზედაპირი შესაძლოა იყოს: თხევადი-თხევადი, მყარი-თხევადი, გაზი-მყარი და გაზი-სითხე.

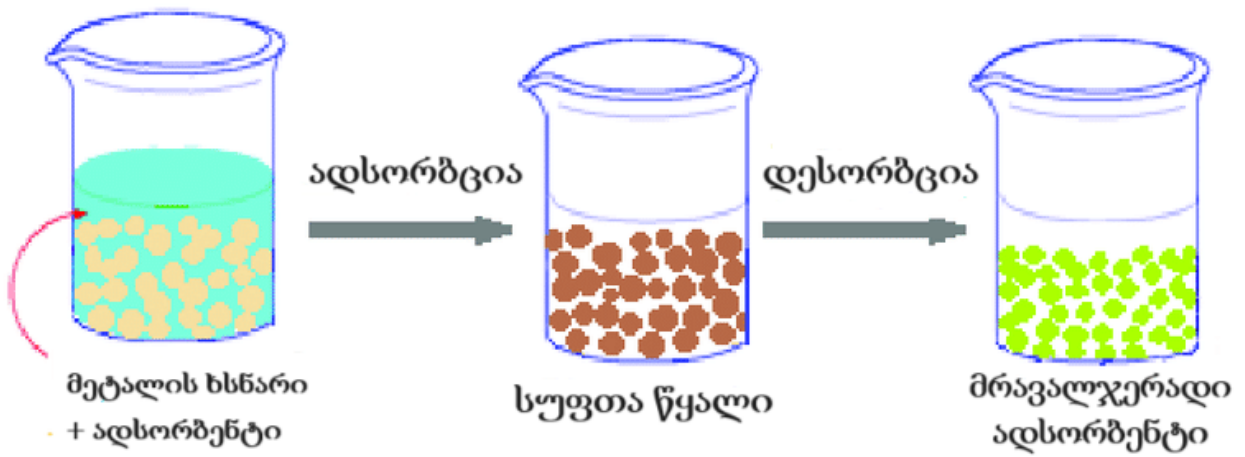
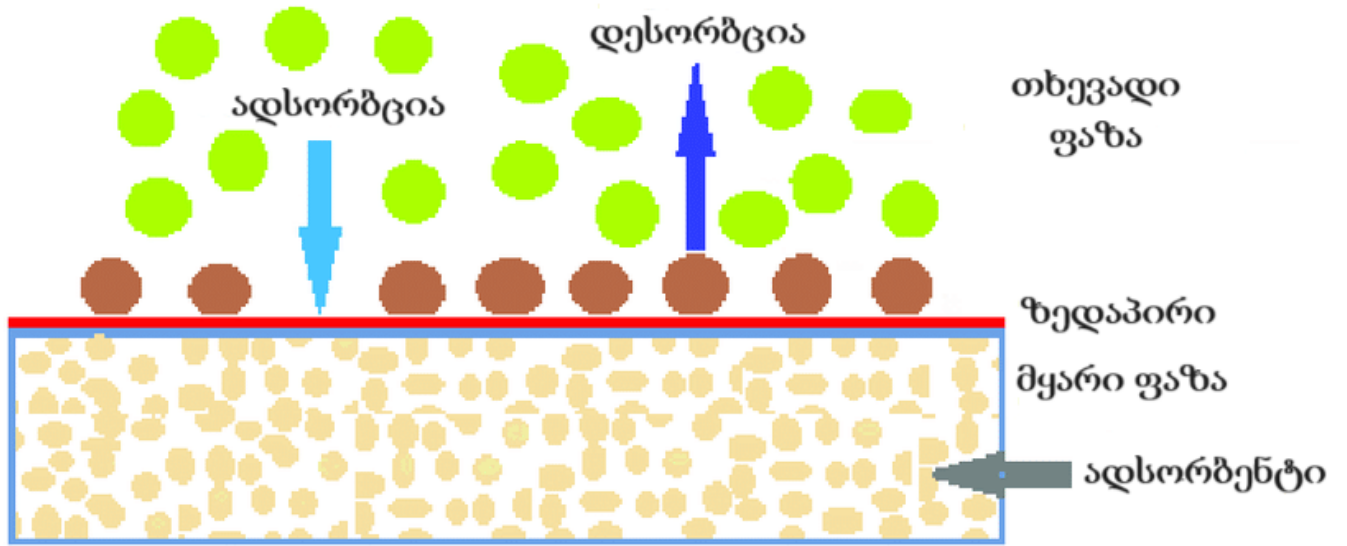
სადისერტაციო ნაშრომში ტერმინები „ადსორბცია“ და „იონმიმოცივლა“ გამოიყენება ერთდროულად, რადგან მძიმე მეტალების მოცილება ხსნარიდან ასოცირდება როგორც იონმიმოცივლით, ასევე ადსორბციულ პროცესებთან.

1.3.4 დესორბციული პროცესები

ადსორბენტის ადსორბატით გაჯერების შემდეგ გადავდივართ რეგენერაციის ეტაპზე (დესორბცია). ადსორბენტის ეფექტურობას განსაზღვრავს დესორბციის პროცესი, რომელიც აუცილებელია, როგორც ადსორბენტის რეგენერაციისთვის, ასევე ადსორბირებული მეტალის აღდგენისათვის (Cherbański & Molga, 2009). ადსორბცია-დესორბციის პროცესის ძირითადი მექანიზმი წარმოდგენილია სურ. 1.4-ზე.

დესორბციის პროცესი გამოყენება შეიძლება ადსორბციის მექანიზმის დასადგენად. ის გვიჩვენებს შეიძლება თუ არა რომ, ადსორბციის პროცესი იყოს შექცევადი წონასწორობის დროს ადსორბციისა და დესორბციის პროცესების სიჩქარის შედარებით (Katsou et al., 2011). მაგალითისთვის, (Mendoza-Barrón et al., 2011) სტატიაში იტყობინებიან, რომ ადსორბცია არ იყო შექცევადი pH-ის სხვადასხვა მნიშვნელობებზე, ვინაიდან წონასწორობა დესორბციის საფეხურზე განსხვავდება ადსორბციის იზოთერმისგან. მათემატიკური მოდელები ავსებენ ექსპერიმენტულ კვლევებს ადსორბციული სისტემების დიზაინისა და ადსორბცია/დესორბციის პროცესების დინამიკური ქცევის ოპტიმიზაციისთვის (Taamneh & Al Dwairi, 2013). მათემატიკური მოდელირებისთვის გადამწყვეტია ოპერაციული პარამეტრების განსაზღვრა, როგორცაა: კონტაქტის დრო, მორევის სიჩქარე, pH, საწყისი კონცენტრაცია, ადსორბენტის დოზა, ნაწილაკების ზომა, ნაკადის სიჩქარე და ა.შ. (Batool et al., 2018; Patel, 2022).

სხვადასხვა იზოთერმული მოდელით შესაძლებელია ადსორბციული წონასწორობის მოდელირება. ლიტერატურული მონაცემების მიხედვით, ლენგმუირის მოდელი ყველაზე კარგად შეესაბამება ცეოლითებზე მძიმე მეტალების ადსორბციის პროცესს (Rakhym et al., 2020). ადსორბციულ/დესორბციული პროცესების მათემატიკური მოდელირება შესაძლებელია ბუნებრივი ცეოლითების მახასიათებლებისა და მოქმედი პარამეტრების ანალიზის მიხედვით.



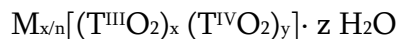
სურ. 1.4. წყალში ლითონების იონების ადსორბცია-დესორბციის მექანიზმი (Zaimee et al., 2021).

1.4 ცეოლითების ზოგადი დახასიათება

ტერმინი ცეოლითი (ბერძნულად ნიშნავს „მდულარე ქვას“) პირველად გამოიყენა A. F. Crönstedt-მა 1756 წელს. ეს ნანოფოროვანი კრისტალური მასალები დღემდე ფართო გამოყენებას პოვენს კატალიზიდან დაწყებული იონმიმოცვლამდე. ყოველწლიურად ქვეყნდება სინთეზის ახალი მეთოდები. ცეოლითები გვხვდება ბუნებაშიც და შესაძლებელია მათი სინთეზიც, რაც წლების განმავლობაში ასევე დიდ ყურადღებას იქცევდა მთელი რიგი ფაქტორების გამო, რომელიც გავლენას ახდებს მიღებულ პროდუქტზე. ერთ-ერთი მათ შორის არის ორგანული სტრუქტურის აგენტები, ორგანული მოლეკულები, რომლებიც გავლენას ახდენენ მიღებული ცეოლითის სტრუქტურის ტიპზე.

ზოგადად, ცეოლითის დახასიათება შესაძლებელია სამი ძირითადი კომპონენტით: კარკასის ტოპოლოგია, ალუმინის არსებობის გამო მესრის უარყოფითი მუხტის მაკომპენსირებელი კატიონების არსებობა და ცეოლითური წყალი.

ცეოლითური მასალები არის კრისტალური ტექტოსილიკატები, რომელთაც აქვთ ძალიან რთული სამგანზომილებიანი სტრუქტურა. არაორგანული მასალების ამ კლასის თავისებურება ისაა, რომ მათი კრისტალები შედგება TO_4 ტეტრაედრებისაგან, რომლის წვეროებს აკავშირებს ჟანგბად ატომები (Bruce et al., 2010). T წარმოადგენს სამ ან ოთხ ვალენტიან კატიონს, რომელიც ქმნის ცეოლითების შესაძლო კომპოზიციების ფართო სპექტრს, ჩვეულებრივ აღნიშნავს Si და/ან Al. არსებობს ქიმიურად უფრო მრავალფეროვანი მასალები, რომლებშიც სილიციუმი და ალუმინი ჩანაცვლებულია P, Fe და Be. თუმცა, უპირატესობა ენიჭება მასალებს, სადაც სილიციუმის შემცველობა მაღალია, რადგან ისინი ინარჩუნებენ მაღალ თერმულ და ჰიდროთერმულ სტაბილურობას დამუშავების პროცესში (Morris & Cejka, 2015). როგორც მიკროფოროვანი მასალები ცეოლითები შეიცავენ არხებსა და ღრუებს, შესაბამისად ღრუებში არსებული ჭარბი სტრუქტურული მუხტის კომპენსირებისთვის ჩართულია კატიონები. ცეოლითების ზოგადი შემადგენლობა შეიძლება ასე ჩაიწეროს:

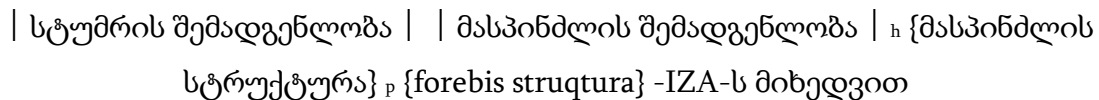


სადაც n, x,y, და z-ის მნიშვნელობებს განაპირობებს სინთეზის მეთოდი და ცეოლითის სტრუქტურა.

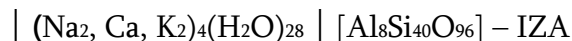
ცეოლითების შემადგენლობის შესწავლისას დადგინდა, რომ შეუძლებელია Al-O-Al ბმების წარმოქმნა ორ მომიჯნავე $[AlO_4]$ ტეტრაედრს შორის, ამიტომ თანაფარდობა Si/Al არ შეიძლება იყოს 1-ზე ნაკლები. ეს პრინციპი ცნობილია, როგორც ლოვენშტეინის წესი (LonwnNsrBrN et al., n.d.).

ამჟამად კარკასის სიმკვრივე (FD - framework density, T - ატომების რაოდენობა 1000 Å³) გამოიყენება ცეოლითებისა და მათი მსგავსი მასალების გასარჩევად უფრო მკვრივი ტექტოსილიკატებისგან. კარკასის მაქსიმალური სიმკვრივე FD ცეოლითებისათვის არის 21 T ატომი/1000 Å³, მაგალითად მორდენიტისთვის ის არის 17.0 T ატომი/1000 Å³ (IZA).

ახალი მასალების მზარდი რაოდენობისა და მათი მსგავსი სტრუქტურის გამო, სხვადასხვა ცეოლითების კატეგორიზაციისა და დაჯგუფების საჭიროება გაჩნდა. ცეოლითების აღწერის სხვადასხვა გზა არსებობს. IUPAC-ის მიერ მიღებული ნომენკლატურა განსხვავდება ზემოთ წარმოდგენილი ფორმულისგან და ასე ჩაიწერება:



ტერმინი „IZA“ არის შემოკლებული აღნიშვნა ცეოლითის საერთაშორისო ასოციაციის, (International Zeolite Association - IZA) რომელიც 1977 წელს დაარსდა. IZA აკონტროლებს ახალი მინერალებისა და მასალების აღმოჩენასა და სინთეზს, რათა მოხდეს ახალი ნაერთების კლასიფიცირება. აღმოჩენილი ცეოლითების ყველა ტიპი და მათთან დაკავშირებული მასალების სია ხელმისაწვდომია 2001 წლიდან IZA-ს ოფიციალურ საიტზე www.iza-online.org. ამჟამად მიღებულია ასობით სტრუქტურული კოდი. ამ ნომენკლატურის ერთ-ერთი მაგალითია:

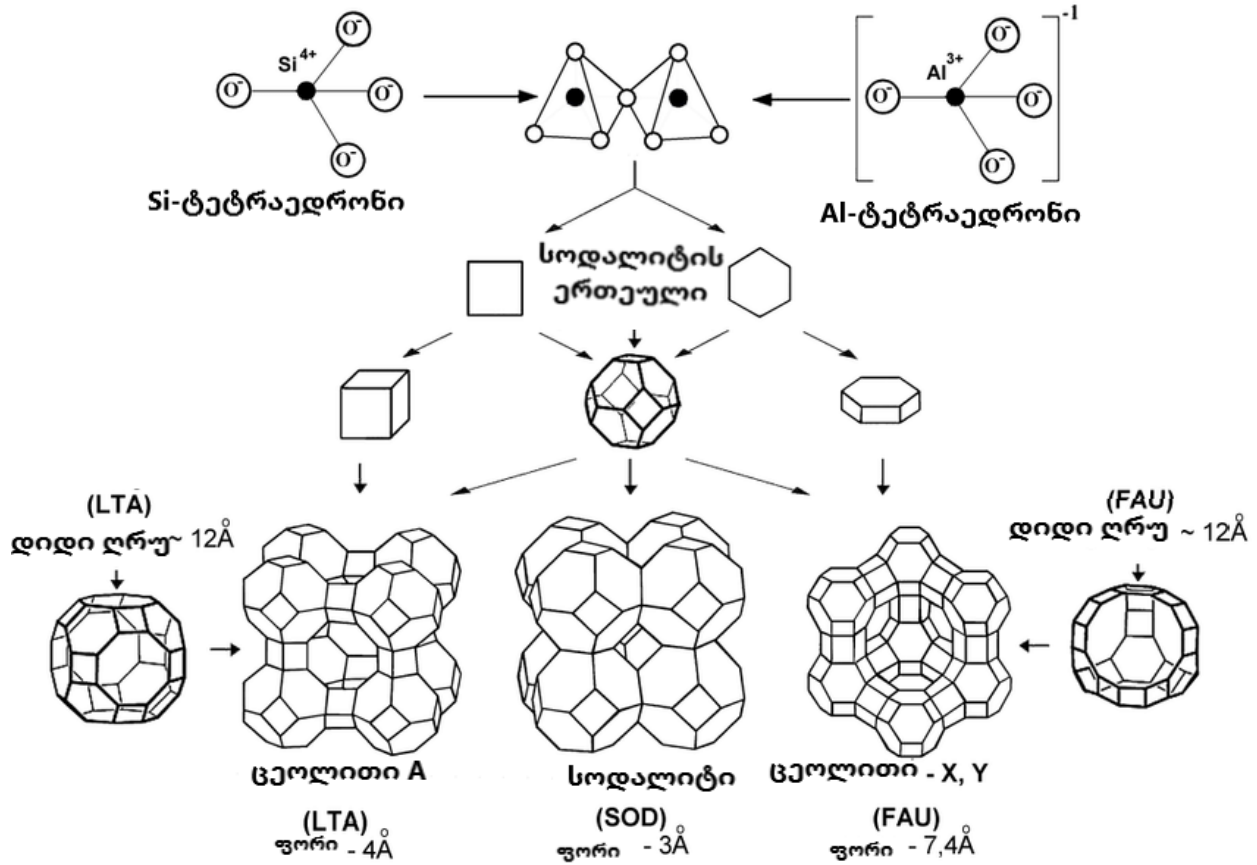


ცეოლითების ძირითადი კლასიფიკაცია ხდება მათი მიკროფორებისა და არხების სისტემის მიხედვით. ისინი შეიძლება დაიყოს მცირე, საშუალო, დიდი და განსაკუთრებულად დიდი ფორების მქონე ცეოლითებად (ცხრილი 1.4).

ცხრილი 1.4. ცეოლიტების კლასიფიკაცია ფორების ზომის მიხედვით

ფორის ზომა	ტეტრაედრების რიცხვი	ფორის დიამეტრი Å	მაგალითი
პატარა	8	4	PST-1
საშუალო	10	5.5	ZSM-5
დიდი	12	7.5	ZSM-12
განსაკუთრებით დიდი	>12	>7.5	CIT-5

წარმოვადგინოთ ცეოლიტის შემადგენლობა შემდეგი ზოგადი ფორმულით: $M_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]zH_2O$, სადაც n არის M მეტალის კატიონის მუხტი, ხოლო x, y და z მნიშვნელობები დამოკიდებულია ცეოლიტის ტიპზე. მაგალითად NaA ცეოლიტის, რომელიც ასევე ცნობილია როგორც LTA (Lined Type A), შესაბამისი ფორმულაა $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$, რაც გულისხმობს რომ ცეოლიტს აქვს 12 ტეტრაედრი თითოეულ უჯრედულ ერთეულში, რომელიც დაკავებულია 12 Na ატომით და 27 წყლის მოლეკულით. X და Y ცეოლიტები მიეკუთვნებიან ფოჯაზიტის (FAU), ფოჯაზიტი-Na, ფოჯაზიტი-Mg ან ფოჯაზიტი-Ca ჯგუფებს, მათ აქვთ იგივე ძირითადი ფორმულა: $(Na_2, Ca, Mg)_{3.5}[Al_7Si_{17}O_{48}] \cdot 32(H_2O)$. აღნიშნული სამი ტიპის ცეოლიტის სტრუქტურები წარმოდგენილია (სურ. 1.5).

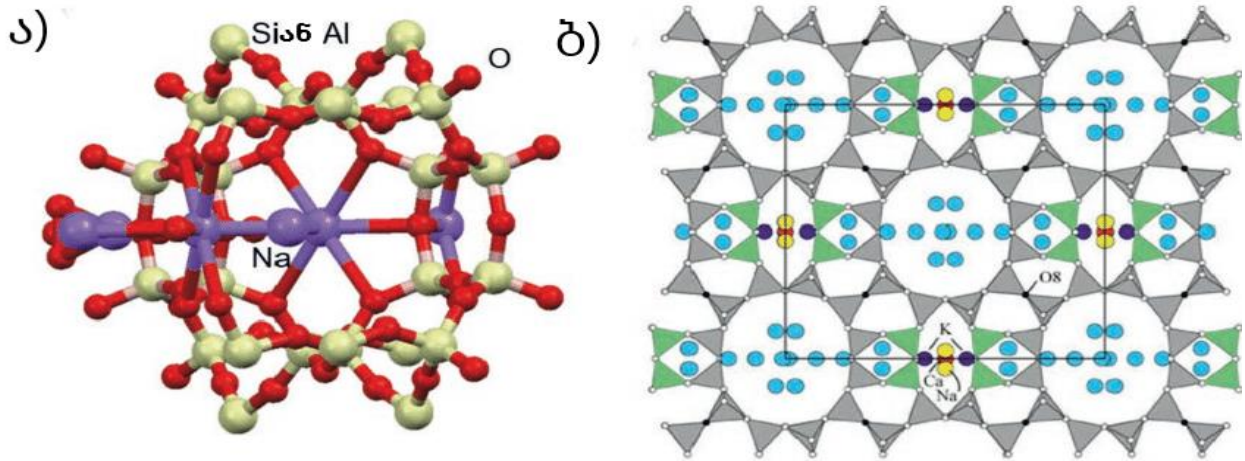


სურ. 1.5. სამი ცეოლიტის სტრუქტურული ერთეულისა და ფორების მაგალითი; ცეოლითი-A (LTA), სოდალიტი (SOD) და ფოჯაზიტი (FAU) - ცეოლიტები X,Y.

1.4.1. მორდენიტის სტრუქტურა, კატიონების ლოკალიზაცია

სახელი მორდენიტი მომდინარეობს იმ ქალაქის სახელწოდებიდან, სადაც აღმოჩენილია მისი საბადოები (Morden, Nova Scotia, Canada) (“Zeolites in Industrial Separation and Catalysis,” 2010). ის ერთ-ერთია იმ ექვსი ყველაზე გავრცელებული ცეოლიტისაგან, რომელიც ფართოდ გამოიყენება კომერციული მიზნებისათვის (Nag et al., 2022).

მორდენიტი გაამოირჩევა რთული სტრუქტურით. კარკასს აქვს რომბული ფორმა, რომლის ჩარჩოც ასე აღიწერება: $a=18.11$, $b=20.53$ და $c=7.528\text{\AA}$ (IZA, 2023). მისი ელემენტარული უჯრედი შეიცავს 97 ტუტე მეტალის ატომს (სურ. 1.6).



სურ. 1.6. მორდენიტის კრისტალური სტრუქტურა, (ა) - კრისტალური უჯრედი; (ბ) - კრისტალური სტრუქტურა (IZA,2023).

ბუნებრივ მორდენიტს აქვს სილიციუმის მაღალი შემცველობა, Si/Al თანაფარდობა უდრის 5-ს, ხოლო სინთეზური ფორმებისათვის თანაფარდობა Si/Al მერყეობს 4-დან 12-მდე ზღვრებში. მორდენიტი შედგება ხუთი რგოლისაგან, რომლებიც ერთმანეთს უკავშირდებიან და ქმნიან სამგანზომილებიან სტრუქტურას. ჩარჩოებს ქმნის ერთგანზომილებიანი არხების სისტემა, არხები შექმნილია 12 და 8 რგოლისაგან. 12 რგოლიანი არხის დიამეტრია 0,7 x 0,65 ნმ, ხოლო 8 რგოლიანი არხების შემთხვევაში 0.57x 0.26 ნმ (Masters & Maschmeyer, 2011). სურ. 1.6-ზე ნაჩვენებია რვაწევრიანი რგოლებისგან შექმნილ არხებში წარმოდგენილი შემდეგი კატიონები: Ca^{2+} (წითელი), Na^+ (ყვითელი) და K^+ (იისფერი). წყლის მოლეკულები იმყოფება 12 რგოლიან არხებში(IZA, 2023).

მორდენიტი მიეკუთვნება ჰიდროთერმული პროცესების პროდუქტს, გვხვდება ვუკალკანურ და გრანიტის ქანებში. ასევე ის არის სილიციუმის ტუფის დიაგენეზის პროდუქტი. ხშირად გვხვდება სხვადასხვა ცეოლიტებთან ერთად როგორცაა ანალციმი, ერიონიტი, კლინოპტილოლითი ან შაბაზიტი, კრისტალდება სტილბიტთან და ჰეილანდიტთან ერთად (Korkuna et al., 2006). მორდენიტის

საბადოები აღმოჩენილია ფუნდის ყურის სანაპიროზე, ქალაქ მორდენის აღმოსავლეთით (კონგის საგრაფოში, ნოვა შოტლანდია, კანადა). მორდენიტის საბადოები გვხვდება აშშ-ში, საბერძნეთში, იაპონიაში, ჩილეში, ახალ ზელანდიაში, ავსტრიაში, იტალიაში, უკრაინასა და ბულგარეთში (IZA,2023; (Korkuna et al., 2006).

Si/Al მაღალი თანაფარდობის გამო გამოირჩევა მაღალი მჟავამედეგობით და თერმოდგრადობით. ამიტომ მას ფართო გამოყენება აქვს, გარდა სოფლის მეურნეობისა და მშენებლობისა, როგორც სორბენტებს და მოლეკულურ საცრებს, კატალიზატორებს და იონმიმოცველებს.

მაღალი იონმიმოცვლითი უნარის გამო ბოლო წლებში ინტენსიურად ტარდება მორდენიტის სორბციული თვისებების შესწავლა წყლიდან მძიმე მეტალების მოცილების მიზნით.

მორდენიტის ზოგიერთ კრისტალურ ფორმას აქვს ბოჭკოვანი სტრუქტურა და შესაძლოა სიცოცხლისთვის საშიში იყოს, აზბესტისა და ერიონიტის მსგავსად. ეს დაადასტურა 1999 წელს სტეფენსონის ჯგუფის კვლევამ. მორდენიტის გამოყენებამდე მნიშვნელოვანია მისი კრისტალური შემადგენლობის ანალიზი. ყველა ბოჭკოვანი ცეოლითის გამოყენება დასაშვებია მხოლოდ შესაბამისი უსაფრთხოების ზომების დაცვით (ძირითადად სასუნთქ გზებთან დაკავშირებით), მათი მოპოვებისა და დამუშავების დროს.

1.4.2 ბუნებრივი ცეოლითების მოდიფიცირების მეთოდები

უახლეს კვლევებში დიდ ინტერესით სარგებლობს, ბუნებრივი ცეოლითების სხვადასხვა მეთოდით მოდიფიცირება(Irannajad & Kamran Haghghi, 2021; Reeve & Fallowfield, 2018). მოდიფიცირება აშორებს მინარევებს, აუმჯობესებს სტრუქტურულ თვისებებს და ზრდის კავშირს კატიონებთან. ამჟამად ლიტერატურაში მოხსენიებული ძირითადი მოდიფიცირების მეთოდებია: მჟავით დამუშავება, ჰიდროქსიდით დამუშავება და მარილით დამუშავება, ისინი იწვევს მორდენიტის სტრუქტურის ცვლილებას (ზედაპირის ფართობი, მოკრიფირიანობისა და ფორების ზომის ზრდა).

მჟავით, ჰიდროქსიდით ან მარილით დამუშავებულ ბუნებრივ ცეოლითებს აქვთ უკეთესი ადსორბციული თვისებები(Sherman, 1999). მოდიფიცირების პროცესი მარტივი შესასრულებელია, თუმცა, გასათვალისწინებელია ისიც, რომ მჟავის, ჰიდროქსიდისა ან მარილის ჭარბმა კონცენტრაციამ შესაძლოა გავლენა მოახდინოს ცეოლითის კრისტალურ თვისებებზე და შედეგად, შეამციროს ადსორბციის უნარი(Margeta et al., 2013). მჟავით მოდიფიცირება აშორებს ბუნებრივ ცეოლითს

მინარევებს და კარკასში არსებულ მეტალის კატიონებს ანაცვლებს H^+ (Öztaş et al., 2008). მჟავით მოდიფიცირება წარმოქმნის უფრო მეტ ხელმისაწვდომ ადსორბციულ ადგილს ცეოლითებში და იწვევს ზედაპირის ფართობს და ფორიანობას (Castaldi et al., 2008). უფრო მეტიც, ის ზრდის Si/Al თანაფარდობას დეალუმინირების პროცესის გამო.

HCl არის ყველაზე ხშირად გამოყენებული მჟავა მოდიფიცირებისას. ბუნებრივი კლინოპთილოლითის ზედაპირის ფართობის მნიშვნელოვანი ზრდა (13 მ²/გ-დან 78 მ²/გ-მდე) დაფიქსირდა 2M HCl-ით მოდიფიცირებისას (Sprynsky et al., 2006). აღმოჩნდა, რომ ადსორბციული პროცესებისთვის, მჟავით მოდიფიცირება უკეთესია, დანარჩენ მეთოდებთან შედარებით.

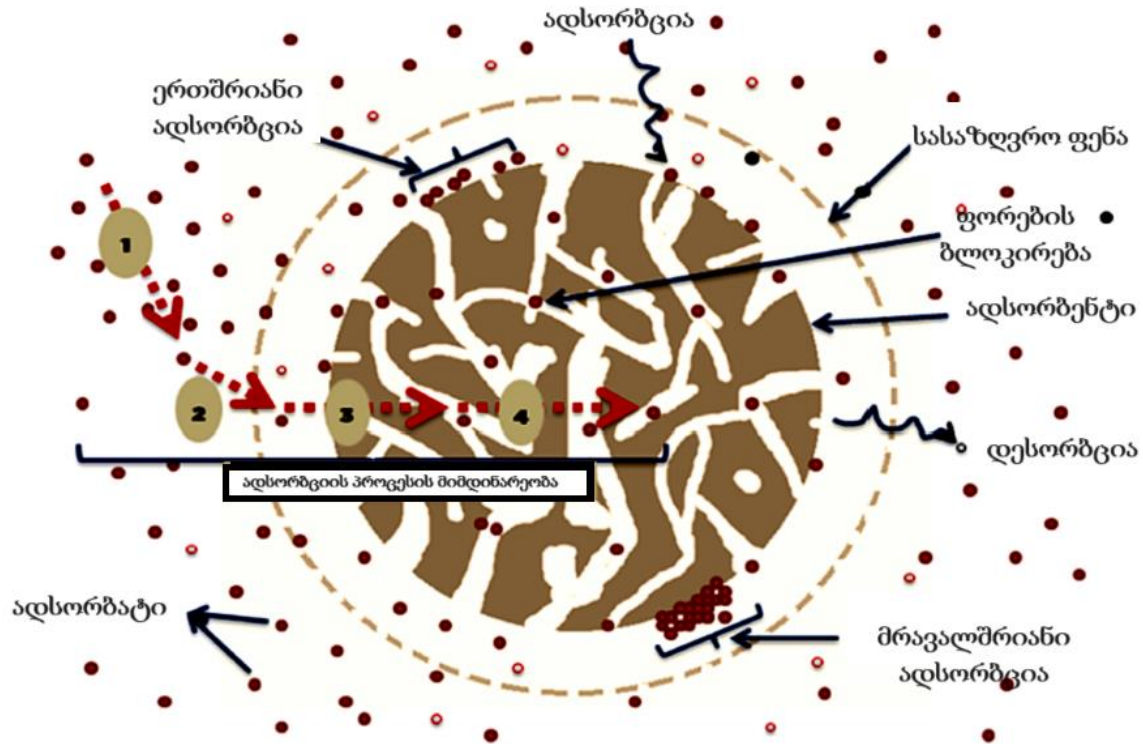
ცეოლითების ჰიდროქსიდითა და მარილით მოდიფიცირება ნაკლებადაა შესწავლილი. ტუტით დამუშავებამ, შესაძლოა ცეოლითის კარკასიდან გამოიტანოს სილიციუმი და შედეგად შემცირდეს Si/Al თანაფარდობა. გარდა ამისა, pH-ის ძალიან მაღალმა მნიშვნელობამ, შეიძლება გამოიწვიოს კრისტალური სტრუქტურის ამორფიზაცია (Shi et al., 2018).

მარილით მოდიფიცირებას, შეუძლია ცეოლითის სტრუქტურიდან მოაშოროს წყალი ან არაორგანული მინარევები, სტრუქტურის შიგნით იონმიმოცვლის ხარჯზე. მარილით მოდიფიცირების, მთავარ მინუსს წარმოადგენს, მარილის, როგორც რეაქტივის მაღალი ღირებულება (Liu et al., 2022).

ტუტითა და მარილით მოდიფიცირებისას, ყველაზე ხშირად გამოიყენება: NaCl, Na₂CO₃ და NaOH. ისინი გარდაქმნიან ბუნებრივ ცეოლითს, ნატრიუმის მიმოცვლით ფორმაში. NaOH-ით მოდიფიცირებამ გამოიწვია, კლინოპთილოლითის ზედაპირის ფართობისა და იონმიმოცვლის უნარის ზრდა (Lin et al., 2015).

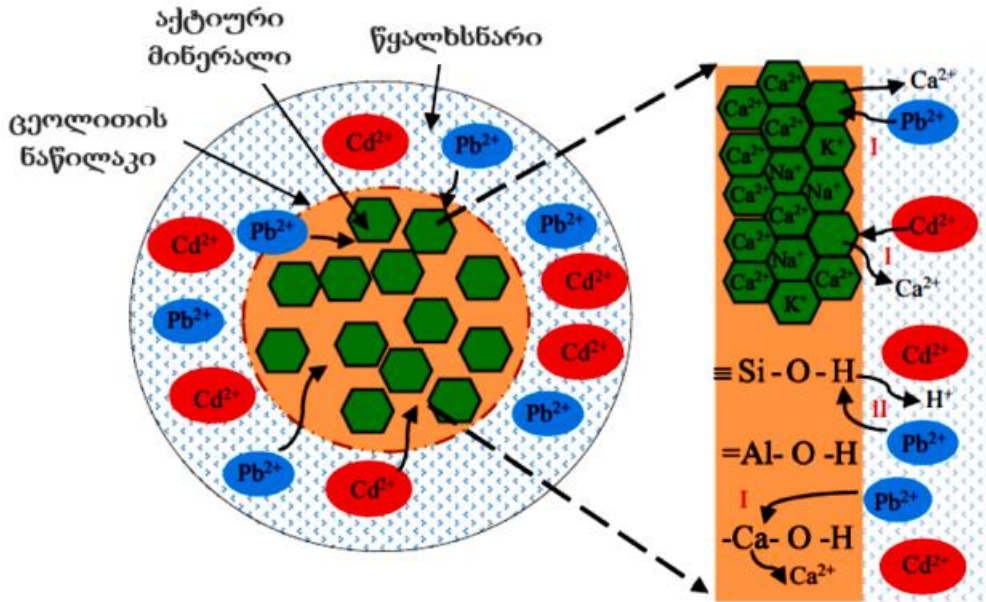
1.4.3. მძიმე მეტალების ადსორბცია ცეოლითების მეშვეობით

მძიმე მეტალების ადსორბციისთვის ცეოლითებს ხშირად იყენებენ. ადსორბციის პროცესის ზოგადი სქემატური გამოსახულება ნაჩვენებია სურ. 1.7-ზე. ცეოლითები ავლენენ სხვადასხვა ადსორბციულ შესაძლებლობებს მძიმე მეტალების იონების მიმართ.



სურ. 1.7 ადსორბციის პროცესის ძირითადი ტერმინები(Krishna et al., 2023).

ცეოლითისა და ადსორბატის ურთიერთქმედების შედეგად ადსორბცია მრავალი სხვადასხვა მექანიზმით შეიძლება წარიმართოს, მათ შორისაა: ზედაპირული ადსორბცია, იონმიმოცვლა, ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედება, დიფუზია, წყალბადური ბმის წარმოქმნა, კომპლექსწარმოქმნა და სხვა. ცეოლიტებს აქვთ თანდაყოლილი მახასიათებლები, რომლებიც განსაზღვრავენ მათ ეფექტურობას. დადებით შედეგს, სწორედ მათი კრისტალური, მაკროფოროვანი, ალუმინოსილიკატური სტრუქტურა განაპირობებს როგორც ნაჩვენებია სურ. 1.8-ზე. როგორც ზევით აღინიშნა, ცეოლიტების კარკასი შედგენა TO_4 ტეტრაედრებისგან, T-როგორც წესი, წარმოადგენს სილიციუმის ან ალუმინის ატომებს. ტეტრაედრში კოორდინირებული ალუმინის ატომები ქმნიან უარყოფით მუხტს, რომელიც დაბალანსებულია კარკასის გარეთ არსებული კატიონებით. ეს კატიონები შეიძლება იყოს ორგანული, არაორგანული ან სხვა მეტალის იონი. ეს კატიონები, როგორც წესი, განლაგებულია ცეოლიტის კარკასის ფორებსა და ღრუებში. მეტალის კატიონები, ხშირად ჰიდრატირებული სახითაა(Pérez-Botella et al., 2022).



სურ. 1.8 Cd^{2+} და Pb^{2+} იონების ადსორბცია ბუნებრივ ცეოლიტზე (Kumara & Kawamoto, 2021).

მეტალის ჰიდროლიზისადმი მიდრეკილება განსაზღვრავს მეტალის სორბციის სელექტიურობასა და თანმიმდევრობას, Pb^{2+} აჩვენებს ჰიდროლიზის უფრო მაღალ ტენდენციას Cd^{2+} -თან შედარებით (Kumara & Kawamoto, 2021). ბუნებრივი ცეოლიტები წარმოადგენს მძიმე მეტალების შეწოვის ეკონომიურ ალტერნატივას. თუმცა, ცეოლიტების მიერ მძიმე მეტალების ადსორბციის მექანიზმი კარგად არ არის გაანალიზებული (Chao & Chen, 2012). როგორც წესი, ადსორბციის მექანიზმის გაანალიზება ხდება ადსორბციის იზოთერმებისა და კინეტიკის მოდელირებით. ეს ყველაფერი წარმოადგენს ადსორბციის პირობით შეფასებას, რასაც არ შეუძლია ადეკვატური განსხვავების პოვნა სხვადასხვა მეტალების ადსორბციულ შესაძლებლობებზე.

თავი II. მასალა და მეთოდები

ამ თავში მოცემულია რეაქტივებისა და ძირითადი მოწყობილობების აღწერა, რომლებიც გამოიყენება მძიმე მეტალების ადსორბციის კვლევაში, ქართული ბუნებრივი და მოდიფიცირებული მორდენიტის, როგორც ადსორბენტის გამოყენებით. თავდაპირველად ხდება მორდენიტის მომზადება, მის გამოყენებამდე.

2.1 მორდენიტის მომზადება

მორდენიტი, ცეოლითის ერთ-ერთი სახეობა, შეირჩა მაღალი იონმიმოცვითი უნარის, მაღალი ზედაპირული ფართობის, დაბალი Si/Al თანაფარდობის, თერმოდგრადობისა და მჟავამედეგობის გამო. რატევანის საბადოს მორდენიტი ჩაირეცხა გამოხდილი წყლით და გაშრა 105 °C ტემპერატურაზე, შემდეგ კი გატარდა ლაბორატორიულ დასაპუდრ ჭიქებში, მივიღეთ მორდენიტი ზომით 75 მიკრონი. მიღებული ერთგვაროვანი მორდენიტის პუდრა. ნიმუშის ნაწილი სამჯერადად დამუშავდა მარილმჟავას მზარდი კონცენტრაციებით (1N, 2N, 3N) წყლის აბაზანაზე. თითოეული დამუშავების ხანგრძლივობაა ერთი საათი. თანაფარდობა ცეოლითი:მჟავა 1:10. დამუშავებული მორდენიტი ირეცხებოდა გამოხდილი წყლით ქლორ-იონზე უარყოფით რეაქციამდე. მიღებული ნიმუში შრებოდა 105 °C. MOR-OH ფორმის მისაღებად საწყისი, ჩარეცხილი ნიმუში სამჯერადად დამუშავდა ნატრიუმისა და კალიუმის ტუტეების ნარევის (1:1 თანაფარდობით) მზარდი კონცენტრაციებით (1N, 2N, 3N). თითოეული დამუშავების ხანგრძლივობა შეადგენდა ერთ საათს. თანაფარდობა ცეოლითი:ტუტე 1:10. დამუშავებული მორდენიტი ირეცხებოდა გამოხდილი წყლით pH-ის ნეიტრალურ არემდე და შრებოდა 105 °C.

მიღებული ერთგვაროვანი მორდენიტის საწყისი და მოდიფიცირებული ფორმების პუდრა ინახებოდა ჰერმეტიკულ პლასტმასის კონტეინერში ყველა ექსპერიმენტისთვის.

2.1.1 მეტალის მოდელური ხსნარების მომზადება

ყველა ექსპერიმენტისათვის გამოყენებულია ქიმიურად სუფთა რეაქტივები. ტყვიის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა(II) და ქრომის (VI) (1000 მგ/ლ) მოდელური ხსნარები მომზადდა გამოხდილი წყლის მატრიცაში, შესაბამისად ტყვიის ნიტრატის, კადმიუმის ქლორიდის, თუთიის ნიტრატისა და კალიუმის დიქრომატის გამოყენებით შესაბამისად. ყველა სამუშაო ხსნარი მზადდებოდა ძირითადი ხსნარის ეტაპობრივი გაზავებით, 5-დან 200 მგ/ლ-მდე. pH-ის კორექტირება ხდებოდა 0.1 M მარილმჟავას ან 0.1 M ნატრიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარებით.

2.1.2 მეტალების განსაზღვრა

ატომურ ადსორბციული სპექტრომეტრი (AAS) ძალიან პოპულარულია მეტალების განსაზღვრისათვის, მისი დაბალი ღირებულებისა და მარტივი, სწრაფი გამოყენების გამო. ის საშუალებას იძლევა განისაზღვროს მეტალები სხვადასხვა

ნიმუშებში პიკოგრამის დონეზე. ატომური სპექტროსკოპიით ისაზღვრება ელემენტის შემადგენლობა მისი ელექტრომაგნიტური ან მასის სპექტრით. გარდა ამისა, სპექტროსკოპია არის ატომების ან მოლეკულების მიერ ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმის, ემისიის ან გაფანტვის გამოყენება, ატომების ან მოლეკულების თვისობრივი ან რაოდენობრივი შესწავლისათვის (Nuhu Aliyu & Gambo Idris, 2021).

ჩვენ შემთხვევაში გამოყენებული იყო Perkin Elmer-ის ფირმის ატომურ ადსორბციული სპექტრომეტრი A Analyst 200.

ატომური შთანთქმის ფენომენი დაფუძნებულია თავისუფალი ატომების ორთქლის მიერ ოპტიკური გამოსხივების ინტენსივობის შემცირების გაზომვაზე. AAS-ის თანამედროვე აპარატურა, როგორც წესი შედგება სინათლის წყაროსგან, რომელსაც ღრუ კათოდური ნათურა ეწოდება, ის ასხივებს სინათლის სპეციფიურ ტალღის სიგრძეებს, რომელიც იდეალურად შთანთქმება მხოლოდ განსაზღვრი ელემენტის მიერ. ხელსაწყო ასევე დაკავშირებულია კომპიუტერულ სისტემასთან, რომელიც აკონტროლებს ინსტრუმენტის მუშაობას და გამოიყენება მონაცემების შეგროვებისა და დამუშავებისათვის.

ყველა სამუშაო სტანდარტული ხსნარი მომზადდა 1000 მგ/ლ სტანდარტული ხსნარის გამოხდილი წყლით გაზავებით. შერჩეული სამუშაო ტალღის სიგრძეები მოცემულია ცხრილში 2.1,

ცხრილი 2.1 თითოეული მძიმე მეტალის განსაზღვრის ტალღის სიგრძე და განსაზღვრის ზღვარი.

ელემენტი	ტალღის სიგრძე (ნმ)	განსაზღვრის ზღვარი (მკგ/ლ)
Pb	217	0.085
Cd	228.8	0.007
Zn	213.9	0.008
Cr	357.9	0.002

2.2 სორბენტების დახასიათება

ბუნებრივი და მოდიფიცირებული ცეოლითური სორბენტების აღწერილობის მისაღებად საჭირო იყო რამოდენიმე მეთოდის კომპლექსური გამოყენება. ზოგადად მორდენიტის დახასიათება უზრუნველყოფს შემდეგ ინფორმაციას :

1. როგორია მისი სტრუქტურა და მორფოლოგია;
2. ქიმიური შედგენილობა;
3. მოლეკულების ადსორბციის უნარი.

მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპი: სორბენტების მორფოლოგია და ელემენტური ანალიზი ჩატარდა SEM-EDS-ის გამოყენებით შემდეგ ანალიზურ პირობებში: VEGA 3, LMU ელექტრონთა წყაროდ გამოყენებულია LaB₆-ის კათოდი. ამაჩქარებელი ძაბვა შეადგენს 0–30 კილოვოლტს, ხოლო გარჩევისუნარიანობა 2,0 ნანომეტრს 30 კვ ამაჩქარებელ ძაბვაზე. მაქსიმალური გამაღიდებლობა 1 000 000-ს აღწევს.

რენტგენული დიფრაქტომეტრი: საწყისი და მოდიფიცირებული მორდენიტის ნიმუშების რენტგენოგრაფიული ანალიზი ხდებოდა რენტგენული დიფრაქტომეტრით (XRD) (X-ray diffractometer by PANalytical, MPD X_{PERT} PRO PW3040 / 60). ტიპიური ფხვნილისებრი ნიმუშებისთვის, მონაცემები გროვდება 2 θ -ს კუთხის მონაცემების დიაპაზონში $\approx 5^\circ$ -დან 90° -მდე, რომლებიც წინასწარ რენტგენოლოგიურ სკანერშია.

რენტგენული ფლუორესცენტული სპექტრომეტრი: სორბენტების ქიმიური შედგენილობა გაანალიზდა ენერგო დისპერსიული X-ray ფლუორესცენტული მეთოდით (XRF). XRF ტექნიკა დამოკიდებულია ფუნდამენტურ პრინციპზე, რომელიც მოიცავს ელექტრონის სხივებისა და რენტგენის სხივების ნიმუშთან ურთიერთქმედებას. ნიმუშები მომზადდა XRD ნიმუშის მომზადების ტექნიკის ანალოგიურად.

ფურიეს ტრანსფორმაციის ინფრაწითელი სპექტროსკოპი: სორბენტებში ფუნქციური ჯგუფების იდენტიფიცირებისათვის გამოყენებულია ფურიეს ტრანსფორმაციის ინფრაწითელი (FT-IR) სპექტროსკოპი (Agilent Technologies, Cary 630 FTIR).

ნულოვანი მუხტის წერტილის განსაზღვრა (pH_{pzc}): ნულოვანი მუხტის წერტილი არის pH-ის ის მნიშვნელობა, რომლის დროსაც ზედაპირის მუხტი უტოდლება ნულს, განსაზღვრული ტემპერატურისა და წნევის პირობებში (Kosmulski, 2020).

ექსპერიმენტში გამოყენებულია 10 სუფთა მშრალი პლასტმასის თავსახურიანი სინჯარა და მექანიკური სანჯღრეველა. ნარევის pH დარეგულირდა 0.1N HNO₃ და 0.1N NaOH-ის ხსნარებით. pH გაზომილია pH მეტრით (Milwaukee 150). ცხრა სხვადასხვა სინჯარაში მოთავსდა 0.1 M NaNO₃-ის 50მლ ხსნარის $pH_i=2;3;4;5;6;7;8;9;10$ შესაბამისად, დაემატა 0,2 გ სორბენტი, სინჯარები ინჯღრეოდა წონასწორობის დამყარებამდე. წონასწორობის დამყარების შემდეგ კვლავ გაზომილია pH_s მნიშვნელობები. pH_i -ს დამოკიდებულება ΔpH -ზე გამოისახა გრაფიკულად. ნულოვანი მუხტის წერტილი არის მრუდის ვერტიკალური პროექცია.

2.3 ადსორბციული ექსპერიმენტები

ექსპერიმენტები მოიცავდა Pb (II), Cd (II), Zn (II) და Cr (VI) კატიონების სრულ ადსორბციულ კვლევებს ყველა მომზადებულ ადსორბენტზე, წონასწორობულ, იზოთერმულ მოდელირებასა და ადსორბციული პროცესების კინეტიკურ და თერმოდინამიკულ ანალიზს. ადსორბციული კვლევები ასევე ჩატარდა სინთეზურ Na-MOR-ზე, რათა შედარება მომხდარიყო ქართული ბუნებრივი და მოდიფიცირებული მორდენიტის ეფექტურობისა. კატიონებით გაჯერებული ადსორბენტების რეგენერაცია ხდებოდა EDTA-ს, ორგანული და მინერალური მჟავების მეშვეობით.

ადსორბციის წონასწორობის კვლევები: ადსორბციის ექსპერიმენტი ძირითადად ჩატარდა 1გ სორბენტზე 50 მლ მეტალის მოდელური ხსნარის დამატებით. შერევა ხდებოდა 1 სთ-ის განმავლობაში ოთახის ტემპერატურაზე (22 °C). ნჯღრევის შემდეგ ხსნარი მყისიერად იფილტრებოდა. ფილტრატი ისაზღვრებოდა მეტალის კონცენტრაცია ატომურ აბსორბციული მეთოდით.

საწყისი კონცენტრაციისა და კონტაქტის დროის გავლენა: 1 გრამ სორბენტს ემატებოდა 50 სმ³ (Pb(II), Cd(II), Zn(II) და Cr(VI)) საწყისი ხსნარები (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 ppm) შერევა ხდებოდა 1 საათის განმავლობაში. თვითოეული ნარევი გაიფილტრა და ფილტრატი განისაზღვრა თითოეული მეტალის შემცველობა ატომურ აბსორბციული მათოდით.

ადსორბენტის მასის გავლენა: განსხვავებული წონის ადსორბენტს (0.1გ, 0.5გ, 1.0გ, 1.5გ, 2.0გ, 5.0გ) დაემატა 50 სმ³ Pb(II), Cd(II), Zn(II) და Cr(VI)საწყისი ხსნარები სადაც მიღებულია ოპტიმალური სორბცია (10 ppm)და ინჯლეოდა 1 საათის განმავლობაში.

pH-ის გავლენა: 1 გრამ სორბენტს დაემატა 50 სმ³ Pb(II), Cd(II), Zn(II) და Cr(VI) საწყისი 10 ppm ხსნარები, ადსორბატის pH 2-დან 10-მდე ზღვრებში. კონტაქტის დრო 1 სთ. სუსპენზია მყისიერად გაიფილტრა და გაანალიზდა ატომურ აბსორბციული სპექტრომეტრით.

ტემპერატურის გავლენა: 1 გრამ სორბენტს დაემატა 50 სმ³ Pb(II), Cd(II), Zn(II) და Cr(VI) საწყისი 50 ppm ხსნარი, ინჯლრეოდა სხვადასხვა ტემპერატურებზე (20°C, 30°C, 60°C, 80 °C).

მიღებული ექსპერიმენტული შედეგების დამუშავება ხდებოდა შემდეგი ფორმულების და განტოლებების მიხედვით:

ადსორბციის ტევადობა გაანგარიშებულია ფორმულით (Matouq et al., 2015):

$$E = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

სადაც, E (მგ/გ) არის წონასწორული ადსორბციული ტევადობა;

C₀ და C (მგ/დმ³) - ტყვიის იონის საწყისი და წონასწორული კონცენტრაცია ხსნარში;

V (დმ³) ხსნარის მოცულობა;

m (გ) ადსორბენტის რაოდენობა.

ადსორბციის იზოთერმის შესწავლა: ადსორბციის იზოთერმა იძლევა წარმოდგენას სორბციის პროცესისა და ადსორბატის მიერ ზედაპირის დაფარვის ხარისხის შესახებ. ეს ხელს უწყობს შესაფერისი სორბენტის შერჩევასა და პროცესისთვის საჭირო სორბენტის დოზის განსაზღვრას.

ლენგმიურის იზოთერმის აგება: ლენგმიურის იზოთერმული მოდელი არის ერთ-ერთი ყველაზე ხშირად გამოყენებული ადსორბციის მოდელი, სადაც სორბცია მიმდინარეობს მხოლოდ მონოფენის წარმოქმნით. ადსორბენტის ზედაპირზე მეტალის იონების ერთფენიანი საფარის წარმოქმნით. ეს იზოთერმა პროგნოზირებს, რომ მოლეკულათშორისი ძალები სწრაფად მცირდება მანძილის მატებასთან ერთად. ლენგმიურის იზოთერმის განტოლებას ასეთი სახე აქვს:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2) \quad (\text{Guo \& Wang, 2019})$$

ლენგმიურის იზოთერმის წრფივი ფორმა გამოისახება განტოლებით:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (\text{Manyangadze et al., 2020})(3)$$

სადაც, C_e არის ადსორბარის წონასწორული კონცენტრაცია(მგ/დმ³);

q_e - ადსორბირებული მეტალის კატიონის რაოდენობა მასის ერთეულზე(მგ/გ);

q_{max} (მგ/გ) და K_L (დმ³/მგ) არის ლენგმიურის მუდმივები, რომლებიც დაკავშირებულია მონოფენის ადსორბციის მაქსიმალურ შესაძლებლობებთან და ადსორბციის სიჩქარესთან, შესაბამისად. q_{max} და K_L განისაზღვრება $1/C_e$ -ის $1/q_e$ -ზე დამოკიდებულების გრაფიკიდან.

$$q_{max} = \frac{1}{intercept} \quad (4)$$

$$K_L = \frac{1}{q_{max} * slope} \quad (5)$$

ფროინდლიხის იზოთერმა: ფროინდლიხის ადსორბციის იზოთერმა არის ემპირიული განტოლება, რომელიც გამოიყენება ჰეტეროგენული სისტემის აღსაწერად (Li et al., 2018), გამოსახება ფორმულით:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Georgescu et al., 2018}) \quad (6)$$

ფროუნდლიხის იზოთერმის კარგად ცნობილი ლოგარითმული ფორმა მოცემულია შემდეგი სახით:

$$\ln C_e = \ln K_F + (1/n) \quad (\text{Huang et al., 2017}) \quad (7)$$

სადაც, C_e (მგ/დმ³) ადსორბატის წონასწორული კონცენტრაცია;

q_e (მგ/გ) არის ადსორბირებული მეტალის კატიონის რაოდენობა მასის ერთეულზე;

K_F და n არის ფროუნდლიხის მუდმივები.

n მიუთითებს იმაზე თუ რამდენად ხელსაყრელია ადსორბციის პროცესი, K_F განიმარტება, როგორც ადსორბციის ან განაწილების კოეფიციენტი, ის არის ადსორბატის რაოდენობა რომელიც ადსორბირდება ადსორბენტის მასის ერთეულზე წონასწორობისას(DeMessie et al., 2022). $0.1 < 1/n < 1$ დიაპაზონში ადსორბცია ხელსაყრელია.

$$\ln K_f = intercept \quad (8)$$

$$\frac{1}{n} = slope \quad (9)$$

ადსორბციის თერმოდინამიკა: ადსორბციის მექანიზმის შეფასებისას თერმოდინამიკა თამაშობს მნიშვნელოვან როლს. ის გვეხმარება გავიგოთ პროცესი ბუნებით ეგზოთერმულია თუ ენდოთერმული, ასევე დავადგინოთ მეტალის იონის თავისუფლების ხარისხი. ადსორბციის თერმოდინამიკული პარამეტრები გამოითვლება ვანტ ჰოფის განტოლების გამოყენებით(Lima et al., 2020). კერძოდ, თერმოდინამიკული პარამეტრები როგორცაა ჯიფსის თავისუფალი ენერჯის ცვლილება (ΔG^0), ენთალპიის ცვლილება (ΔH^0) და ენტროპის ცვლილება (ΔS^0) გამოსახება შემდეგი განტოლებებით(Olawale et al., 2022):

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (10)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (11)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

სადაც, T არის ტემპერატურა კელვინებში;

R არის იდეალური გაზის მუდმივა (8.314 ჯ/მოლი·კელვინი);

K არის თერმოდინამიკული წონასწორობის მუდმივა;

ΔH^0 და ΔS^0 მნიშვნელობები გამოითვლება $\ln K$ -სა და $1/T$ დამოკიდებულების გრაფიკის დახრილობიდან და კვეთიდან.

$$\Delta H^0 = -\text{slop} * R \quad (13)$$

$$\Delta S^0 = \text{intercept} * R \quad (14)$$

დესორბცია და რეგენერაცია: ადსორბციის ექსპერიმენტში გამოყენებული ქართული ბუნებრივი მორდენიტის ნიმუში, რომელზეც ადსორბირებული იყო: 0.74მგ/გ-Zn, 0.39მგ/გ-Cd 2.48 მგ/გ-Pb და 2.25 მგ/გ-Cr ფრთხილად გაირეცხა გამოხდილი წყლით და გაშრა თერმოსტატში 105 °C-ზე 12 საათის განმავლობაში. ცეოლითი შემდეგ მოთავსდა სხვადასხვა დესორბენტის ხსნარში: 1M CH₃COOH, 1M HCl, 0.2 M HNO₃, 0.2M H₂SO₄ და 0,2 M EDTA. ტყვიით, თუთიითა და კადმიუმის იონებით დაბინძურებული მორდენიტის ნიმუშები თავსდებოდა დესორბენტის შესაბამის ხსნარში. ხდებოდა ხსნარის მუდმივი მორევა 25 °C-ზე წონასწორობის მიღწევამდე (24 საათის განმავლობაში). რეგურალური ინტერვალებით იფილტრებოდა ხსნარები და ისაზღვრებოდა მძიმე მეტალების შემცველობა ატომურ აბსორბციულ სპექტრომეტრზე (Perkin Elmer AAnalyst 200).

თითოეული ლითონის რაოდენობა, რომელიც გადადის ცეოლითიდან ხსნარში დესორბირების მასის ერთეულზე (q_d (მგ/გ)) წონასწორობის დროს გამოითვლება ფორმულით:

$$q_d = \frac{(C_{\text{დესორბირებული}}) * V}{m} \quad (15)$$

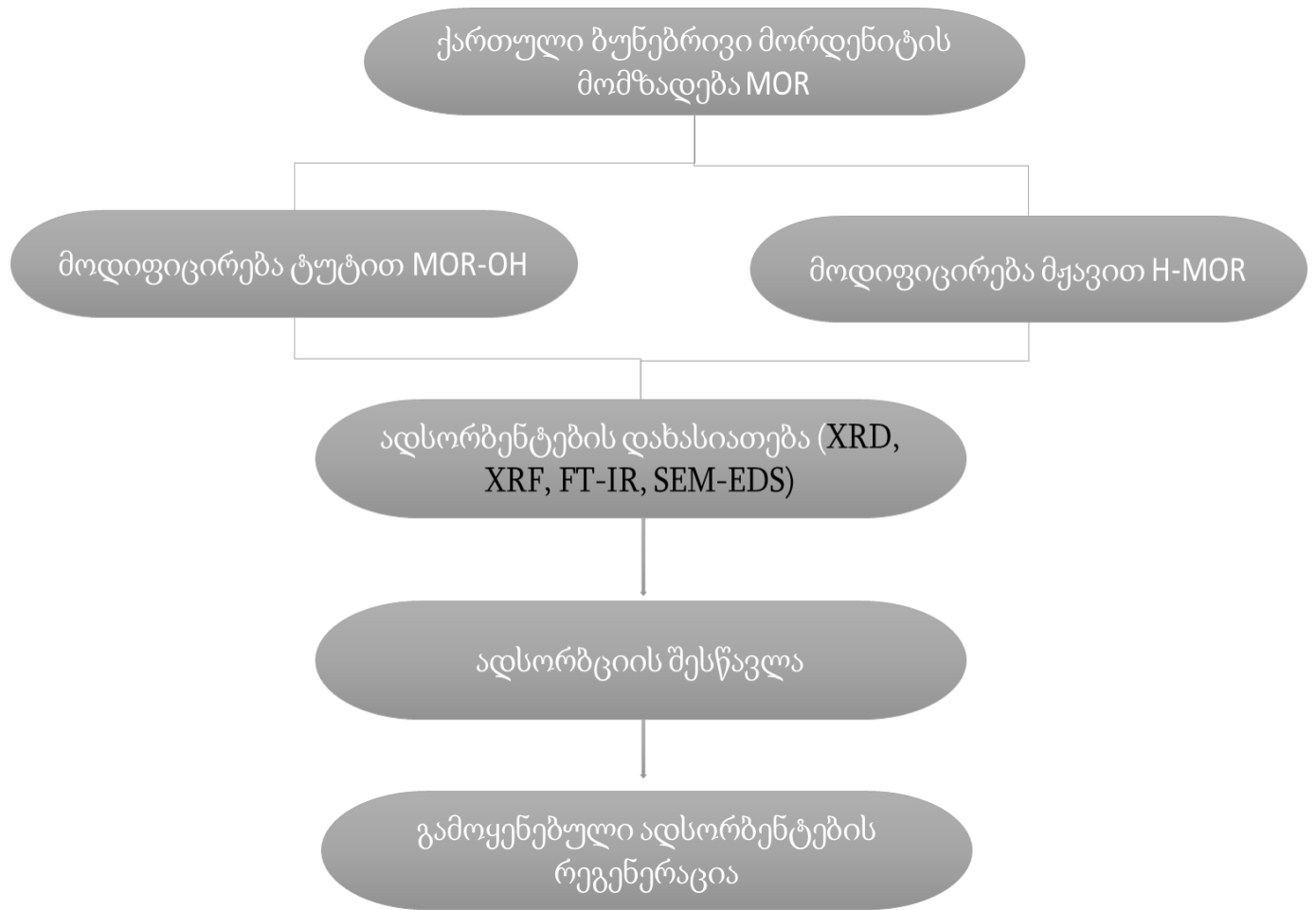
სადაც: $C_{\text{დესორბირებული}}$ არის ლითონის კონცენტრაცია თხევად ფაზაში, რომელიც არის დესორბირებულ ხსნარში დესორბციის პროცესის ბოლოს (წონასწორობის პირობებში) (მგ/ლ), V არის დესორბირებული ხსნარის მოცულობა, m- დესორბენტის მასა (Katsou et al., 2011).

დესორბირებული მეტალების პროცენტული შემცველობა გამოითვლება ფორმულით:

$$\% \text{ დესორბციის} = \frac{q_d}{q_e} \times 100\% \quad (16)$$

სადაც, q_d არის დესორბირებული ლითონის რაოდენობა მასის ერთეულზე (მგ/გ), ხოლო q_e არის მეტალის რაოდენობა, რომელიც ადსორბირდება ადსორბენტის მასის ერთეულზე წონასწორობის დროს (მგ/გ).

ამ კვლევაში განხორციელებული ექსპერიმენტების თანმიმდევრობა ნაჩვენებია სქემაზე, რომელიც წარმოდგენილია სურ. 2.1-ზე.



სურ. 2.1 ექსპერიმენტის ჩატარების სქემა

თავი III შედეგები და განსჯა

ამ თავში წარმოდგენილია ექსპერიმენტული შედეგები და განსჯა მომზადებული სორბენტების შესახებ. მოყვანილია მორდენიტის მოდიფიცირების შედეგად მიღებული ფორმების სტრუქტურული ცვლილებები, ქიმიური და ფიზიკური თვისებები.

როგორც ცნობილია, სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლიტების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების გაუმჯობესების ერთ-ერთი შესაძლო გზაა ქიმიური მოდიფიცირება ტუტით (Ghaviour et al., 2013; Sun et al., 2017) რომელიც საშუალებას იძლევა შეიცვალოს როგორც ცეოლიტის მჟავური ცენტრების რაოდენობა, ასევე მისი ფოროვანი სტრუქტურა. ძირითადად, ტუტე დამუშავება ხელს უწყობს სილიციუმის მოცილებას ცეოლიტიდან და დამატებითი დეფექტების შექმნას, რაც ხელს უწყობს სორბციული აქტივობის გაზრდას.

საწყისი მორდენიტის Si/Al თანაფარდობა უფრო მაღალია, ვიდრე ტუტით დამუშავებული ნიმუშების, ადსორბენტის სტრუქტურიდან სილიციუმის ოქსიდის გამორეცხვის გამო. მათი ადსორბციის უნარი თითქმის იგივე რჩება და არ არის დამოკიდებული ნიმუშების მოდიფიცირებაზე ნატრიუმის ჰიდროქსიდით.

ლიტერატურული მონაცემებით, ცეოლიტების ტუტეებით დამუშავებისას ასევე იზრდება როგორც მიკრო, ასევე მეზო ფორების ზედაპირის ფართობი (Ahmed et al., 2017; Feng et al., 2018).

ცეოლიტების მჟავური მოდიფიცირება შესაძლებელს ხდის ცეოლიტში ალუმინის შემცველობის შემცირებას (დეალუმინირებას), რითაც ამცირებს მჟავური ცენტრების რაოდენობას, რაც ზოგიერთ შემთხვევაში დადებითად მოქმედებს როგორც ადსორბციული სისტემის აქტივობაზე, ასევე სტაბილურობაზე. მორდენიტის დამუშავება მარილმჟავის ყველაზე დაბალი კონცენტრაციით 1 მოლ/ლ იწვევს გარე ზედაპირის ზრდას 6-დან 10,5 მ²/გ-მდე.

ტყვიის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (VI) კატიონების ადსორბციის შესწავლა ტარდებოდა კონტაქტის დროის, ტემპერატურის, pH-ისა და მეტალის იონების საწყისი კონცენტრაციის გავლენის შესაფასებლად ადსორბციის წონასწორულ პროცესზე. მიღებული ექსპერიმენტული შედეგები გამოყენებული იყო წონასწორული იზოთერმის ასაგებად, კინეტიკური და თერმოდინამიკური პარამეტრების გასაანგარიშებლად მომზადებული ადსორბატ-ადსორბენტების სისტემის მიმართ. რაც მოგვცემს წარმოდგენას მეტალის კატიონების (Pb (II), Cd (II), Zn (II) და Cr (VI)) სორბციის მექანიზმზე. ბოლოს წარმოდგენილია მეტალის იონებით გაჯერებული სორბენტების რეგენერაცია.

3.1 ბუნებრივი და მოდიფიცირებული მორდენიტის დახასიათება

ძალიან მნიშვნელოვანია ადსორბციის პროცესში გამოყენებული ცეოლითების დახასიათებლების ცოდნა. ადსორბენტების ტექნოლოგიური თვისებები დამოკიდებულია მათ ფიზიკურ, ქიმიურ, მინერალოგიურ და მორფოლოგიურ დახასიათებლებზე. რაც საბოლოოდ განსაზღვრავს მძიმე მეტალებისგან წყლის გაწმენდის ხარისხს.

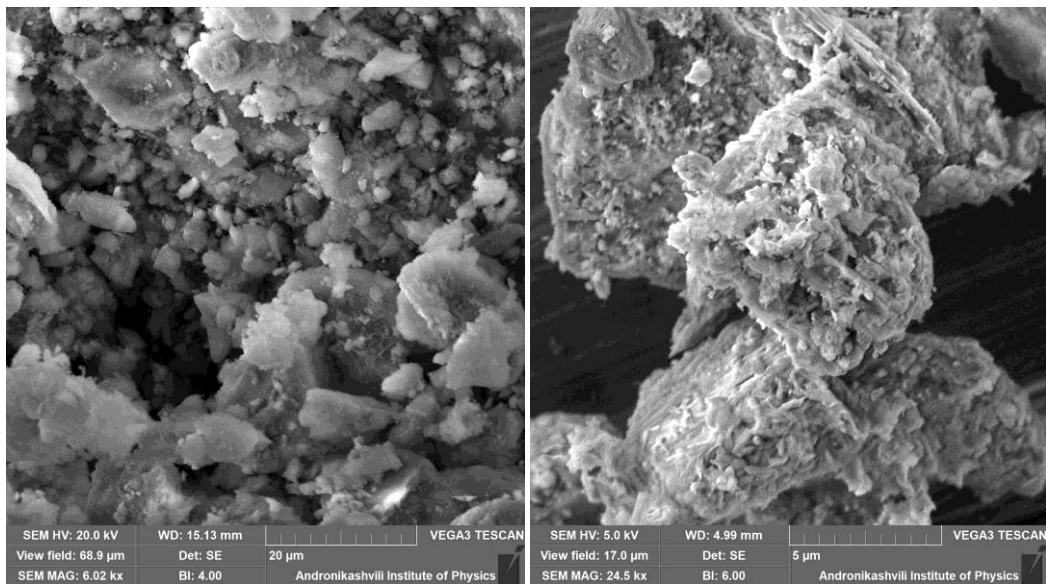
ცეოლითების დახასიათება სხვადასხვა მეთოდებით გვაძლევს ინფორმაციას თუ როგორია მათი სტრუქტურა და მორფოლოგია, ქიმიური შედგენილობა, ნაწილაკების სორბციისა და შეკავების უნარი, როგორ იცვლება სტრუქტურა და მორფოლოგია მოდიფიცირების შედეგად.

ბუნებრივი და მოდიფიცირებული მორდენიტის კვლევაში გამოყენებულია სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდი, როგორცაა: მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპია (SEM), ენერგო-დისპერსიული სპექტროსკოპია (EDS), რენტგენული დიფრაქტომეტრია (XRD), რენტგენო ფლუორისცენტული ანალიზი (XRF), pH-მეტრია (ნულოვანი მუხტის წერტილის განსაზღვრისათვის pH_{pzc}) და ფურიეს ტრანსფორმაციის ინფრა-წითელი სპექტროსკოპია (FT-IR).

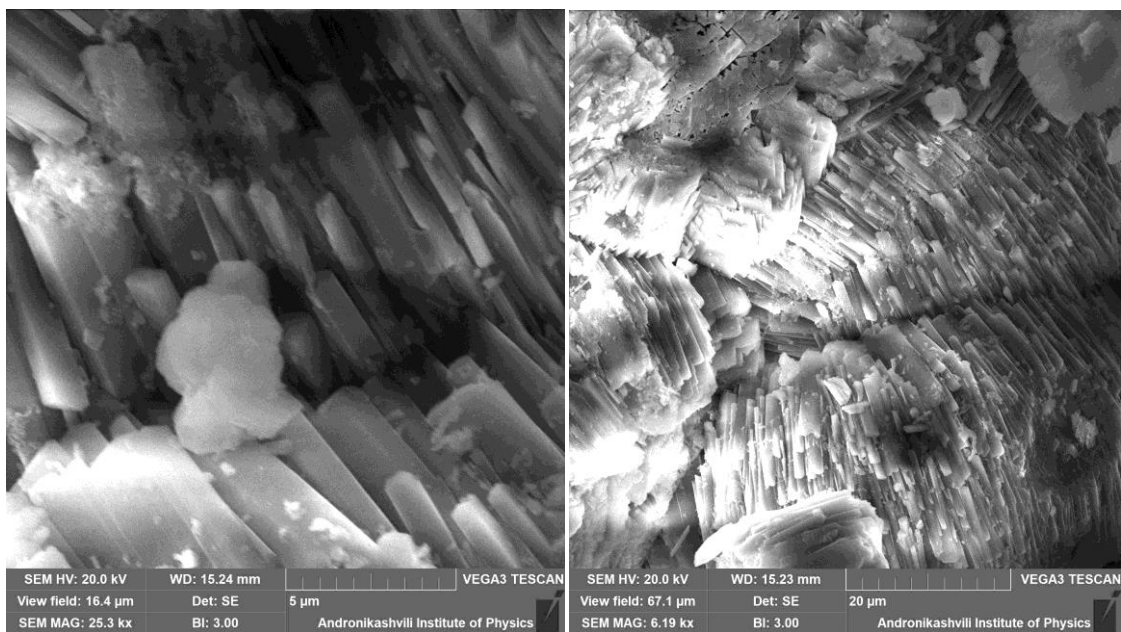
მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპია (SEM)

მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპიის გამოყენებით დადგინდა საწყისი და მოდიფიცირებული ფორმების მორფოლოგია. დადგინდა, რომ ცეოლითების საწყისი და მოდიფიცირებული ფორმების მიკროსტრუქტურები საკმაოდ მსგავს სურათს გვაძლევს. შესწავლილი ნიმუშები შედგება 10-100 ნმ სიგანის ბოჭკოებისგან, რომლებიც თავის მხრივ, ქმნიან უფრო დიდ აგლომერატებს. საწყის მორდენიტში ბოჭკოები გამოყოფილია ძალიან მცირე ნაპრალების მსგავსი ფორმებით (სურ. 3.1).

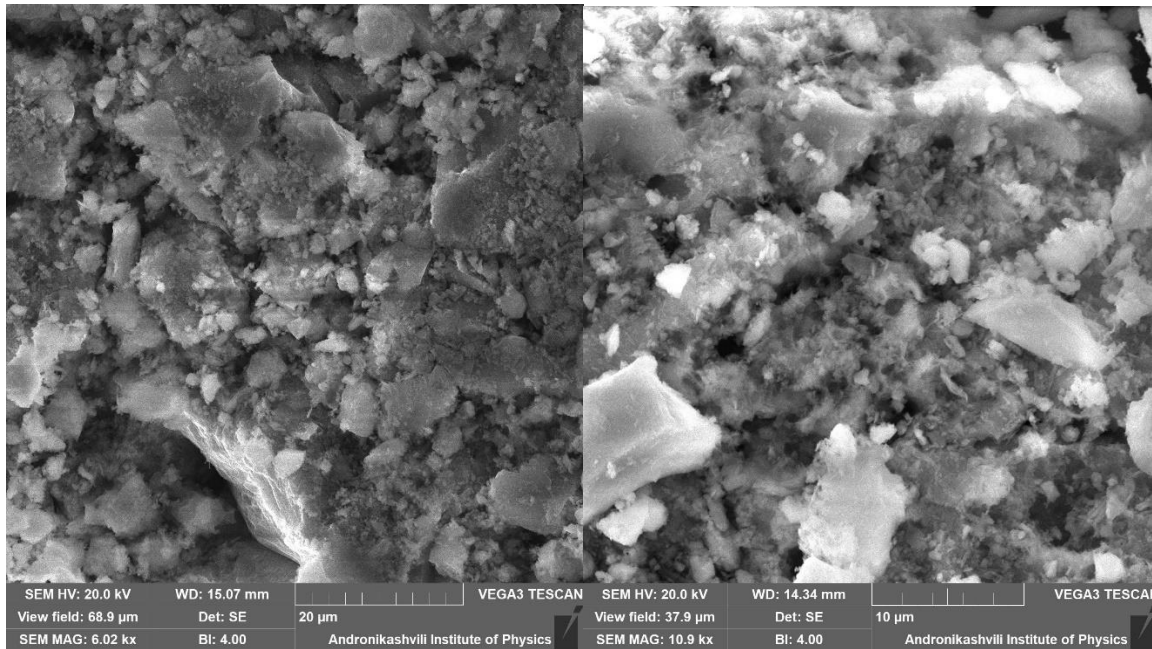
ბუნებრივი ცეოლითი დამუშავდა 1 M მარილმჟავით, რათა ზედაპირიდან მოშორებულიყო ხელისშემშლელი მინარევები და შედეგად მიღებულიყო სუფთა რეგულარული ზედაპირი, როგორც ნაჩვენებია სურ. 3.2-ზე. საწყისი მორდენიტის ტუტით მოდიფიცირებას არ მოუხდენია გავლენა მის მორფოლოგიაზე (სურ. 3.3), რაც შეიძლება აიხსნას როგორც სუსტი კონცენტრაციის ტუტის გამოყენებით, ისე მორდენიტის სტრუქტურის სიმტკიცით მჟავების და ტუტეების მიმართ.



სურ. 3.1. ქართული ბუნებრივი მორდენიტის (MOR) კრისტალური სტრუქტურა.



სურ. 3.2. მჟავით დეკატიონირებული მორდენიტის (H-MOR) კრისტალური სტრუქტურა

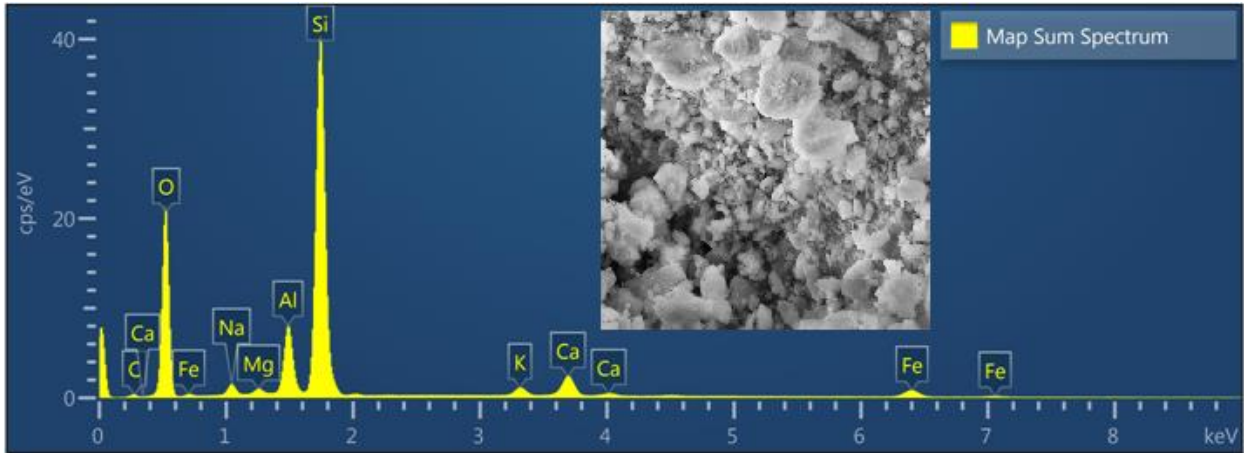


სურ. 3.3. ტუტით მოდიფიცირებული მორდენიტის (MOR-OH) კრისტალური სტრუქტურა

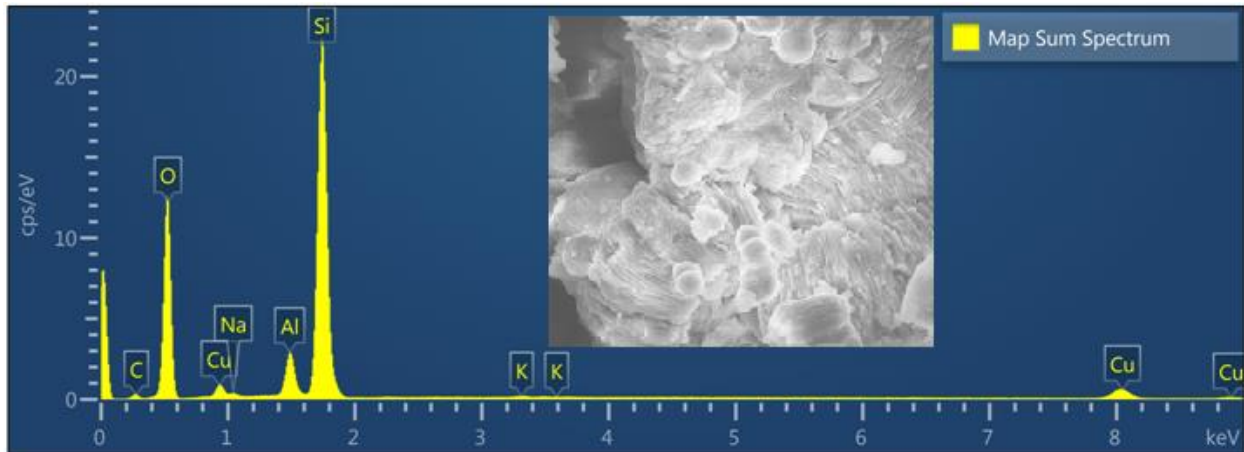
ენერგო დისპერსიული სპექტროსკოპია არის ანალიტიკური მეთოდი, რომელიც გამოიყენება ცეოლიტების ნიმუშების ელემენტური შემადგენლობისა და ქიმიური დახასიათების დასადგენად. რასტრული მიკროსკოპით ნიმუშის შესწავლისას ხდება არა მარტო მისი ზედაპირის გადიდებული გამოსახულების ანალიზი, არამედ მისი შედგენილობის შესწავლაც. EDS მეთოდი შეწყვილებულია რასტრულ მიკროსკოპთან რაც საშუალებას იძლევა მივიღოთ რასტრული გამოსახულების შესაბამისი გამოსახულება, რომელშიც ნაჩვენებია იქნება რასტრული სურათის რა ნაწილს რა ელემენტი შეესაბამება. ასეთ სურათს ელემენტთა განაწილების რუკას უწოდებენ. სხვადასხვა ლოკაციაზე განისაზღვრა ძირითადი ელემენტები და მათი შესაბამისი ოქსიდები.

EDS-SEM გამოყენებით დადგინდა სორბენტების ქიმიური შედგენილობა. შედეგები წარმოდგენილია ცხრილი 3.1-ში. ცხრილიდან ნათლად ჩანს, რომ მორდენიტის მჟავის ხსნარით დამუშავება იწვევს რამდენიმე კატიონის მოცილებას. მჟავასთან მიმართებაში იონმიმოცვლითი ნატრიუმი ყველაზე დაუცველია. H-MOR-ში ნატრიუმის შემცველობა მნიშვნელოვნად შემცირებულია. კალიუმი აღმოჩნდა ყველაზე მდგრადი, მიუხედავად მჟავასთან ურთიერთქმედებისა, ის დარჩა ცეოლიტში.

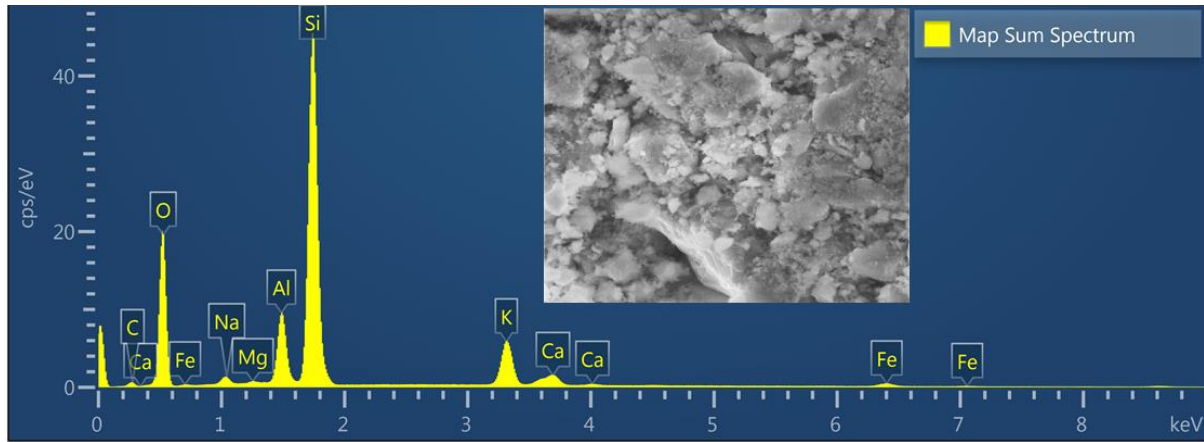
ალბერტის და არმბრუსტერის შრომებმა აჩვენეს(Simoncic & Armbruster, 2004), რომ Na^+ , Ca^{2+} , K^+ კატიონების 50 % ბუნებრივი მორდენიტის ნიმუშებში ლოკალიზდებიან მცირე არხებში. დანარჩენი კატიონების შესაძლო ლოკალიზაცია - მთავარი არხები 15 მოლეკულა წყლის გარემოცვით.



სურ. 3.4 ედს ანალიზი, რომელზეც ნაჩვენებია ბუნებრივი მორდენიტის ელემენტური შედგენილობა და დასკანირებული სურათი.



სურ. 3.5 ედს ანალიზი, რომელზეც ნაჩვენებია მჟავით მოდიფიცირებული მორდენიტის ელემენტური შედგენილობა და დასკანირებული სურათი.



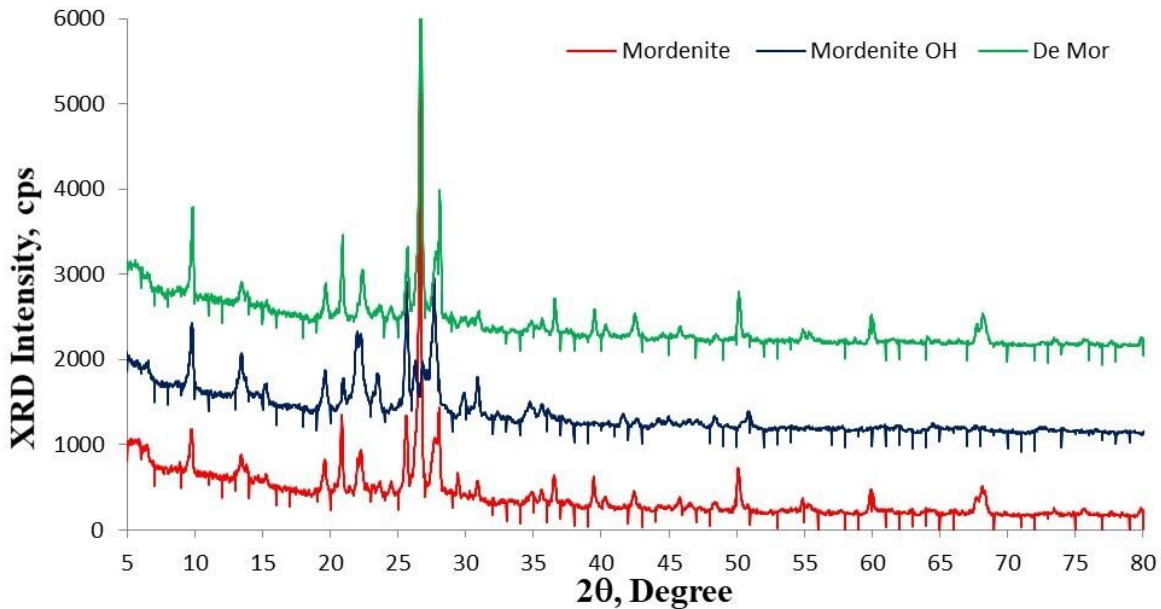
სურ. 3.6 ედს ანალიზი, რომელზეც ნაჩვენებია ტუტით მოდიფიცირებული მორდენიტის ელემენტური შედგენლობა და დასკანირებული სურათი.

ცხრილი 3.1. სორბენტების ელემენტური პროცენტული შედგენილობები

	MOR	H-MOR	MOR_OH
ელემენტი	ატომური %	ატომური %	ატომური %
C	5.57	9.13	9.04
O	65.72	62.06	62.52
Al	4.00	3.65	4.00
Si	20.15	21.59	19.39
Ca	1.44	0.23	0.74
Fe	0.94	0.68	0.4
Na	1.26	0.11	1.55
K	0.53	0.39	3.02
Mg	0.39	0.11	0.12

XRD რენტგენოგრამები როგორც საწყისი, ასევე De-MOR და MOR-OH ფორმებისათვის ნაჩვენებია სურ. 3.7-ზე. როგორც დიფრაქტოგრამებიდან ჩანს, სამივე სორბენტისათვის ყველა დიფრაქციული პიკი ფაქტობრივად ერთსა და იმავე პოზიციებზეა (უმნიშვნელო კუთხური გადანაცვლებებით), რაც მიუთითებს იმაზე რომ მჟავათი და ფუძით დამუშავებისას სტრუქტურული ცვლილებები პრაქტიკულად არ მომხდარა. მაგრამ De-MOR დიფრაქტოგრამაზე პიკები უფრო მკვეთრად არის გამოსახული, რაც მიუთითებს ცეოლითური ფაზის მოწესრიგებაზე მჟავათი დამუშავებით.

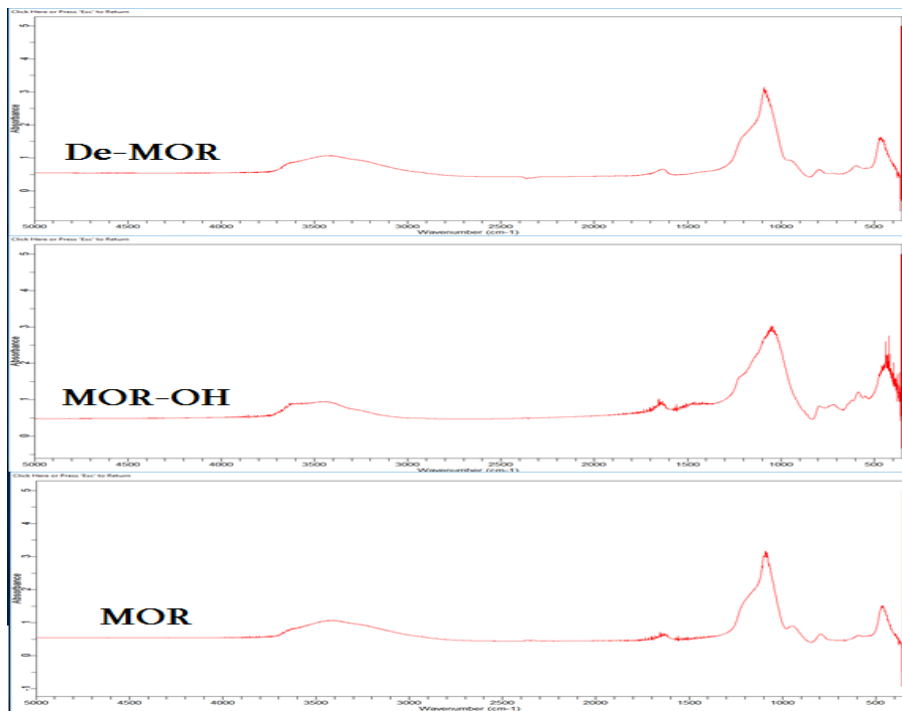
ზოგადად შედეგებმა აჩვენა, რომ ქართული ბუნებრივი მორდენიტი ძირითადად შედგება მორდენიტის ფაზისგან. მორდენიტის ფაზის გარდა მინერალი ასევე შეიცავს კვარცისა და თიხის მინარევებს.



სურ. 3.7. **XRD** რენტგენოგრამები საწყისი, De-MOR და MOR-OH ფორმებისათვის.

ფურიეს გარდაქმნის ინფრაწითელი სპექტროსკოპია (FT-IR) არის ძლიერი ტექნიკა, რომელსაც შეუძლია მოლეკულურ დონეზე სწრაფი და სპეციფიური ინფორმაციის მიწოდება (Cervantes et al., 2015). ფურიეს გარდაქმნის ინფრაწითელი (FT-IR) სპექტროსკოპია გამოიყენება ცეოლითების სტრუქტურის და მათ ფორმებში წყლის და OH-ჯგუფების არსებობის ფორმები. სურ. 3.8-ზე ნაჩვენებია საწყისი და მოდიფიცირებული მორდენიტის ფურიეს გარდაქმნის ინფრაწითელი სპექტრები. ყველა ნიმუშს ერთმანეთის მსგავსი სპექტრი აქვს, ისინი შეესაბამებიან მორდენიტის ტიპიურ ვიბრაციულ ზოლებს.

მონაცემები შეგროვილია 350-5000სმ⁻¹ დიაპაზონში. 3500-3700 სმ⁻¹ ზოლი მიუთითებს ადსორბენტის ზედაპირზე არსებული, როგორც თავისუფალი, ასევე წყალბადური ბმით ბმული OH- ჯგუფების არსებობაზე, რაც ინფორმაციას გვაძლევს მორდენიტის ჰიდრატირების შესახებ. რხევები 3605-3615 სმ⁻¹ დიაპაზონში მიეკუთვნება OH- ჯგუფებს ფორებში, ≡Si-OH-Al≡ ჯგუფებს, ბრენსტედურ ცენტრებს. ზოლები, რომლებიც ორიენტირებულია 1637 სმ⁻¹-ზე, ეხება წყლის მოლეკულებს, რომლებიც დაკავშირებულია Na-სა და Ca-თან ცეილითურ არხებსა და ღრუებში (Wilson, 1994). მორდენიტის მინერალში ან ტუფში საშუალო ცეოლითური ფაზა 50-60 %, ამიტომ ამ ცეოლითისათვის დამახასიათებელია ტეტრაედრებსშორისი დეფორმაციული რხევები 620-694 სმ⁻¹ მდე დაბალი ინტენსივობის ზოლებით აღინიშნება. ცეოლითის როგორც მჟავით, ასევე ტუტით დამუშავების შემდეგ ნიმუშებს სცილდება მასში არსებული დიდი რაოდენობით თიხოვანი მინერალები. ნიმუშების სპექტრებიც უფრო დახვეწილია ორივე შემთხვევაში. მომატებულია ზემოაღნიშნული ზოლების ინტენსივობა 621, 582 და 547 სმ⁻¹-ზე. ასევე, ორივე შემთხვევაში ინტენსიური ხდება ზოლები, რომლებიც Si-O და Si-O-Al დეფორმაციულ რხევებს მიეკუთვნება. მჟავით დამუშავების შემდეგ იცვლება ინტენსივობა შიგატეტრაედრული სავალენტო რხევის ზოლებისა 1079 სმ⁻¹-დან 1083 სმ⁻¹-მდე, რაც დეალუმინირების პროცესის დაწყებაზე მიუთითებს. ტუტით დამუშავების დროს ეს არ ფიქსირდება.



სურ. 3.8. ბუნებრივი და მოდიფიცირებული მორდენიტის IR სპექტრები

მორდენიტის FTIR სპექტრები აჩვენებს ორ ვიბრაციულ პიკს 3744 სმ⁻¹ და 3605 სმ⁻¹ რომლებიც დაკავშირებულია Si-O-H და Si-OH-Al ჯგუფებთან. გარდა ამისა, 3655 სმ⁻¹ დაფიქსირებული ზოლი შეესაბამება ალუმინის ვიბრაციას (AlOH-). ხოლო, ვიბრაციული მონაკვეთები, რომლებიც ნაპოვნია 1040 სმ⁻¹ დაკავშირებულია Si-O ჯგუფებთან.

XRF

მიღებული ნიმუშების ქიმიური შედგენილობა EDXRF-ით ნაჩვენებია ცხრილში 3.2. მორდენიტის მჟავით დამუშავებამ გამოიწვია Si/Al თანაფარდობის 5.8-დან 7.2-მდე გაზრდა. მეზოფორები იქმნება ცეოლითის მჟავასთან პირდაპირი შეტევის შედეგად, კარკასში Si/Al თანაფარდობა იზრდება, რაც იწვევს აქტიური უბნების დაკარგვას. მარილმჟავას H⁺-იონები არღვევენ Al-O ბმას (Huntley et al., 2021). მორდენიტის NaOH-ისა და KOH-ის ხსნარით დამუშავებისას ხდება კვარცის მოცილება და ცეოლითის კრისტალების ნაწილობრივი დაშლა. ტუტის მაღალ კონცენტრაციასა და ხანგრძლივ კონტაქტს მორდენიტთან შეუძლია ამორფიზაციაც გამოიწვიოს. ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ტუტით მოდიფიცირება გამოიყენება ცეოლითების ფორიანობის გაზრდის მიზნით. მორდენიტს მიაკუთვნებენ კალიუმით მდიდარ მინერალებს, მასში K⁺-ის მაღალი შემცველობის გამო (Zhu et al., 2021). თავის მხრივ, ეს იწვევს კალიუმის მოცილების დაბალ სიჩქარეებს HCl-ით დამუშავებისას.

ცხრილი 3.2. საწყისი და მოდიფიცირებული მორდენიტის რენტგენოფლუორესცენტული ანალიზის შედეგები											
N დასახელება		ოქსიდური შემცველობა, %									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Si/Al
1	MOR	70.6	10.79	3.55	0.29	2.00	4.4	1.77	0.12	0.19	5.8
2	H-MOR	71.29	10.03	1.96	0.15	1.40	2.2	1.06	0.09	0.18	6.2
3	MOR-OH	67.98	9.09	3.45	0.18	3.15	5.04	1.72	0.11	0.19	6.6

pH ნულოვანი მუხტის წერტილი

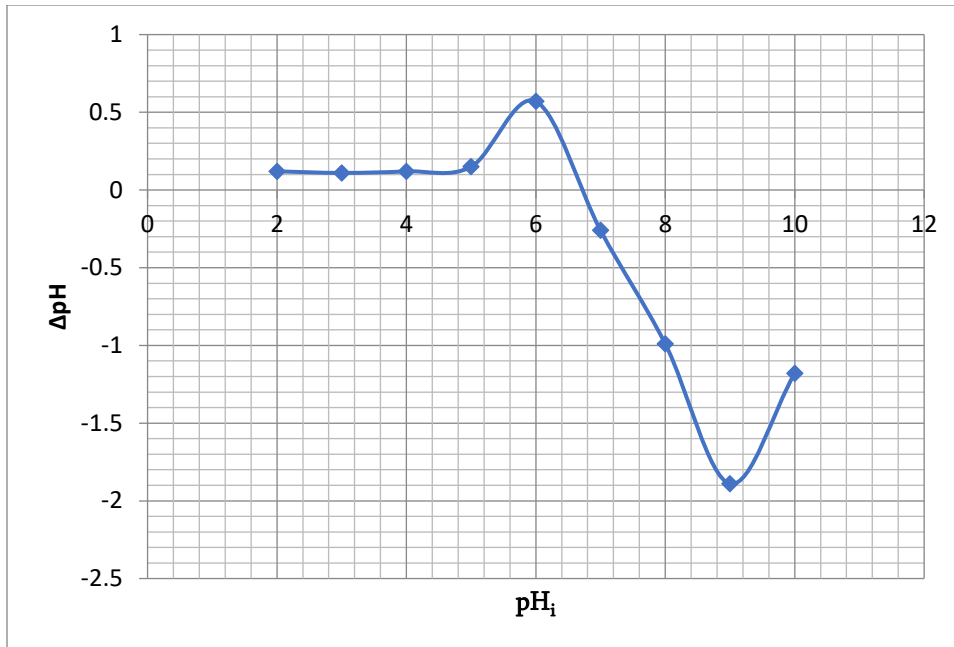
ნულოვანი მუხტის წერტილი არის pH, რომლის დროსაც ადსორბენტის ზედაპირი ნეიტრალურია და დიფუზიური იონები გამქრალია ე.ი. შეიცავს დადებითად და უარყოფითად დამუხტული იონების თანაბარ რაოდენობას. pH-ის ამ მნიშვნელობაზე ნაწილაკები არ გადაადგილდებიან, ექვემდებარებიან ელექტრულ ველს. ნულოვანი მუხტის წერტილის ქვემოთ ზედაპირი უარყოფითადაა დამუხტული, ხოლო ზემოთ დადებითად.

ადსორბციის მექანიზმი ყოველთვის ვერ აიხსნება ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებებით ადსორბენტსა და ადსორბატს შორის. ნულოვანი მუხტის წერტილი გვხმარება განვსაზღვროთ უკეთესი სორბციის პირობები. ხსნარიდან, რომლის pH-იც დაბალია, ნულოვანი მუხტის წერტილზე უკეთ ადსორბირდებიან კატიონები, ხოლო უფრო მაღალი მნიშვნელობისას ანიონები. ნულოვანი მუხტის წერტილი დაკავშირებულია ნაწილაკების ზედაპირულ მუხტთან. მას გავლენის მოხდენა შეუძლია კოლოიდური მასალების თვისებების ფართო სპექტრზე, როგორცაა: სტაბილურობა, ელექტროლიტების ურთიერთქმედება და იონმიმოცვლის უნარი. ნულოვანი მუხტის წერტილის შესწავლის შედეგები გამოიყენება კატიონმიმოცვლისა და ადსორბენტის გაჯერებას შორის ზოგადი კავშირის ასახსნელად.

ნულოვანი მუხტის წერტილის განსაზღვრის სამი მეთოდი არსებობს: მარილის დამატების, მეტა პოტენციალისა და იონების ადსორბციის მეთოდები. ჩვენს კვლევაში გამოვიყენეთ მარილის დამატების მეთოდი, მისი სწრაფი და მარტივი შესრულების გამო. ექსპერიმენტი ჩატარდა ნიმუშის იდენტურ რაოდენობებზე ერთი და იგივე კონცენტრაციის ხსნარის დამატებით, pH-ის სხვადასხვა მნიშვნელობაზე. 0,2 გ სორბენტს ემატება 50 სმ³ 0,1M KNO₃-ის ხსნარი pH-ის 2-10 დიაპაზონში. pH-ს კორექტირება ხდება 0.1 M HNO₃ და KOH-ის გამოყენებით. საწყისი pH-ს მნიშვნელობები აღინიშნა, როგორც pH_i. ხსნარი ინჯღრევა 24 საათის განმავლობაში და იზომება საბოლოო pH_f.

ცხრილი 3.3. pH-ის მნიშვნელობები ნულოვანი მუხტის წერტილის განსაზღვრისას

N	pH_i	pH_f	ΔpH
1	2	2.12	0.12
2	3	3.11	0.11
3	4	4.12	0.12
4	5	5.15	0.15
5	6	6.57	0.57
6	7	6.74	-0.26
7	8	7.01	-0.99
8	9	7.11	-1.89
9	10	8.82	-1.18



სურ. 3.9. ნულოვანი მუხტის წერტილის განსაზღვრის გრაფიკი.

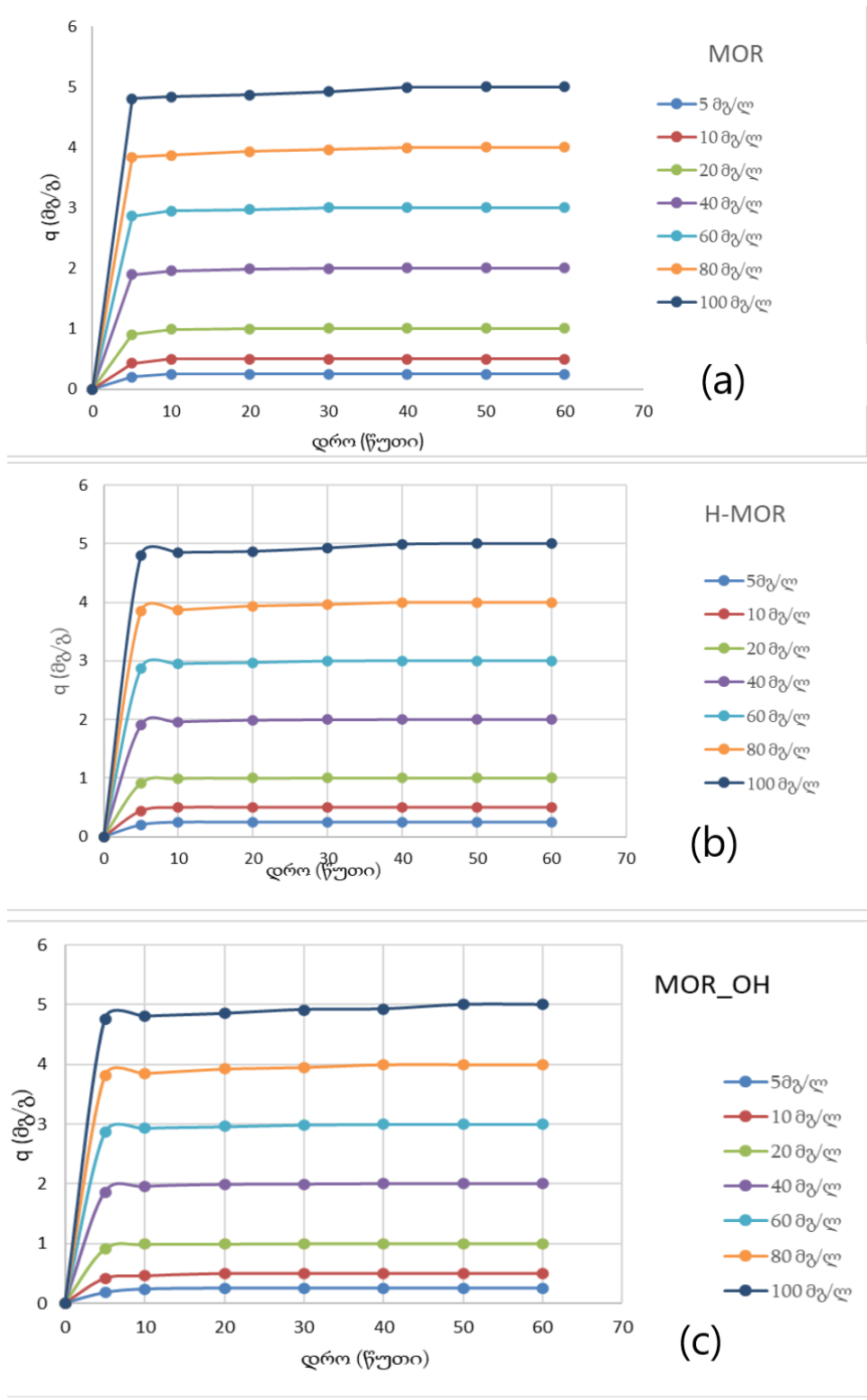
როგორც სურ. 3.9-დან ჩანს ნულოვანი მუხტის წერტილის მნიშვნელობაა საწყისი pH-ისა და ΔpH-ის გადაკვეთის წერტილი 6.8. ეს გულისხმობს, რომ თუ ადსორბატის pH ნაკლებია მუხტის ნულოვან წერტილზე (6.8) მისი ზედაპირი დადებითად დაიმუხტება და უკეთ ადსორბირდებიან ანიონები, ხოლო მაღალი მნიშვნელობის შემთხვევაში კატიონები ჰიდროქსოკომპლექსების წრმოქმნის გამო.

3.2 ადსორბციის შესწავლა

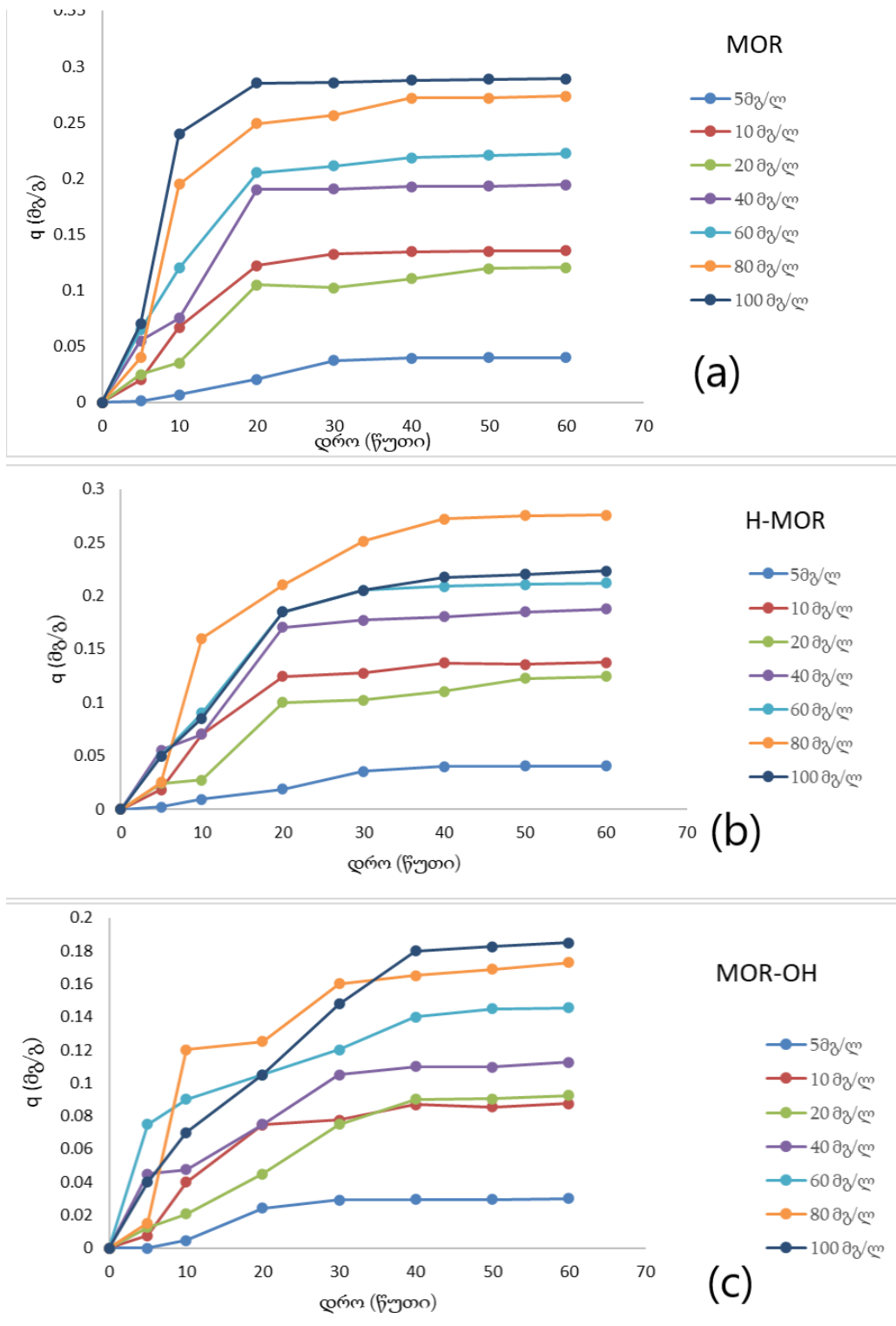
ტყვიის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (VI) კატიონების ადსორბციის შესწავლა ტარდებოდა კონტაქტის დროის, ტემპერატურის, pH-ისა და აღნიშნულ მეტალთა იონთა ხსნარების საწყისი კონცენტრაციის გავლენის დასადგენად წონასწორულ და ადსორბციულ მახასიათებლებზე.

3.2.1. კონტაქტის დროისა და კონცენტრაციის გავლენა

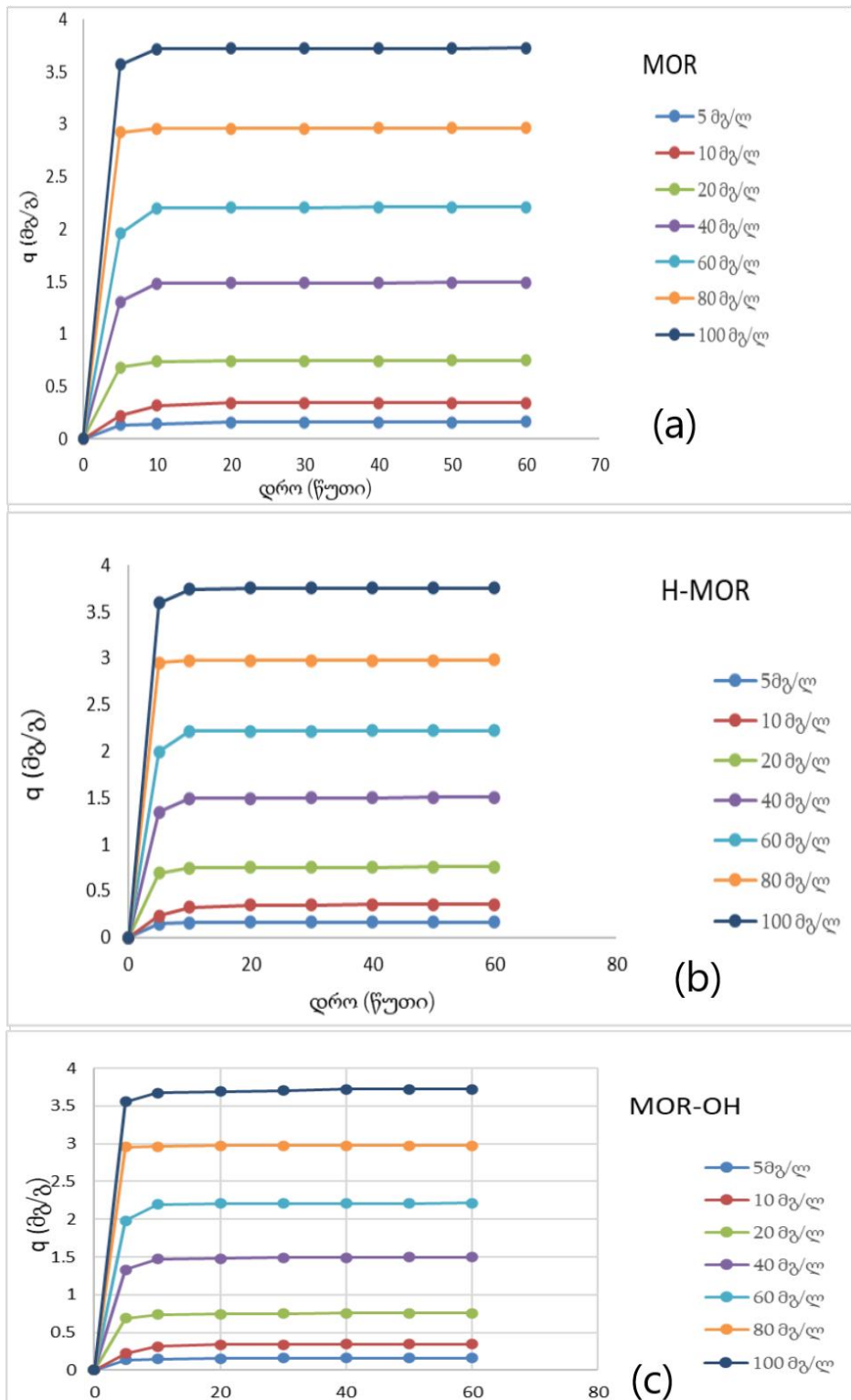
ხსნარის საწყისი კონცენტრაცია გავლენას ახდენს მძიმე მეტალების ადსორბციის პროცესზე. წონასწორული ექსპერიმენტები ჩატარდა 50 მლ ადსორბატის გამოყენებით (ტყვია (II), კადმიუმი (II), თუთია (II) და ქრომი (VI)), საწყისი კონცენტრაციით 5-დან 100 მგ/ლ, მომზადებული ადსორბენტების მიმართ (MOR, H-MOR, MOR-OH). სურათი 3.10 (a-c), 3.11 (a-c), 3.12 (a-c) და 3.13 (a-c) ასახავს Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ და Cr⁶⁺ კატიონების ადსორბციის დამოკიდებულებას კონტაქტის დროსა t (წუთი) და ადსორბატის საწყისი კონცენტრაციაზე. ექსპერიმენტები ჩატარებულია ოთახის ტემპერატურაზე 25 °C.



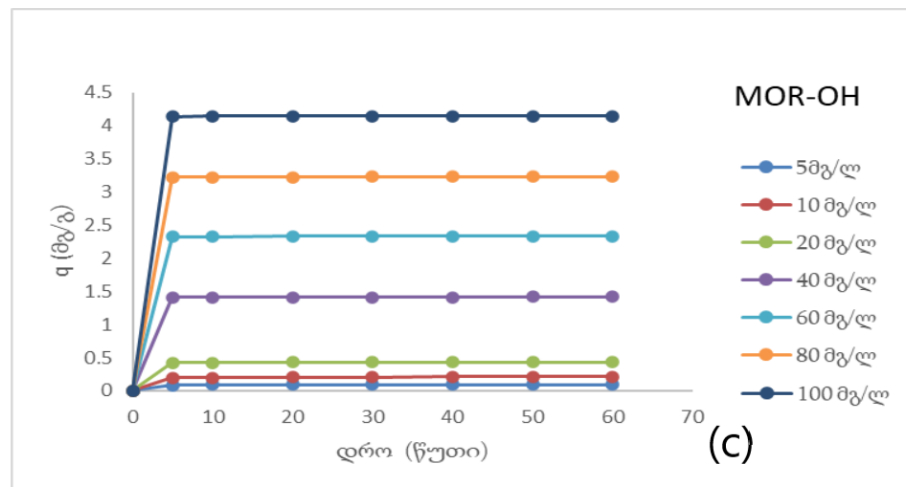
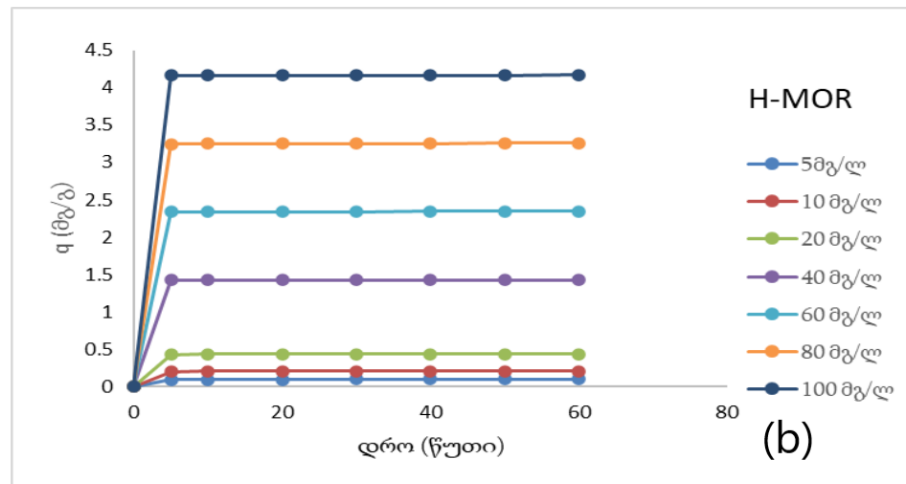
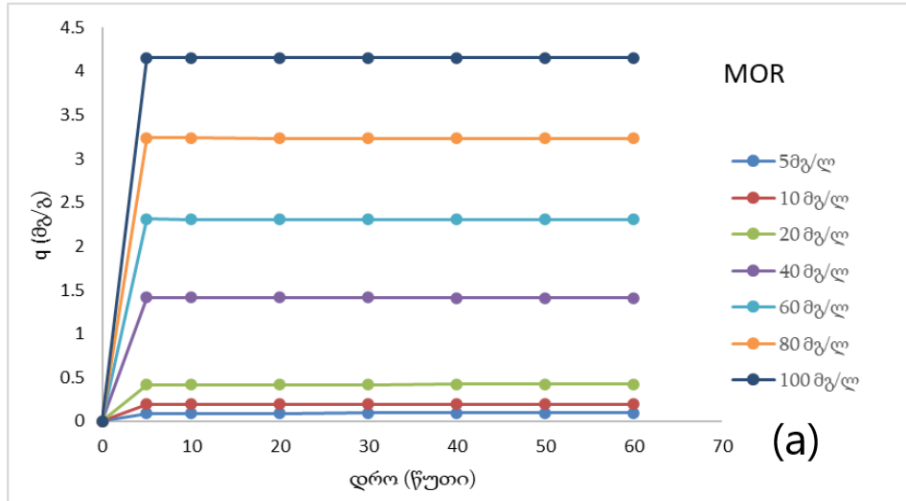
სურ.3.10. Pb (II) იონების ადსორბციის ინტეგრალური კინეტიკური მრუდები სხვადასხვა საწყისი კონცენტრაციისათვის: (a) MOR, (b) H-MOR, (c) MOR-OH. 25 °C, pH=6.



სურ. 3.11. Cd (II) იონების ადსორბციის ინტეგრალური კინეტიკური მრუდები სხვადასხვა საწყისი კონცენტრაციისათვის: (a) MOR, (b) H-MOR, (c) MOR-OH. 25 °C, pH=6



სურ. 3.12. Zn (II) იონების ადსორბციის ინტეგრალური კინეტიკური მრუდები სხვადასხვა საწყისი კონცენტრაციისათვის: (a) MOR, (b) H-MOR, (c) MOR-OH. 25 °C, pH=6



სურ. 3.13. Cr (VI) იონების ადსორბციის ინტეგრალური კინეტიკური მრუდები სხვადასხვა საწყისი კონცენტრაციისათვის: (a) MOR, (b) H-MOR, (c) MOR-OH. 25 °C, pH=6

მძიმე ლითონის იონების ადსორბცია მოდიფიცირებული ბუნებრივი ცეოლითებით რთული პროცესია, რომელზეც გავლენას ახდენს მრავალი ფაქტორი. შესაძლო მექანიზმები, რომლებითაც ეს პროცესი ხორციელდება, მოიცავს ქემისორბციას, კომპლექსწარმოქმნას, ადსორბციას ზედაპირზე და სორბენტის ფორმში, რასაც თან ახლავს იონური მიმოცვლა, კომპლექსწარმოქმნა, მიკრონალექების და მძიმე ლითონის ჰიდროქსიდების დალექვა. ადსორბციის მექანიზმის შესწავლის ყველაზე სასურველი მიდგომა არის იზოთერმების შესწავლა. სორბციის იზოთერმები აჩვენებენ ლითონის იონების განაწილებას ადსორბენტსა და თხევად ფაზას შორის წონასწორობისას. იზოთერმების შესწავლა საშუალებას გვაძლევს გამოვიტანოთ დასკვნები სორბენტის ზედაპირის ბუნებაზე, სორბატ-სორბენტის ურთიერთქმედების ბუნებაზე და ა.შ.

მოყვანილი გრაფიკული მონაცემებიდან ჩანს რომ ტყვიის, თუთიის და ქრომის ადსორბციისას ყველა ნიმუშისთვის, გარდა კადმიუმისა, 5-100 მგ/ლ კონცენტრაციის დიაპაზონში, გაჯერება ხდება 5-10 წუთში. კადმიუმისთვის წონასწორობითი ადსორბცია მიიღწევა 20-30 წუთის შემდეგ. საწყისი ხსნარის კონცენტრაციის ზრდა იწვევს მძიმე მეტალების მოცილების ეფექტურობისა და ადსორბციის სიჩქარის ზრდას, როგორც ნაჩვენებია 3.10-3.13 სურათებზე. საწყისი კონცენტრაციის მატებასთან ერთად, იზრდება მამოძრავებელი ძალაც, რაც აუმჯობესებს მძიმე მეტალების შთანთქმის პროცესს. მას შემდეგ, რაც სისტემა მიაღწევს გაჯერების წერტილს, ადსორბტივის საწყისი კონცენტრაცია პრაქტიკულად არ ახდენს გავლენას სორბციის სიდიდეზე, რაც მიანიშნებს ადსორბენტის აქტიური უბნების სრულ დაკავებაზე ან შემცირებაზე(John Wiley & Sons, n.d.).

ნახაზებიდან ნათლად ჩანს (სურათი 3.10-3.13), რომ სამივე ადსორბენტისთვის ადსორბციული ტევადობა q (მგ/გ) იზრდება დროთა განმავლობაში. თუმცა არსებობს წერტილი, რის შემდეგაც ადსორბციული ტევადობა მიაღწევს მუდმივ მნიშვნელობას, რაც ცნობილია, როგორც „წონასწორობის წერტილი“. ამ დროს მეტალთა კატიონები იმყოფებიან დინამიურ წონასწორობაში ადსორბენტს და ხსნარს შორს. წონასწორობის დროს ადსორბირებული კატიონების რაოდენობა გვიჩვენებს სორბენტის მაქსიმალურ ტევადობას შესაბამის პირობებში.

წონასწორობის დროს, ადსორბციის სიდიდე იზრდება ადსორბტივის საწყისი კონცენტრაციის მატებასთან ერთად. რაც უფრო მაღალია საწყისი კონცენტრაცია, მასის გადაცემის მამოძრავებელი ძალა უფრო დიდი ხდება.

Pb^{2+} იონების ადსორბცია ძირითადად პირველ 10 წუთში აღწევს წონასწორობულ მნიშვნელობას ყველა სორბენტისთვის, რაც შეესაბამება ყველა ადსორბენტის ეფექტურობას მიუხედავად მოდიფიცირებისა. ადსორბტივის ხსნარის საწყის

კონცენტრაციას რაღაც მნიშვნელობამდე დიდი გავლენა აქვს სორბციის ხარისხზე, რადგან ადსორბენტის განსაზღვრულ რაოდენობას შეუძლია შთანთქოს Pb^{2+} -ის ფიქსირებული რაოდენობა. ასევე, ტყვიის იონების საწყის კონცენტრაციის გაზრდისას იზრდება ადსორბციული ტევადობა (სურ.3.10). მაღალი კონცენტრაციის შემთხვევაში იკლებს ადსორბციის ხარისხი. Pb^{2+} იონების მაქსიმალური სორბცია მიიღწევა 40 წუთში, მას შემდეგ რაოდენობაში მნიშვნელოვანი ცვლილება არ მომხდარა. საწყის ეტაპზე, სწრაფი ადსორბცია (გარედიფუზიური მექანიზმით განპირობებული) შესაძლოა მოხდეს ზედაპირის და არსებული დიდი არხების შევსების ხარჯზე. თუმცა შემდგომ ხდება ადსორბირებული კატიონების გადანაწილება შიგა არხებში და აქტიური ცენტრების გაჯერება, რაც იწვევს წონასწორობის დამყარებას 40 წუთის შემდეგ.

Zn (II) და Cr(VI) იონების ადსორბციული წონასწორობა ძალიან მალე მყარდება, ტყვიის მსგავსად. კვლევაში გამოყენებული სამივე სორბენტი თითქმის თანაბარი ეფექტურობით შთანთქავს აღნიშნულ კატიონებს. მცირედით უკეთესი შედეგი აჩვენა მჟავით მოდიფიცირებულმა ფორმამ, რაც შესაძლოა განპირობებული იყოს შედარებით მაღალი ზედაპირის ფართობითა და ფორების გაზრდილი მოცულობით. ზედაპირის ფართობი და ფორების მოცულობა არის ერთ-ერთი ყველაზე მნიშვნელოვანი მახასიათებელი თხევადი ფაზიდან ადსორბირებისას. გარდა ამისა, მორდენიტის მოდიფიცირება გავლენას ახდენს მისი ზედაპირის ქიმიაზეც.

Cd (II) კატიონების შემთხვევაში შედარებით მეტი კონტაქტის დროა საჭირო იმისთვის, რომ სისტემამ წონასწორობას მიაღწიოს (დაახლოებით 35-40 წუთი). ეს შეიძლება გამოწვეული იყოს Cd (II) კატიონის უფრო მცირე ზომით, რომელსაც უფრო მეტი ვაკანტური ადგილი შეექმნება მონოფენის ფორმირებისთვის. ეს იონები წარმოქმნიან არასტაბილურ ზედაპირულ კომპლექსებს, რომლებიც იწვევს თანმიმდევრულ ადსორბციულ-დესორბციულ პროცესებს. შედეგები ასევე ცხადყოფს, რომ შედარებით მეტი დროა საჭირო Cd^{2+} იონების ადსორბციისთვის მოდიფიცირებულ მორდენიტზე (H-MOR და MOR-OH), ბუნებრივ მორდენიტთან შედარებით. შესაძლოა, გარდა ფიზიკური ადსორბციისა საწყის მორდენიტზე მიმდინარეობს მყისიერი იონმიმოცვლითი ადსორბცია ცეოლითური კატიონების მონაწილეობით. ამაზე მიუთითებს გაანგარიშებული ადსორბციის სითბო.

ადსორბციის მექანიზმის საყოველთაოდ მიღებული ფორმულირება არ არსებობს, მაგრამ განიხილება ამ მოვლენის სხვადასხვა მხარე:

- ადსორბენტის სორბციული ცენტრების ბუნება - იონმიმოცვლითი ჯგუფები, ზედაპირის ლოკალური მუხტები, კოორდინაციურად არანაჯერი ზედაპირული ატომები;
- იმ ძალების ბუნება, რომლებიც იკავებენ სორბატის იონებს მყარ ფაზაში.

მარტივად რომ ვთქვათ, მეტალის იონი პირველ ეტაპზე წარმოქმნის ზედაპირულ კომპლექს OH-ჯგუფებთან. წარმოქმნილი კოორდინაციული ბმები მეორე ეტაპზე ხდებიან სავალენტო ოქსოლაციის პროცესის გამო. ამ მექანიზმის დამადასტურებელია ის გარემოება, რომ ტუტე არეში, ე.ი. მეტალების მდგრადი ჰიდროქსოკომპლექსების წარმოქმნის არეში ადსორბენტის ტევადობა იზრდება. ამ კომპლექსების მდგრადობა რამდენიმე რიგით აღემატება სხვა კომპლექსების მდგრადობას.

ბრუნაუერის, ემეტის და ტელერის (BET) კლასიფიკაციის თანახმად ადსორბციის მიღებული იზოთერმები, გარდა კადმიუმისა, შეიძლება მივაკუთნოთ I ტიპის იზოთერმებს. ამ ტიპის იზოთერმა ტიპიურია ადსორბციისთვის მეზოფორიან მყარ მასალებზე. პროცესი მიმდინარეობს პოლიმოლეკულური ადსორბციის მექანიზმით. კადმიუმის იზოთერმა კი მიეკუთვნება II ტიპს, სადაც შეიძლება გამოიყოს დაბალი კონცენტრაციის უბანი, რომელიც შეესაბამება მონომოლეკულური ფენის წარმოქმნას და მიკროფორების შევსებას. მაღალი კონცენტრაციის ჰორიზონტალური უბანი შეესაბამება ზედაპირს, რომელიც მთლიანად გაჯერებულია ადსორბატით. სორბციის უნარი დამოკიდებულია აგრეთვე იონის რადიუსზე და მუხტის სიმკვრივეზე (Kamar et al., 2015). ერთი და იგივე მუხტის ორი იონიდან უფრო დიდი რადიუსის მქონე იონი უკეთესად სორბირდება, რადგან ის უფრო პოლარიზებულია და უკეთესად მიიზიდება სორბენტის დამუხტული ზედაპირის მიერ. და მცირე რადიუსის იონები უფრო მიდრეკილნი არიან ჰიდრატირებული გარსის წარმოქმნისადმი, რომელიც შეამცირებს ასეთ ელექტროსტატიკურ ურთიერთქმედებას. ტყვიის იონის რადიუსი არის 0,112 ნმ, ხოლო კადმიუმის იონის რადიუსი არის 0,099 ნმ, შესაბამისად, სორბენტის სორბციის უნარი ტყვიის იონებთან მიმართებაში უნდა იყოს უფრო მაღალი ვიდრე კადმიუმის იონების მიმართ.

3.2.2. ადსორბენტის მასის გავლენა

ტყვიის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (VI) კატიონების ადსორბციის შესწავლა ჩატარდა 4 სხვადასხვა სორბენტის (MOR, H-MOR, MOR-OH და Na-MOR), 4 სხვადასხვა მასის გამოყენებით (0,1; 0,5; 1,0; 2,0 გ). ტყვიის იონებისათვის გამოყენებულია 30 მგ/ლ საწყისი კონცენტრაციის მოდელოზ ხსნარი, Cd²⁺- 10 მგ/ლ, Zn²⁺- 20 მგ/ლ და Cr⁶⁺ - 20 მგ/ლ (pH=6, T=25 °C). ცხრილში 3.4-ში წარმოდგენილი შედეგებიდან ნათლად ჩანს, რომ ადსორბენტის მასის ზრდა იწვევს მძიმე მეტალების სორბციის სიდიდის ზრდასაც. ამის მთავარი მიზეზი ის არის, რომ ადსორბენტის

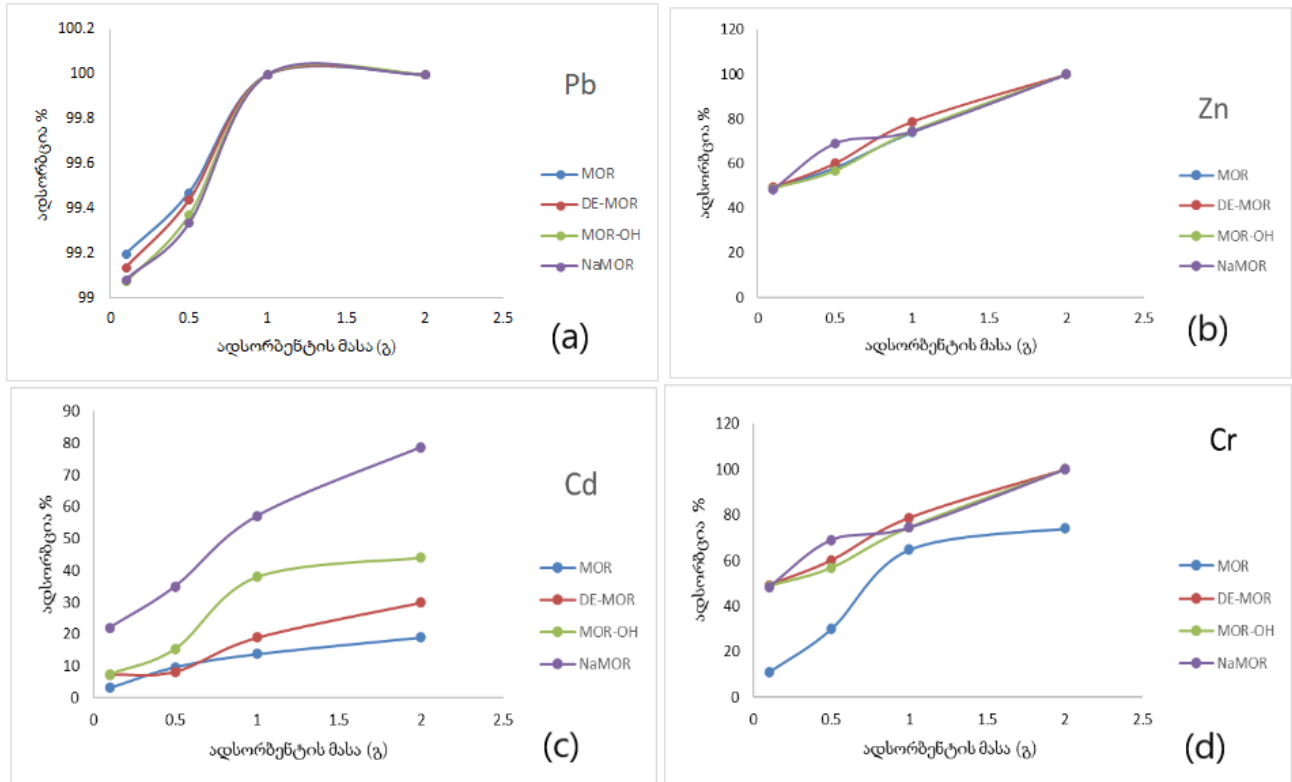
მასის მატებასთან ერთად უფრო მეტი ადსორბციული ცენტრი ხელმისაწვდომი მეტალთა კატიონებისათვის.

ყველა მძიმე მეტალის შემთხვევაში ადსორბენტის მასის ზრდა იწვევს ადსორბციული ტევადობის ზრდასაც, როგორც ეს ნაჩვენებია სურათ 3.14-ზე. Pb^{2+} იონისათვის ადსორბენტის მასის ზრდასთან მკვეთრად მატულობს ადსორბციის სიდიდე ერთნაირად ყველა ნიმუშისათვის. თუთიის შემთხვევაში, ადსორბციის სიდიდის ზრდა ნაკლებად არის გამოხატული.

ცხრილი 3.4. ბუნებრივი (MOR), მოდიფიცირებული (H-MOR, MOR-OH) და სინთეზური (Na-MOR) მორდენიტის მასის გავლენა, სხნარიდან მძიმე მეტალების მოცილების ხარისხზე (%)

მძიმე მეტალი	ადსორბენტის მასა (გ)	MOR, ადსორბირებული, %	H-MOR, ადსორბირებული, %	MOR-OH, ადსორბირებული, %	Na-MOR, ადსორბირებული, %
Cr (VI)	0.1	11	49.25	48.7	48.4
	0.5	30	60.1	56.7	69
	1	64.7	78.75	74.5	74.435
	2	74.1	100	100	100
Pb (II)	0.1	99.2	99.13	99.07	99.08
	0.5	99.47	99.43	99.37	99.33
	1	100	100	100	100
	2	100	100	100	100
Cd (II)	0.1	3.2	7.41	7.4	22
	0.5	9.7	8.31	15.4	35
	1	13.8	19	38	57.1
	2	19	30	44	78.7
Zn (II)	0.1	48.7	49.25	48.7	48.4
	0.5	58	60.1	56.7	69

1	73.83	78.75	74.5	74.435
2	100	100	100	100

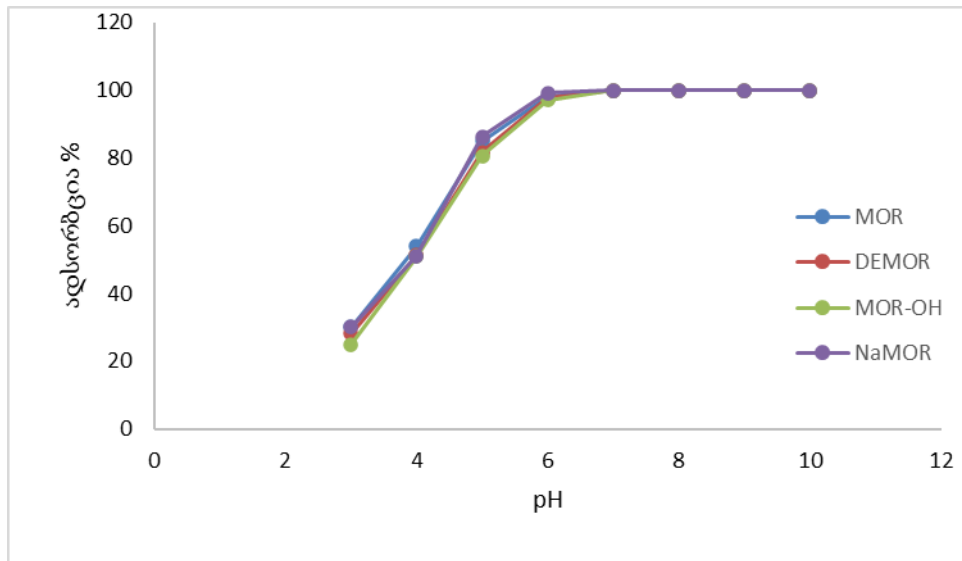


სურ. 3.14. ადსორბენტების (MOR, H-MOR, MOR-OH, NaMOR) მასის გავლენა ტყვიის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (VI) კატიონების ადსორბციაზე (pH=6, T-25 °C).

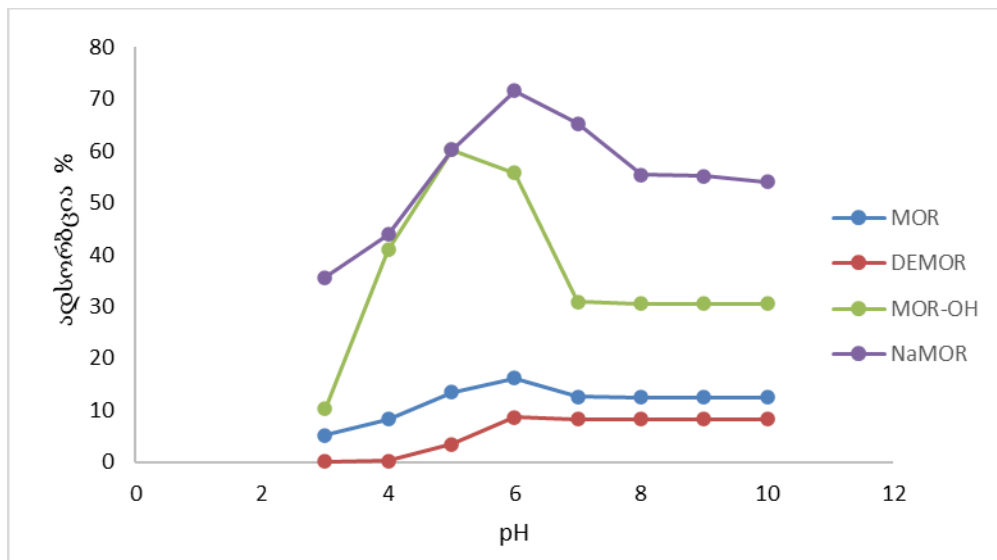
3.2.3. საწყისი ხსნარის pH-ის გავლენა ადსორბციაზე.

მეტალის იონების მოცილება წყალხსნარიდან დამოკიდებულია ხსნარის pH-ზე, ვინაიდან ის გავლენას ახდენს ადსორბენტის ზედაპირის მუხტზე, ფუნქციური ჯგუფების იონიზაციის ხარისხსა და ლითონის იონის ბუნებასა და გარემოცვაზე (Ogunlalu et al., 2021). გარდა ამისა, ხსნარის pH გავლენას ახდენს მძიმე მეტალების იონიზაციის ხარისხზე (El Qada et al., 2006). სურათებზე 3.15, 3.16, 3.17 და 3.18

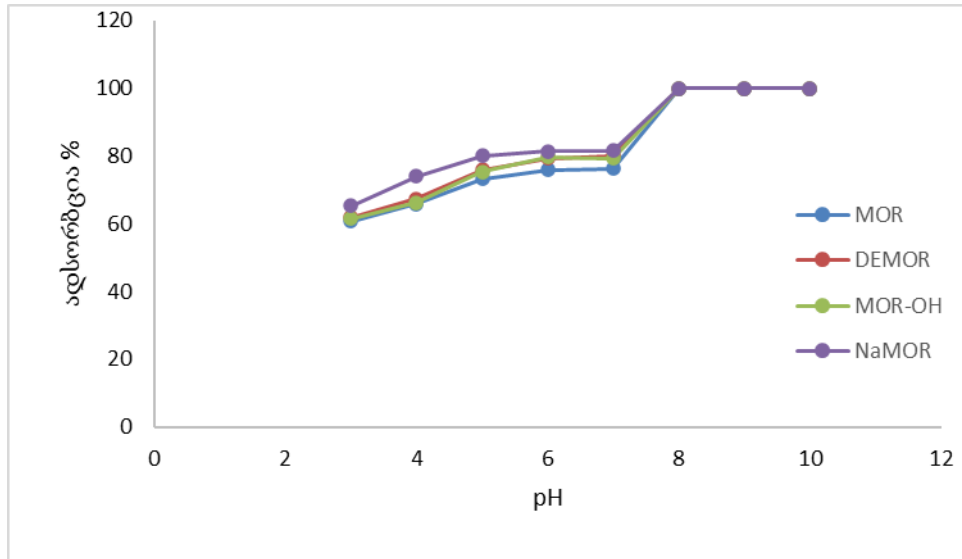
ნაჩვენებია საწყისი pH-ის გავლენა Pb (II), Cd(II), Zn(II) და Cr(IV) კატიონების ადსორბციაზე.



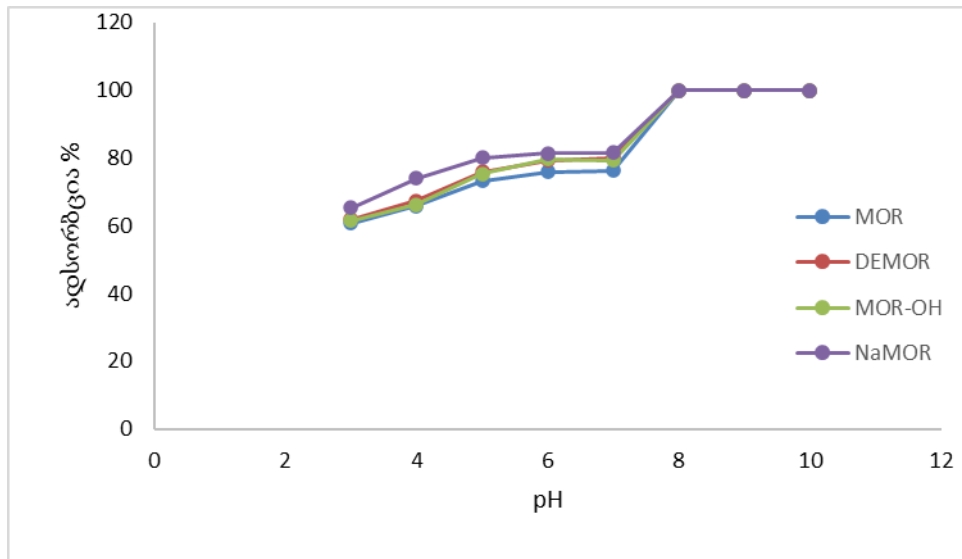
სურ. 3.15. ადსორბტივის ხსნარის pH-ის გავლენა Pb (II) კატიონების ადსორბციაზე MOR, H-MOR, MOR-OH და NaMOR-ის მიმართ.



სურ. 3.16. ადსორბტივის ხსნარის pH-ის გავლენა Cd (II) კატიონების ადსორბციაზე MOR, H-MOR, MOR-OH და NaMOR-ის მიმართ.



სურ. 3.17. ადსორბტივის ხსნარის pH-ის გავლენა Zn (II) კატიონების ადსორბციაზე MOR, H-MOR, MOR-OH და NaMOR-ის მიმართ.



სურ. 3.18. ადსორბტივის ხსნარის pH-ის გავლენა Cr (VI) კატიონების ადსორბციაზე MOR, H-MOR, MOR-OH და NaMOR-ის მიმართ.

pH-ის დაბალი მნიშვნელობის ხსნარში მეტია H^+ და H_3O^+ იონების შემცველობა, რომლებიც კონკურენციას უწევენ მძიმე მეტალების კატიონებს, შესაბამისად ადსორბციაც მჭავე ხსნარებიდან ნაკლებია. ამგვარად, pH 4-ზე ყველა კატიონისთვის ადსორბციის სიდიდე ყველაზე დაბალია. თანახმად (Srivastava et al., 2008) დაახლოებით pH 6-ზე მეტალთა კატიონები შეიძლება არსებობდეს სხვადასხვა ფორმით. ამ ფორმებით ისინი ურთიერთქმედებენ ჰიდროქსილის ჯგუფებთან და

ადსორბირდებიან იონმიმოცვლის მექანიზმით ან წყალბადური ბმის ხარჯზე, რაც ზრდის ადსორბციის ხარისხს .

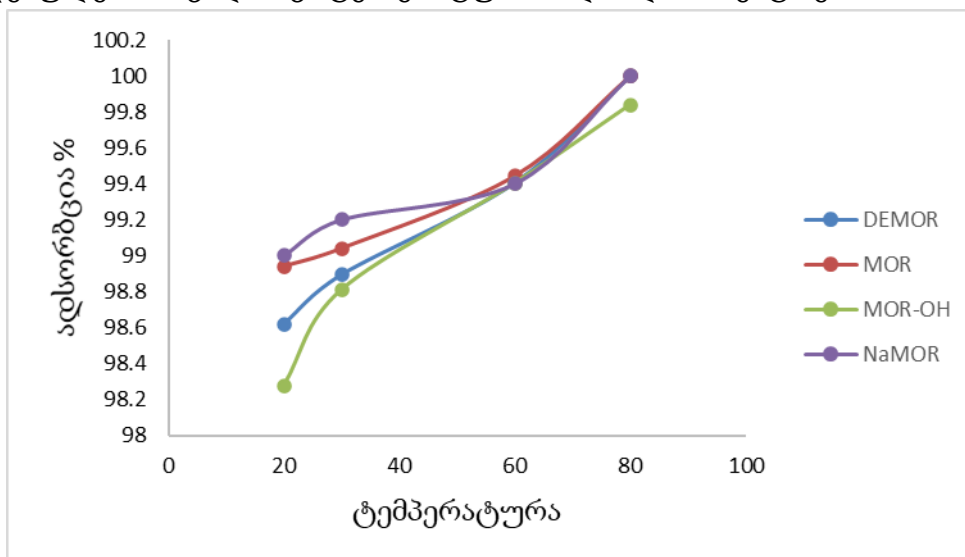
ჩვენი შედეგები აჩვენებს, რომ pH-ის გაზრდასთან ერთად იზრდება ოთხივე მძიმე მეტალის შთანთქმის ხარისხიც. აღსანიშნავია, რომ დაბალი pH-ის მნიშვნელობის დროსაც კი მოხდა ადსორბცია. ეს შესაძლოა გამოწვეული იყოს ადსორბენტის ზედაპირზე არსებულ ფუნქციურ ჯგუფებთან სტაბილური კომპლექსების წარმოქმნით. ასევე დაბალი pH-ის მნიშვნელობისას მორდენიტის ზედაპირი მეტად არის დაფარული H^+ იონებით, რომლებიც აბრკოლებენ ტყვიის იონების შეღწევას მორდენიტის თავისუფალ არხებში. თუმცა, pH 7-ზე მაღლა, ისევე როგორც pH 2-ზე დაბალი მნიშვნელობებისას ფერხდება მეტალების ურთიერთქმედება ადსორბენტთან.

ნაჩვენებია, რომ იონმიმოცვლის პროცესი იზრდება pH-ის მატებასთან ერთად. ადსორბციის ხარისხი ყველაზე მაღალია pH 4-დან pH 6-მდე მნიშვნელობებისთვის. კადმიუმის შემთხვევაში დამოკიდებულების გრაფიკი გადის მაქსიმუმზე pH 4-ზე ან pH 6-ზე და მცირდება ადსორბციის ხარისხი, ყველა სორბენტისათვის როგორც ნაჩვენებია სურათ 3.16-ზე. pH-ის დაბალმა მნიშვნელობამ შეიძლება გამოიწვიოს ცეოლითის სტრუქტურის დაშლა, ხოლო მაღალი pH-ის მნიშვნელობამ ასევე შეიძლება გავლენა იქონიოს ცეოლითის სტრუქტურაზე, მძიმე მეტალების კათიონები გადაიყვანოს ჰიდროქსიდებში და გამოლექოს ისინი, რით შეაფერხოს იონმიმოცვლის პროცესს. ცნობილია, რომ ბუნებრივი ცეოლითის სტრუქტურა ნაწილობრივ დეგრადირდება და კარგავს იონმიმოცვლით შესაძლებლობებს ტუტე გარემოში, ხოლო მაღალმჟავიან ხსნარებში ბუნებრივი ცეოლითის სტრუქტურა იშლება. ამრიგად, იონმიმოცვლის პროცესები იზრდება pH-7-მდე, ხოლო pH-ს შემდგომ მატებასთან ერთად მცირდება (Tsitsishvili et al., 1999).

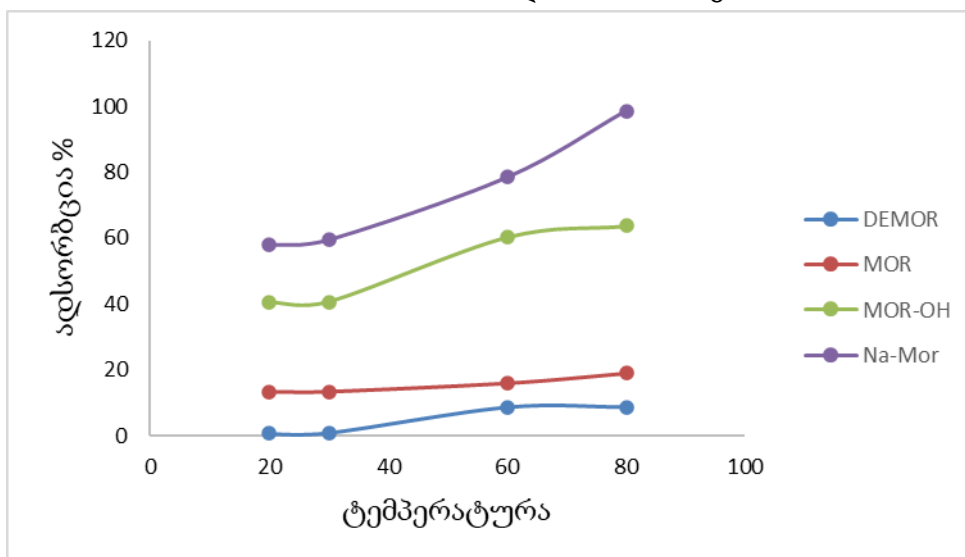
ამრიგად, HM იონების ადსორბციის ხარისხის დამოკიდებულებაზე ხსნარის pH-ზე გავლენას არ ახდენს ნიმუშის მოდიფიკაცია. იგივე შედეგი მიღებულია სინთეზურ მორდენიტზე. შთანთქმის ხარისხი 100%-ის ფარგლებშია. გამონაკლისია კადმიუმის იონი და ერთერთი მიზეზი არის ხსნარში კადმიუმის იონის თავისებური მდგომარეობა და მისი ელექტრონული სტრუქტურა. კადმიუმი არის 18 ელექტრონიანი კატიონი და დამატებითი პოლარიზებული ეფექტი და, შესაბამისად, მთლიანი პოლარიზებული ეფექტი განსაკუთრებით დიდია ასეთი კატიონებისთვის.

3.2.4. ხსნარის ტემპერატურის გავლენა ადსორბციაზე

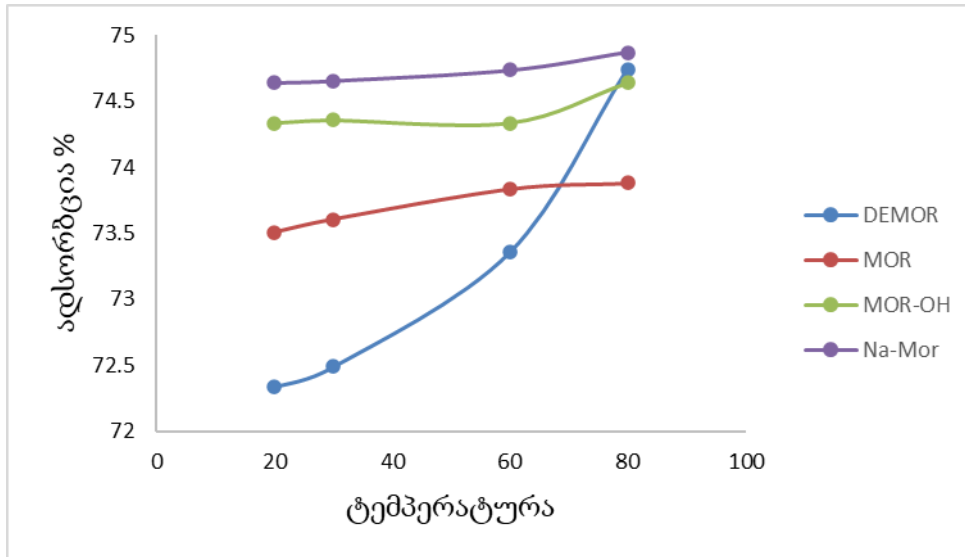
ტყვიის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (VI) კატიონების ადსორბციის ექსპერიმენტები ჩატარდა 20, 30, 60 და 80 °C ტემპერატურაზე. ადსორბციის ეფექტურობის შესაფასებლად შერჩეულია მეტალთა იონების ოპტიმალური კონცენტრაციები, ტყვია-50 მგ/ლ, კადმიუმი 10 მგ/ლ, თუთია 20 მგ/ლ, ქრომი 20 მგ/ლ. წარმოდგენილ 3.19, 3.20, 3.21 და 3.22 ნახაზებზე მოყვანილია ადსორბციის დამოკიდებულება სხვადასხვა ტემპერატურასა და ადსორბენტზე.



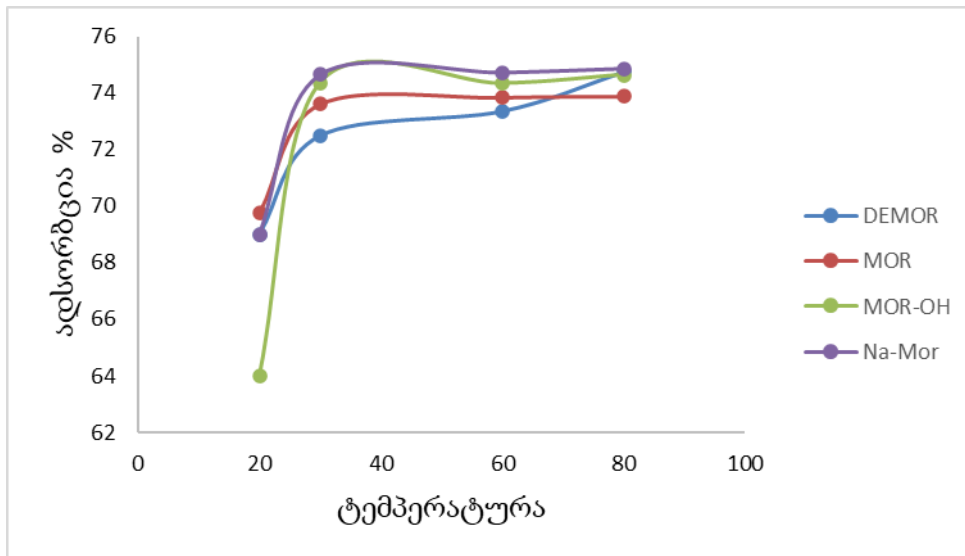
სურ. 3.19. ხსნარის ტემპერატურის გავლენა Pb (II) კატიონების ადსორბციაზე MOR, DE-MOR, H-MOR და NaMOR-ზე.



სურ. 3.20. ხსნარის ტემპერატურის გავლენა Cd (II) კატიონების ადსორბციაზე MOR, DE-MOR, H-MOR და NaMOR-ზე.



სურ. 3.21. ხსნარის ტემპერატურის გავლენა Zn (II) კატიონების ადსორბციაზე MOR, DE-MOR, H-MOR და NaMOR-ზე.



სურ. 3.22. ხსნარის ტემპერატურის გავლენა Cr (VI) კატიონების ადსორბციაზე MOR, DE-MOR, H-MOR და NaMOR-ზე.

ზემოთნაჩვენები ოთხივე გრაფიკიდან ჩანს, რომ ხსნარის ტემპერატურა გავლენას ახდენს ადსორბციის პროცესზე ყველა ადსორბენტის მიმართ.

Pb²⁺ იონის ადსორბცია დაბალ ტემპერატურაზე (20-40°C) უმნიშვნელოთ განსხვავდება სხვადასხვა ნიმუშისათვის, და 50°C -ზე ზევით პრაქტიკულად ერთნაირია (სურ. 3.19). და პირიქით, Cd²⁺-ის და Zn²⁺-ის ადსორბციის ტემპერატურული დამოკიდებულება ძლიერ განსხვავდება შესწავლილი ნიმუშებისათვის (სურ. 3.20, 3.21). ტუტით მოდიფიცირებამ შეუქმნა Cd²⁺-ის და Zn²⁺-

ის იონებისათვის ხელსაყრელი აქტიური ცენტრები. ამავე დროს ტემპერატურის მატება პრაქტიკულად არ ახდენს გავლენას შთანთქმის ხარისხზე, გარდა დეკატონირებული მორდენიტისა (სურ.3.21).

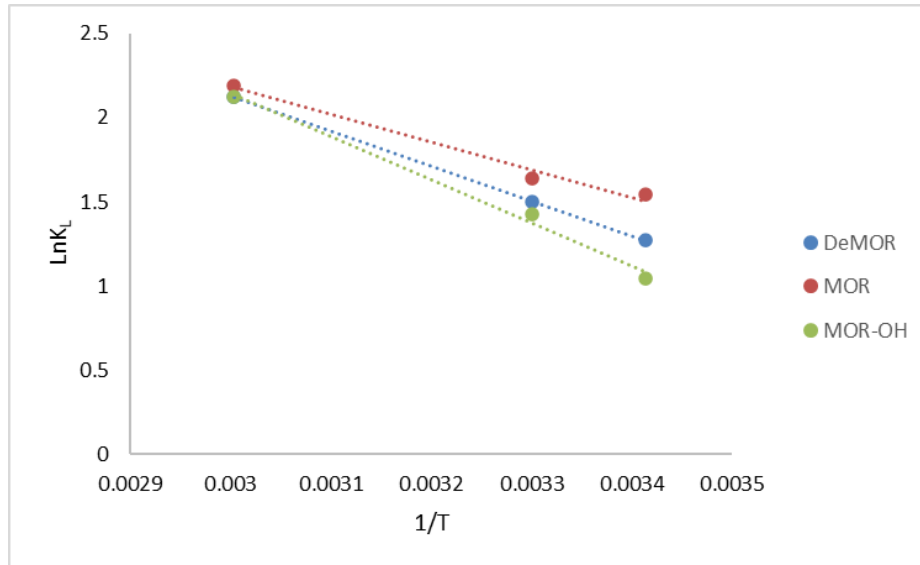
ყველაზე ძლიერი გავლენა ტემპერატურამ მოახდინა ქრომ (VI) ანიონის ადსორბციაზე (სურ. 3.22) - გაადვილდა ქრომის იონების დიფუზია ცეოლითების არხებში.

ცნობილია, რომ ცეოლითის იონების მიმოცვლითი ტევადობა რეალიზდება დაახლოებით 70-80% გარედდიფუზიური მექანიზმით, ხოლო შიდადიფუზიის მექანიზმი მხოლოდ მის დარჩენილ ნაწილს შეადგენს(Kurtoğlu & Atun, 2006), ამიტომ, ტემპერატურის მატებასთან ერთად, იზრდება გარედდიფუზიური სიჩქარე და, შესაბამისად, ადსორბციის სიჩქარე და სიდიდე.

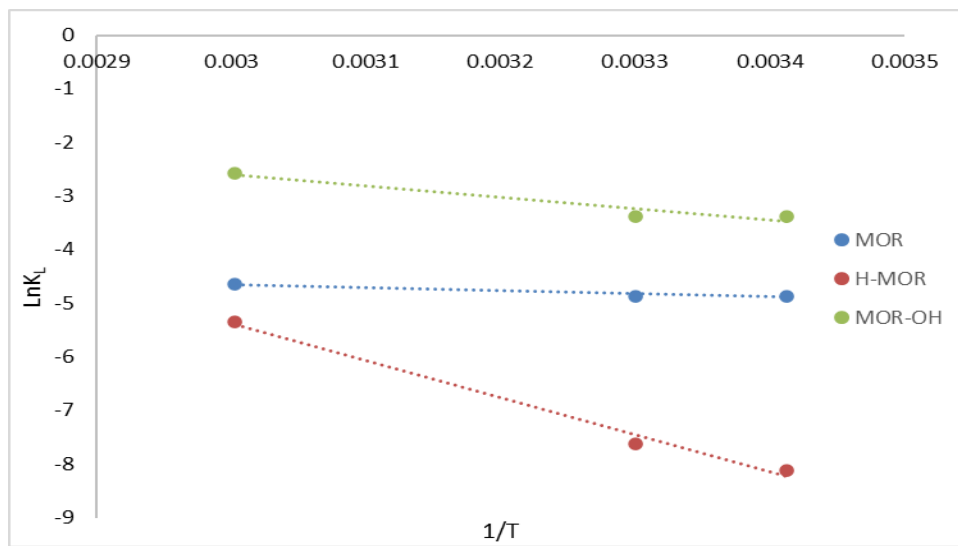
ჩვენ შემთხვევაშიც ოთხივე მეტალის სორბციისას ტემპერატურის მატებასთან ერთად იზრდება ადსორბციის იონების სიჩქარე გარედდიფუზიურ უბანში. ტემპერატურის მატებასთან ერთად იზრდება ადსორბციის იონების მოძრაობის სიჩქარეც ხსნარში, რაც იწვევს იონების დიფუზიის ზრდას. ტემპერატურის მატებასთან ერთად მცირდება ხსნარის ზედაპირული დამაბულობა და სიბლანტე(WANG & ZHU, 2007). ადსორბციის ხარისხის გაუმჯობესება, შესაძლოა გამოწვეული იყოს აგრეთვე ადსორბენტებსა და ადსორბატებს შორის ქიმიური ურთიერთქმედების გაზრდით, ახალი ადსორბციული უბნების შექმნით ან ადსორბატის განაწილების სიჩქარის მატებით ადსორბენტის ფორებში (Senthilkumaar et al., 2005).

3.3 ადსორბციის თერმოდინამიკული მახასიათებლები

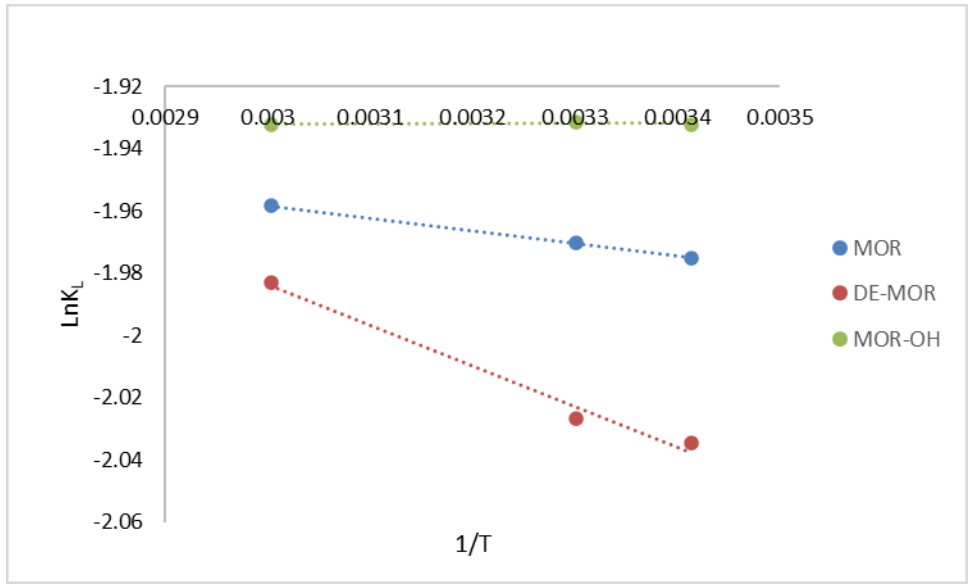
ტყვის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (VI) თერმოდინამიკული ქცევა ბუნებრივ და მოდიფიცირებულ მორდენიტზე გაანალიზებულია ზემოთაღნიშნული განტოლებების (10-14) მიხედვით. თერმოდინამიკული მონაცემები, ამოღებული გრაფიკებიდან, რომელიც აგებულია $\ln K_L / 1/T$ კოორდინატებში (სურ. 3.23, 3.24, 2.25, 3.26), ასახავს თერმოდინამიკულ პარამეტრებს აღნიშნული მეტალების კატიონების სორბციისას.



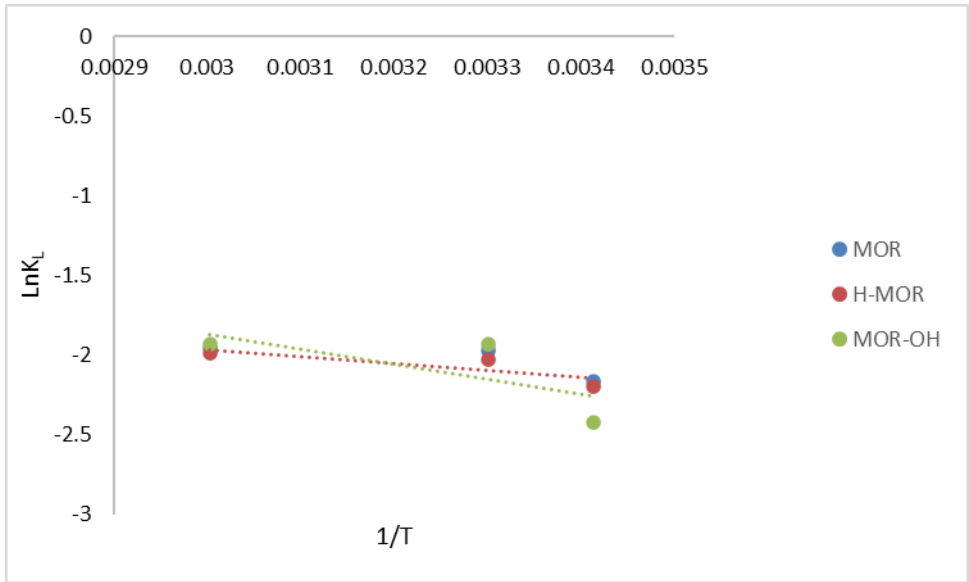
სურ. 3.23. $\ln K_L$ -ს დამოკიდებულება $1/T$ -ზე Pb(II) კატიონების სორბციის შესწავლისათვის.



სურ. 3.24. $\ln K_L$ -ს დამოკიდებულება $1/T$ -ზე Cd(II) კატიონების სორბციის შესწავლისათვის.



სურ. 3.25. $\ln K_L$ -ს დამოკიდებულება $1/T$ -ზე Zn(II) კატიონების სორბციის შესწავლისათვის.



სურ. 3.26. $\ln K_L$ -ს დამოკიდებულება $1/T$ -ზე Cr(VI) კატიონების სორბციის შესწავლისათვის.

როგორც ზემოთხაზვნი 4 გრაფიკიდან ჩანს, წრფივი ხაზების დახრილობა (slope) შეიძლება იყოს დადებითი ან უარყოფითი, კონკრეტული ადსორბატ-ადსორბენტ სისტემებისათვის. ეს მიუთითებს იმაზე, რომ ზოგიერთი ადსორბციის პროცესი ბუნებით ენდოთერმულია, ზოგი კი ეგზოთერმული. ΔH° , ΔS° და ΔG° -ს გამოთვლილი მნიშვნელობები ტყვის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (VI) კატიონების სორბციისათვის MOR, H-MOR და MOR-OH-ზე წარმოდგენილია ცხრილებში 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 შესაბამისად. დეტალური გაანგარიშებები მოცემულია დანართი 1-ში.

ცხრილი 3.5. Pb (II) იონების MOR, H-MOR და MOR-OH-ზე ადსორბციის თერმოდინამიკული პარამეტრები სხვადასხვა ტემპერატურისათვის						
ადსორბენტი	K_L	ტემპერატურა (T)	ΔG° (კჯ/მოლი)	ΔH° (კჯ/მოლი)	ΔS° (ჯ/მოლი-K)	R^2
MOR	4.666981132	293	-3.75269	13.63693	59.05437	0.9843
	5.158333333	303	-4.13294			
	8.942805755	333	-6.0655			
H-MOR	3.573188406	293	-3.10215	17.31118	69.63361	0.9998
	4.47079566	303	-3.77258			
	8.367508418	333	-5.88141			
MOR-OH	2.850232019	293	-2.55147	21.30887	81.74013	0.9931
	4.151680672	303	-3.58603			
	8.339261745	333	-5.87205			

ცხრილი 3.6. Cd(II) იონების MOR, H-MOR და MOR-OH-ზე ადსორბციის თერმოდინამიკული პარამეტრები სხვადასხვა ტემპერატურისათვის

ადსორბენტი	K_L	ტემპერატურა (T)	ΔG° (კჯ/მოლი)	ΔH° (კჯ/მოლი)	ΔS° (ჯ/მოლი-K)	R^2
MOR	0.007723	293	11.8475	0.024904	-24.9044	0.9347
	0.007743	303	12.24534			
	0.009545	333	12.8786			
H-MOR	0.000297	293	19.78671	-0.12872	128.7211	0.9902
	0.00049	303	19.19993			
	0.004765	333	14.80228			
MOR-OH	0.033893	293	8.24479	-0.03112	31.11556	0.9338
	0.034175	303	8.505274			
	0.076008	333	7.134351			

ცხრილი 3.7. Zn(II) იონების MOR, H-MOR და MOR-OH-ზე ადსორბციის თერმოდინამიკული პარამეტრები სხვადასხვა ტემპერატურისათვის

ადსორბენტი	K_L	ტემპერატურა (T)	ΔG° (კჯ/მოლი)	ΔH° (კჯ/მოლი)	ΔS° (ჯ/მოლი-K)	R^2
MOR	0.138715	293	4.81192	0.015253	-15.2527	0.999
	0.13943	303	4.963198			
	0.141095	333	5.421736			
H-MOR	0.130734	293	4.956271	0.013245	-13.2448	0.9838
	0.131745	303	5.106007			
	0.137652	333	5.490122			
MOR-OH	0.144818	293	4.707034	0.016081	-16.0814	0.0634
	0.14497	303	4.865043			
	0.144818	333	5.349633			

ცხრილი 3.8. Cr(VI) იონების MOR, H-MOR და MOR-OH-ზე ადსორბციის თერმოდინამიკული პარამეტრები სხვადასხვა ტემპერატურისათვის						
ადსორბენტი	K_L	ტემპერატურა (T)	ΔG° (კჯ/მოლი)	ΔH° (კჯ/მოლი)	ΔS° (ჯ/მოლი-K)	R^2
MOR	0.1153	293	5.2625	0.0061	-6.0945	0.5596
	0.1394	303	4.9632			
	0.1411	333	5.4217			
H-MOR	0.1113	293	5.3485	0.0053	-5.2727	0.6984
	0.1317	303	5.1060			
	0.1377	333	5.4901			
MOR-OH	0.0889	293	5.8960	-0.0081	8.0840	0.5055
	0.1450	303	4.8650			
	0.1448	333	5.3496			

შედეგები ცხადყოფს, რომ ტყვიის, ისევე როგორც თუთიის ადსორბციისთვის სამივე ადსორბენტზე მიღებული ΔH° -ის მნიშვნელობა დადებითია, რაც მიუთითებს სისტემის ენდოთერმულ ბუნებაზე.

ეგზოთერმული სორბციის სისტემის შემთხვევაში, ადსორბციის ხარისხი მცირდება ხსნარის ტემპერატურის მატებასთან ერთად. რაც შესაძლოა გამოწვეული იყოს ადსორბირებული იონების თანმიმდევრული დესორბციით წონასწორულ ნარევეში. ასევე, შესაძლოა მოხდეს ადსორბატისა და ადსორბენტის აქტიურ უბნებს შორის ფიზიკური კავშირის დესტაბილიზაცია (Chandra et al., 2007). საპირისპიროდ ხდება ენდოთერმული პროცესებისთვის. ენდოთერმული რეაქციების შემთხვევაში ტემპერატურის მატება ზრდის ადსორბტივის დიფუზიის სიჩქარეს როგორც ადსორბენტის ზედაპირზე, ასევე მის ფორებში.

მნიშვნელოვანია, რომ არ გადავიდეთ ოპტიმალურ ტემპერატურულ ზღვარზე, რადგან ტემპერატურის მატება იწვევს აგლომერაციის პროცესს და კრიტიკული ტემპერატურის მიღმა დესორბცია ხდება სპონტანურად, რაც იწვევს სორბციის შემცირებას. ადსორბციის პროცენტის ზრდა ტემპერატურის მატებასთან ერთად გამოწვეულია კინეტიკური ძალების ზრდით, ანუ სორბატის მობილურობით სორბენტის მატრიცის შიგნით (Senthilkumaar et al., 2006). შედეგები გვაჩვენებს, რომ ადსორბციული სისტემის თერმოდინამიკური ქცევა დამოკიდებულია შესწავლილი სორბენტებისა და სორბატების ტიპზე.

ფიზიკური სორბციისთვის ენთალპიის ცვლილების უმაღლესი ზღვარი არის 80 კჯ/მოლი, ხოლო ქემოსორბცია მიმდინარეობს 80-420 კჯ/მოლს შორის (Wang et al., 2023). ამ კვლევაში მიღებული ΔH° -ის მნიშვნელობა არის 80 კჯ/მოლზე ნაკლები. რაც

გულისხმობს, რომ ამ კვლევაში ყველა სორბციის პროცესი ფიზიკური სორბციის მექანიზმს მიჰყვება.

თუთიის (II) კატიონების ადსორბცია გვიჩვენებს უარყოფით ΔS° მნიშვნელობებს სამივე სორბენტისათვის. უარყოფითი ΔS° მნიშვნელობები აქვს ასევე ქრომის იონებს MOR და H-MOR-სთვის, კადმიუმს - MOR-სთვის. დანარჩენმა შემთხვევებმა აჩვენეს ΔS° -ის დადებითი მნიშვნელობები. ΔS° -ის დადებითი მნიშვნელობები მიუთითებს ადსორბენტის თავსებადობას შერჩეული ადსორბატის მიმართ.

ქრომის, თუთიისა და კადმიუმის იონების სორბციისთვის ΔG° -ის აქვს დადებითი მნიშვნელობა, ხოლო ტყვიის იონებისთვის უარყოფითი. ΔG° -ის დადებითი მნიშვნელობები მიუთითებს ადსორბციული პროცესების არასპონტანურ ბუნებაზე შესასწავლი ტემპერატურის დიაპაზონში. მიღებული ΔG° -ის მნიშვნელობები არის 20კჯ/მოლზე ნაკლები, რაც ასევე მიუთითებს ფიზიკურ სორბციაზე.

საერთო ჯამში, შეიძლება დავასკვნათ, რომ სორბციის სისტემის თერმოდინამიკული მახასიათებლები განსხვავდება გამოყენებული სორბენტისა და სორბატის ტიპების მიხედვით, რადგან მათ გააჩნიათ განსხვავებული ფიზიკური და ქიმიური მახასიათებლები, რომლებიც გავლენას ახდენენ ადსორბციის მექანიზმზე.

3.4 ადსორბციის იზოთერმა

ექსპერიმენტული მონაცემები გაანალიზებულია ადსორბციის იზოთერმული განტოლებების გამოყენებით. განსაზღვრულია ლენგმიურისა და ფროინდლიხის იზოთერმული მუდმივები (K_L ; $\ln K_F$) და გამოთვლილია კორელაციის კოეფიციენტი (R). თითოეული მეტალისათვის გამოყენებულია, ადსორბციის ხარისხის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების კვლევიდან მიღებული შედეგები. ორივე იზოთერმის მოდელი გვებმარება დავასკვნათ ადსორბატის რომელ კონცენტრაციაზე ხდება ტყვიის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (VI) კატიონების ყველაზე მაღალი ხარისხით ადსორბირება, თითოეულ ადსორბენტზე (MOR, H-MOR, MOR-OH).

ლენგმიურის იზოთერმა:

წონასწორობის მონაცემების ანალიზი მნიშვნელოვანია განტოლების შესაქმნელად, რომელიც შეიძლება გამოყენებულ იყოს სხვადასხვა მასალის დასახასიათებლად. ადსორბციული იზოთერმები შეიძლება წარმოიქმნას თეორიული მოდელების საფუძველზე, რომელთაგან ყველაზე გავრცელებულია ლენგმიურისა და ფროინდლიხის მოდელები. ყველაზე შესაფერისი იზოთერმული მოდელის შერჩევის მთავარი კრიტერიუმი არის საშუალო პროცენტული ცდომილება და ექსპერიმენტული მნიშვნელობებიდან გადახრა (Ahmadi et al., 2022).

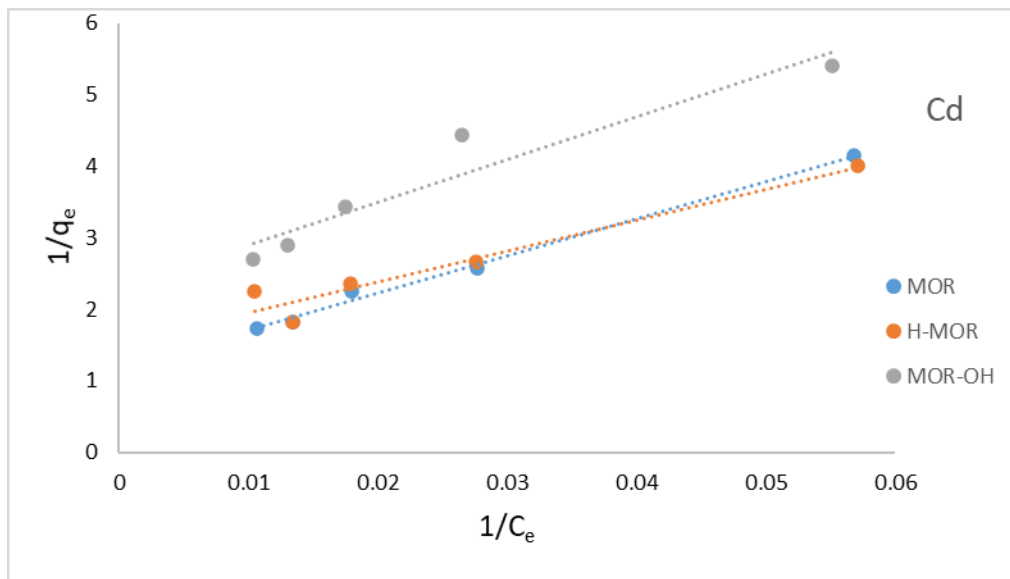
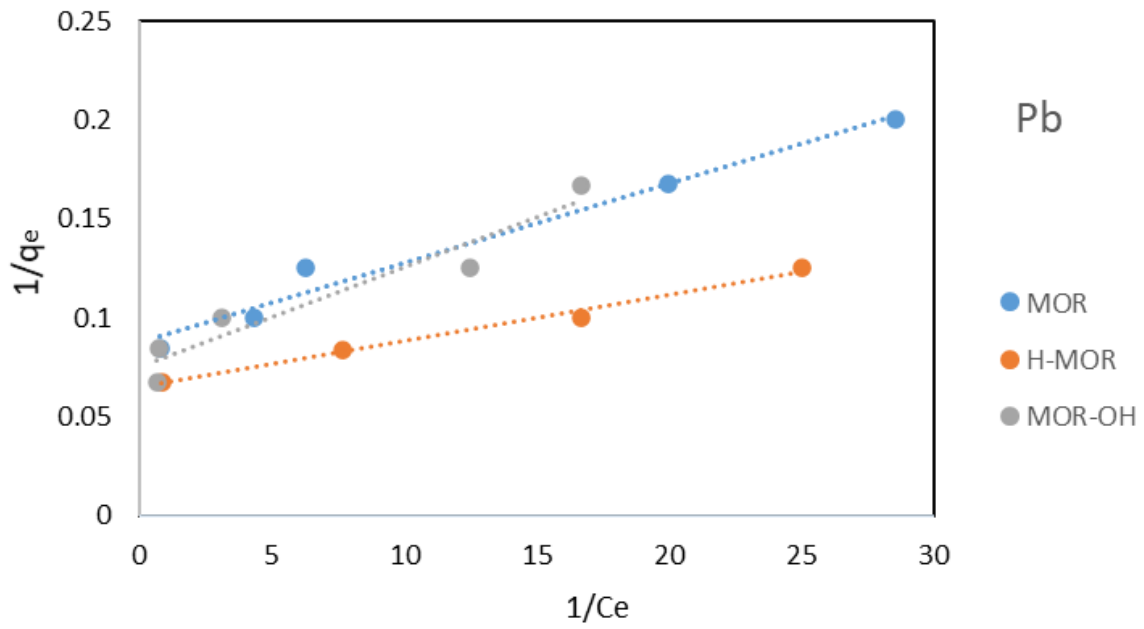
ლენგმიურის იზოთერმული მოდელი ვარაუდობს მონომრის სორბციას ფიზიკური ძალების მეშვეობით. ლენგმიურის მიერ შემოთავაზებულ ჰიპოთეზაზე დაყრდნობით, სორბციის ენერგია არ არის დამოკიდებული ზედაპირის დატვირთვაზე. ის მიიჩნევა, რომ ადსორბცია ხდება შეზღუდულ ადგილებში, ადსორბენტი-ადსორბატს შორის ურთიერთქმედების გარეშე. მაქსიმალური ადსორბცია ხდება მაშინ, როდესაც ზედაპირი დაფარულია ადსორბატის მონოფენით(Langmuir, 1918).

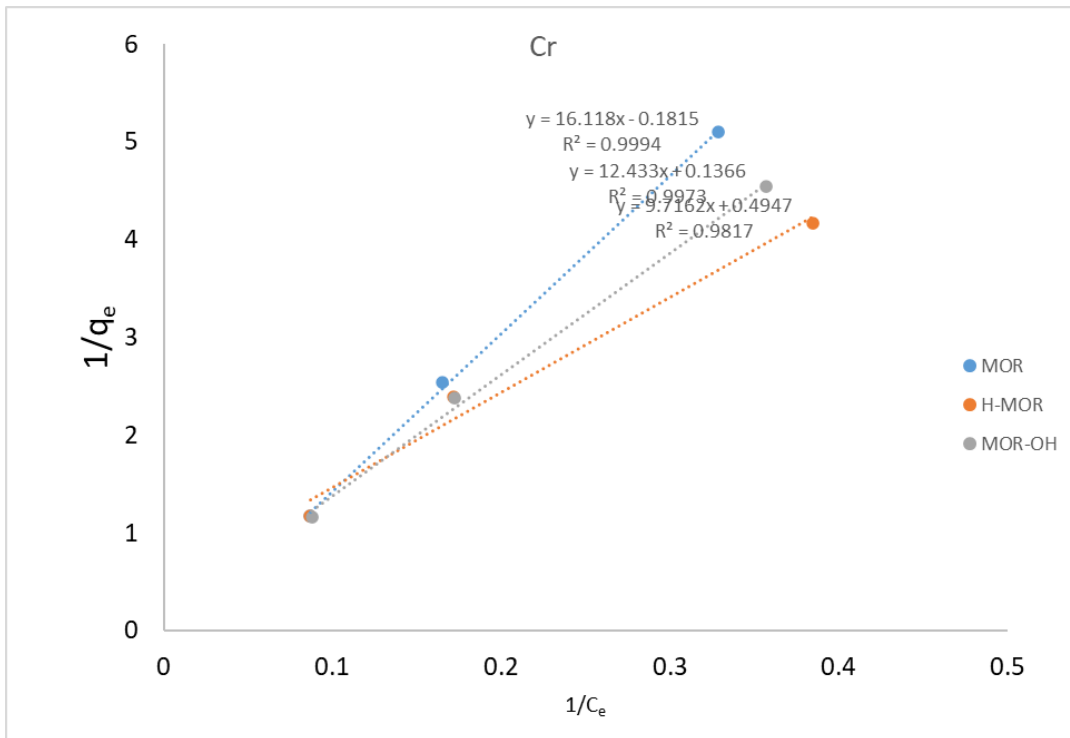
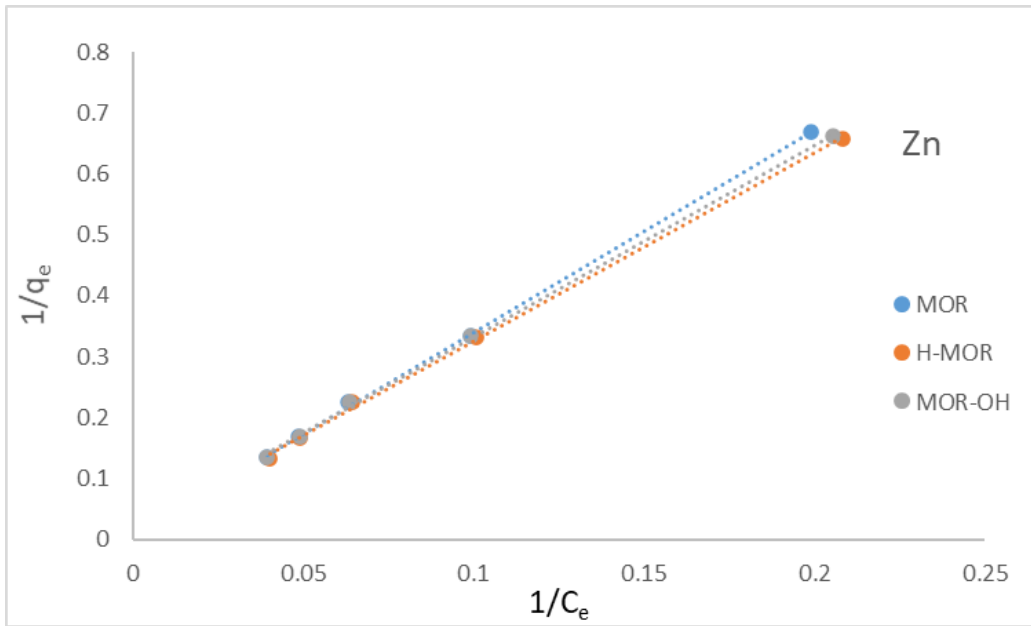
წონასწორობის კვლევებიდან მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემები კორელირებული იყო ლენგმიურის ადსორბციის იზოთერმასთან. ოთხივე მძიმე მეტალისთვის მიღებულია წრფივი დიაგრამები($1/C_e$ -ის დამოკიდებულება $1/q_e$ -თან), მეტალთა იონების სხვადასხვა კონცენტრაციის დიაპაზონებში (Pb 60-დან 150 მგ/ლ-მდე; Cd 20-დან 100 მგ/ლ-მდე; Zn 20-დან 100 მგ/ლ-მდე; Cr 40-დან 100 მგ/ლ-მდე). ლენგმიურის იზოთერმის მოდელის პარამეტრების მნიშვნელობები თითოეული კატიონისთვის და ადსორბენტისთვის წარმოდგენილია ცხრილში 3.9.

ცხრილი 3.9. გაანგარიშებული ლენგმუირის იზოთერმული მუდმივები ხსნარიდან ტყვიის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (VI) კატიონების მოსაცილებლად.

მეტალი	ადსორბენტი	$q_{მაქ.}$ (მგ/გ)	R^2	K_L (ლ/მგ)
Pb^{2+}	MOR	11.44	0.97	21.75
	H-MOR	13.9	0.99	0.00027
	MOR-OH	13.35	0.92	0.00041
Cd^{2+}	MOR	0.84	0.97	0.0229
	H-MOR	0.65	0.94	0.0356
	MOR-OH	0.43	0.91	0.0386
Zn^{2+}	MOR	118.92	0.99	0.0025
	H-MOR	57.12	0.99	0.0057
	MOR-OH	55.04	0.99	0.0057
Cr^{+6}	MOR	2.25	0.98	0.047
	H-MOR	2.47	0.95	0.047
	MOR-OH	2.56	0.95	0.046

ცხრილი 3.9-ში მოცემული შედეგები გვიჩვენებს, რომ ლენგმუირის იზოთერმები ტყვიის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (VI) კატიონებისათვის სწორხაზოვანია. ეს ნიშნავს, რომ იზოთერმა საკმაოდ კარგად ერგება ექსპერიმენტულ შედეგებს, რასაც ცხადყოფს კორელაციის კოეფიციენტის მნიშვნელობაც R^2 , რომლის მნიშვნელობაც მერყეობს 0,91-დან 0,99-მდე ზღვრებში. ადსორბციის უნარი, ყველა მეტალისათვის, თითქმის მსგავსია როგორც საწყისი, ასევე მოდიფიცირებული მორდენიტების შემთხვევაში. მაქსიმალური ადსორბციული ტევადობა, $q_{მაქ.}$, რომელიც წარმოადგენს სორბენტის სორბატიტ ერთფენოვან დაფარვას, ტყვიის იონებისთვის საუკეთესო შედეგი ქონდა H-MOR ფორმას (13,9 მგ/გ), კადმიუმისთვის MOR-ს (0,84მგ/გ), თუთიისთვის MOR-(118,92მგ/გ) და ქრომისთვის MOR-ს (2,25 მგ/გ). $q_{მაქ.}$ -ის შედეგების მიხედვით, სორბცია სამივე ფორმის ცეოლითზე წარმართება შემდეგი თანმიმდევრობით: $Zn^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{+6} > Cd^{2+}$.





სურათი 3.27. ლენგმიურის იზოთერმის ხაზოვანი რეგრესიის ანალიზი, ტყვიის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (VI) იონების ადსორბციისას საწყის და მოდიფიცირებულ მორდენიტზე.

სურათი 3.27-დან ჩანს, რომ ადსორბციის ყველა კვლევაში, სამივე სორბენტის შედეგები უმნიშვნელოდ იცვლება თითოეული მეტალისათვის. მთლიანობაში, MOR-ს და H-MOR ფორმებს აქვთ უფრო მაღალი ადსორბციის უნარი MOR-OH-თან შედარებით.

ფროინდლიხის ადსორბციის იზოთერმა

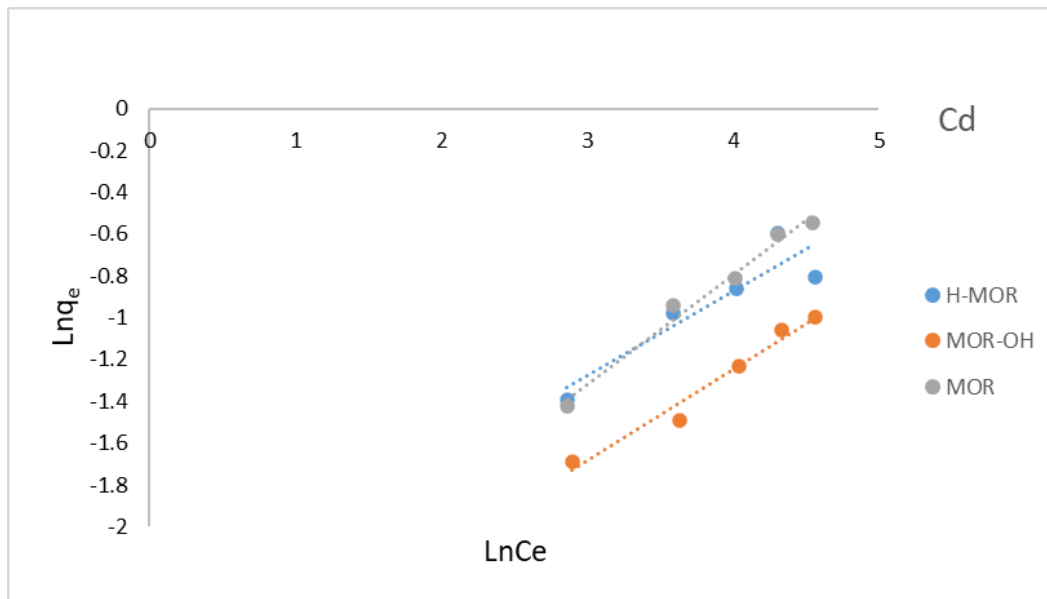
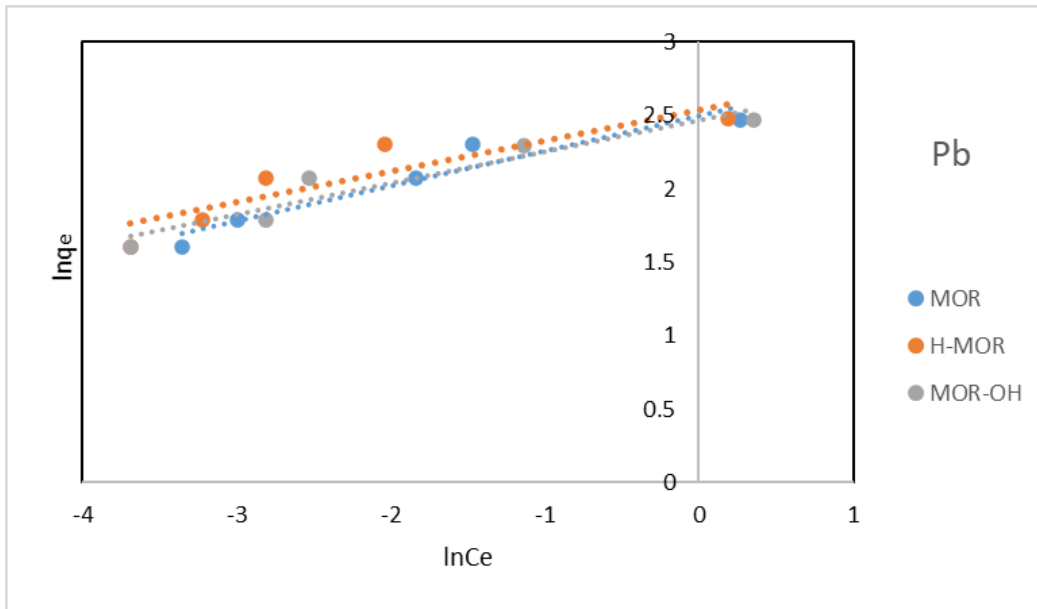
ფროინდლიხის ადსორბციის იზოთერმა, არის ერთ-ერთი ყველაზე ფართოდ გამოყენებული იზოთერმა. ის შეიძლება დაკავშირებული იყოს ექსპერიმენტულ მონაცემებთან, კონცენტრაციის საკმაოდ ფართო დიაპაზონში (Motsi et al., 2009). ის გვაძლევს ინფორმაციას ზედაპირის ჰეტეროგენულობის შესახებ და ვარაუდობს, რომ ადსორბციის ყველა ადგილი ენერგეტიკულად არათანაბარია და ადსორბციის ენერგია არარეგულარულია. ფროინდლიხი უფრო რეალურია, ვიდრე ლანგმიურის იზოთერმა. ფროუნდლიხის იზოთერმა აღწერს წონასწორობას ჰეტეროგენულ ზედაპირებზე, რომელიც უფრო ხშირად გვხვდება ბუნებრივ სისტემებში. ბუნებრივი ცეოლითები შეიძლება კლასიფიცირდეს, როგორც ჰეტეროგენული ადსორბენტები (Günay et al., 2007).

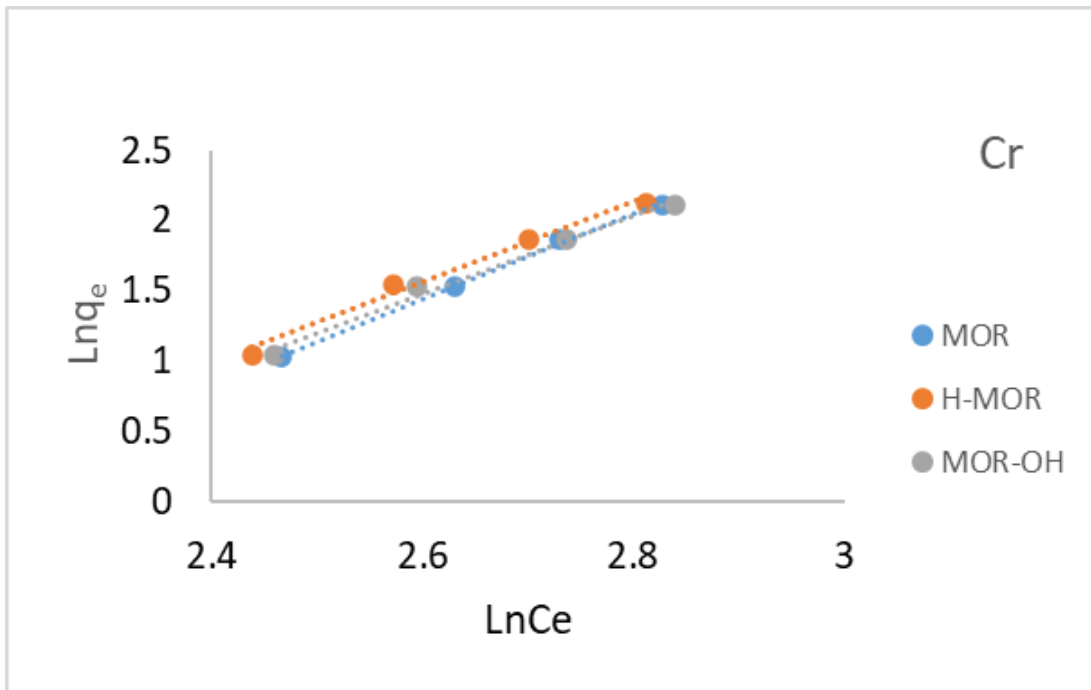
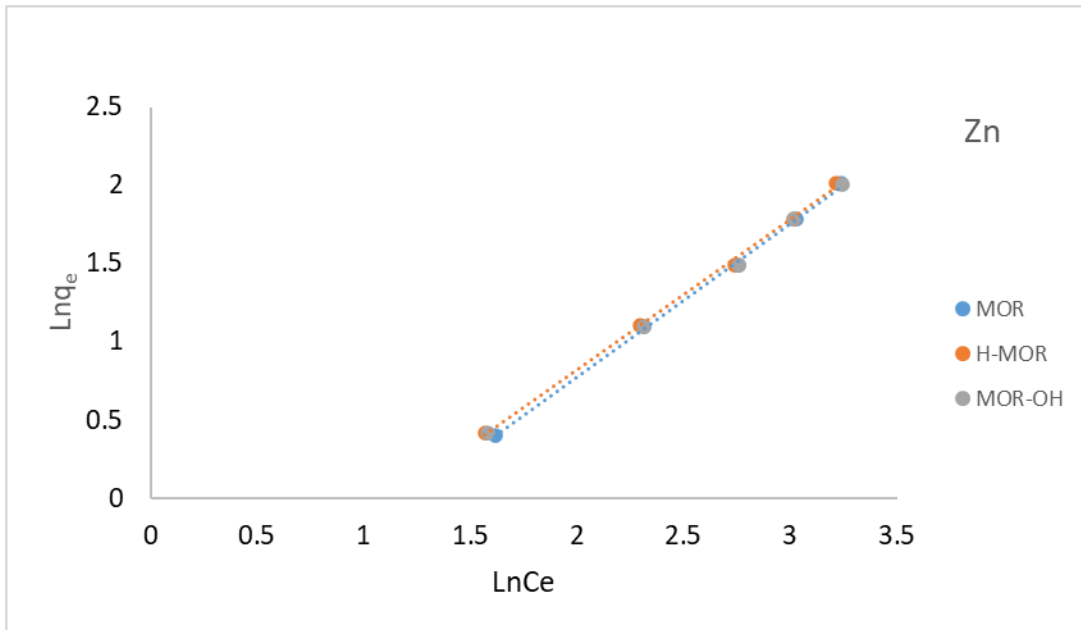
წრფივი დიაგრამა მიღებულია $\ln q_e$ -ის $\ln C_e$ -ზე დამოკიდებულების მიხედვით, კონცენტრაციის განსაზღვრულ დიაპაზონში თითოეული მეტალისათვის და გამოთვლილია k და n -ის მნიშვნელობები. $\ln K_f$ უდრის კვეთას. $1/n$ უტოლდება დახრილობას. K -ს მნიშვნელობა არის ცეოლითის ადსორბციული შესაძლებლობების საზომი და ის იზრდება ადსორბირებული მეტალის რაოდენობის პირდაპირპროპორციულად.

ცხრილი 3.10. გაანგარიშებული ფროინდლიხის იზოთერმული მუდმივები ხსნარიდან ტყვიის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (VI) კატიონების მოსაცილებლად.

მეტალი	ადსორბენტი	$\ln K_f$	n	R^2
Pb^{2+}	MOR	2.497	4.196	0.922
	H-MOR	2.538	4.746	0.815
	MOR-OH	2.469	4.684	0.912
Cd^{2+}	MOR	-2.887	1.912	0.982
	H-MOR	-2.488	2.478	0.839
	MOR-OH	-2.997	2.287	0.97
Zn^{2+}	MOR	-1.183	1.021	0.998
	H-MOR	-1.098	1.043	0.998
	MOR-OH	-1.11	1.046	0.998
Cr^{6+}	MOR	-6.449	0.329	0.998
	H-MOR	-5.849	0.351	0.986
	MOR-OH	-5.752	0.359	0.987

ადსორბციის კინეტიკური კვლევებიდან მიღებული შედეგები, შესაბამისობაშია ფროინდლიხის იზოთერმასთან, ტყვის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (VI) კატიონებისათვის. კორელაციის კოეფიციენტის (R^2) მნიშვნელობები 0,815-დან 0,998-მდე ზღვრებში მერყეობს. n გვამლევს მინიშნებას თუ რამდენად ხელსაყრელია ადსორბციის პროცესი სხვადასხვა ადსორბენტზე $\ln K_f$ ასახავს მძიმე მეტალების განაწილების კოეფიციენტს, წონასწორობის მომენტში. n-ის მნიშვნელობა განსაზღვრავს ადსორბციის ხარისხს, მისი მნიშვნელობები 2-დან 10-მდე შეესაბამება კარგ ადსორბციას. როდესაც n-ის მნიშვნელობა მეტია ერთზე, ეს გვამლევს საშუალებას ვივარაუდოთ, რომ ადსორბცია ხელსაყრელია მაღალ კონცენტრაციებში, მაგრამ გაცილებით დაბალია დაბალი კონცენტრაციების შემთხვევაში (Erdem et al., 2004). აქედან გამომდინარე, ტყვის, კადმიუმისა და თუთიის იონებისთვის ხელსაყრელია ადსორბცია მაღალი კონცენტრაციების შემთხვევაში.





სურ. 3.28 ფროინდლიხის იზოთერმის ხაზოვანი რეგრესიის ანალიზი, ტყვიის (II), კადმიუმის (II), თუთიისა (II) და ქრომის (VI) იონების ადსორბციასა საწყის და მოდიფიცირებულ მორდენიტზე.

იზოთერმული მრუდის მისაღებად გამოყენებულია C_e -ის ლოგარითმული მნიშვნელობები (მეტალის იონების კონცენტრაცია წონასწორობის მომენტში, მგ/ლ) q_e -ის ლოგარითმული მნიშვნელობების მიმართ (ადსორბციული ტევადობა, მგ/გ).

როგორც სურ. 3.28-ზე მოცემული მრუდებიდან ირკვევა, მძიმე მეტალების საწყისი კონცენტრაციის მატებასთან ერთად, იზრდება ცეოლითებით ადსორბირებული მეტალების რაოდენობაც. ხაზოვანი მრუდებიდან მიღებული დახრის კუთხე და კვეთის მნიშვნელობები მოცემულია დანართი 1-ში, საიდანაც გამოთვლილია ფროინდლიხის მუდმივები ($\ln K_F$, n), რომლებიც გვიჩვენებს თუ რამდენად ხელსაყრელია ადსორბციის პროცესი.

როგორც ცხრილი 3.9-ში ჩანს, ლენგმიურის იზოთერმა კარგად ერგება ექსპერიმენტულ მონაცემებს, რაც დასტურდება კორელაციის კოეფიციენტის მნიშვნელობებითაც. ტყვისთვის, ლენგმიურის იზოთერმიდან გამომდინარე ადსორბენტების შესაბამისობა ასე გამოისახება: H-MOR-ს აქვს უკეთესი კორელაციის კოეფიციენტი MOR-ზე, ხოლო MOR უკეთესია MOR-OH-ზე. იგივე სურათი მივიღეთ კადმიუმის შემთხვევაშიც. თუთიის იონებისთვის სამივე სორბენტის ეფექტურობა ერთნაირია ($R^2=0.99$), ხოლო ქრომის იონებისათვის ადსორბციული აქტივობის რიგი შემდეგია: MOR>H-MOR>MOR-OH.

ამავდროულად, ფროინდლიხის იზოთერმა აჩვენებს ნაკლებ თანხმობას ექსპერიმენტულ მონაცემებთან, ვიდრე ლენგმიურის იზოთერმა. კორელაციის კოეფიციენტის მნიშვნელობის დიაპაზონი იცვლება 0.839-დან 0.998-მდე ზღვრებში. ეს მიუთითებს იმაზე, რომ ლანგმიურის იზოთერმის ადსორბციული მონაცემები უფრო ზუსტია, ვიდრე ფროუნდლიხის, რაც თავის მხრივ მიუთითებს იმაზე, რომ ადსორბციის პროცესი ძირითად ჰომოგენურია.

ადსორბციის ექსპერიმენტიდან მიღებული მონაცემები კარგად ერგება ორივე მოდელს, რაც მიუთითებს, რომ ადსორბციის ცენტრები არათანაბარი და არასპეციფიკურია. ფროუნდლიხ-ის იზოთერმიდან n -ის მნიშვნელობა მეტია 1-ზე, რაც მიუთითებს ხელსაყრელ ადსორბციულ პირობებზე. კორელაციის კოეფიციენტების შედარებით, იზოთერმული მორგება ასე შეიძლება განლაგდეს ლენგმიური > ფროინდლიხ. შესაბამისად, ადსორბციის ექსპერიმენტული შედეგები ყველაზე უკეთ შეესაბამება ლენგმიურის იზოთერმის მოდელს.

3.5 რეგენერაციის შესწავლა

ეფექტური ადსორბენტის შერჩევას, მნიშვნელოვანია რომ მას ჰქონდეს არა მხოლოდ კარგი ადსორბციის უნარი, არამედ გააჩნდეს მეტალების კარგი დესორბციაც, ხელახალი გამოყენებისათვის. ამიტომ, საჭირო იყო გამოყენებული მორდენიტის დესორბციის უნარის გამოკვლევა ტყვიის (II), კადმიუმის(II) თუთიისა (II) და ქრომის (VI) იონების მიმართ. მნიშვნელოვანია რომ შერჩეული დესორბენტი ნივთიერება იყოს მეტალეფექტური და არ იწვევდეს დესორბენტის დაზიანებას. ამ მიზნით შეირჩა რამდენიმე დესორბენტი ნივთიერება 0.2M EDTA-როგორც ძლიერი კომპლექსწარმომქმნელი, 1M HCl, 0.2 M HNO₃ და 0.2M H₂SO₄ არაორგანული, ხოლო 1M CH₃COOH ორგანული მჟავებიდან.

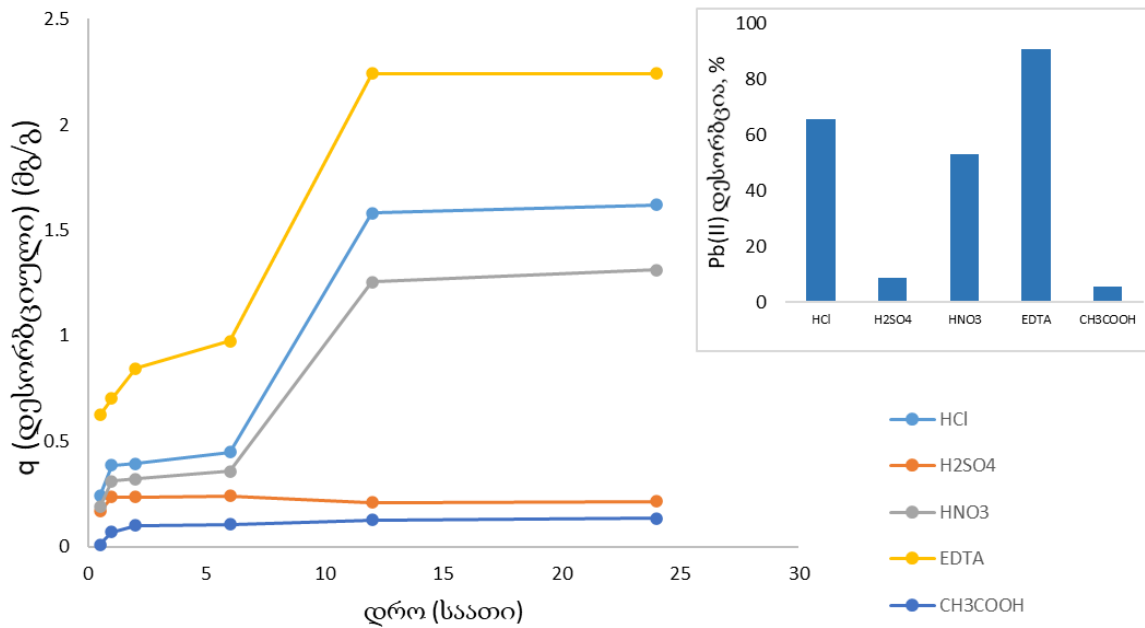
ოპტიმალური დესორბენტი ხსნარის შესარჩევად, ჩატარდა რეგენერაციის თანმიმდევრული კვლევები. ტყვიის (II), კადმიუმის(II) თუთიისა (II) და ქრომის (VI) იონების დესორბცია ცეოლითიდან, გამოკვლეულ იქნა 5 სხვადასხვა დესორბენტის გამოყენებით. 1,2, და 3 ნახაზებზე ნაჩვენებია ტყვიის (II), კადმიუმის(II) თუთიისა (II) და ქრომის (VI) იონების დესორბციის სიდიდის დროზე დამოკიდებულება და დესორბციის ეფექტურობა %.

ცხრილი 3.11-ში წარმოდგენილია, დესორბციის კვლევის შედეგად შეგროვებული შედეგები, რომელიც აჩვენებს, რომ მეტალების რეგენერაციის ეფექტურობა დამოკიდებულია დესორბენტისა და მეტალის ბუნებაზე. შედეგებიდან ჩანს, რომ ოთხივე მეტალის შემთხვევაში დესორბციის მაღალი ხარისხი აქვს 0,2 M EDTA-ს. ტყვიისთვის-90,49%, კადმიუმისთვის-85,59% თუთიისთვის-97,47% და ქრომისთვის 80,18%. არაორგანული მჟავების შედარება გვაჩვენებს რომ სამივე მჟავას ეფექტურობა 60%-ზე მაღალია თუთიის, კადმიუმისა და ქრომის შემთხვევაში. ხოლო ტყვიის დესორბციის ხარისხი ძალიან დაბალია გოგირდმჟავის შემთხვევაში. რაც სავარაუდოდ ტყვიის სულფატის ნალექის წარმოქმნას უკავშირდება, რომელიც აპასიურებს ადსორბციის აქტიურ ცენტრებს. M²⁺ და H⁺ მარტივად მიმოიცვლებიან, რაც ნიშნავს, რომ ტყვიის (II), კადმიუმისა(II) და თუთიის (II) იონების აღდგენა შესაძლებელია არაორგანული მჟავებით(Shukla et al., 2002). EDTA-ს ხსნარის გამოყენება ეფექტურია მორდენიტზე ადსორბირებული მეტალების აღსადგენად კომპლექსის პირობითი ფორმირების მაღალი მნიშვნელობის გამო(Deng et al., 2007).

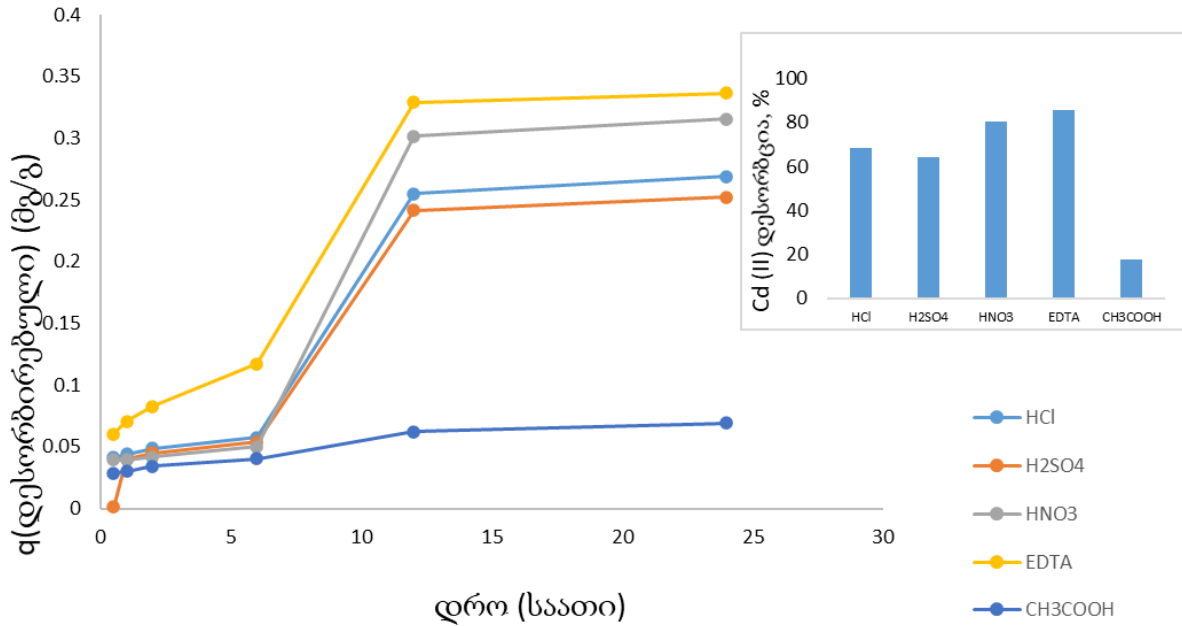
შედეგები ცხადყოფს რომ, როგორც მშთანთქმელნი აგენტები უკეთესია მინერალური მჟავების გამოყენება, ორგანულთან შედარებით. ძირითადად ორგანულ მჟავებს აქვს დაბალი დისოციაციის ხარისხი და არაორგანულ მჟავებთან შედარებით მცირე H⁺. ხოლო, არასაკმარისი რაოდენობით წარმოქმნილი H⁺ ვერ ახერხებენ

მორდენიტის ზედაპირიდან მძიმე მეტალების კატიონების მაღალი ხარისხით მოცილებას.

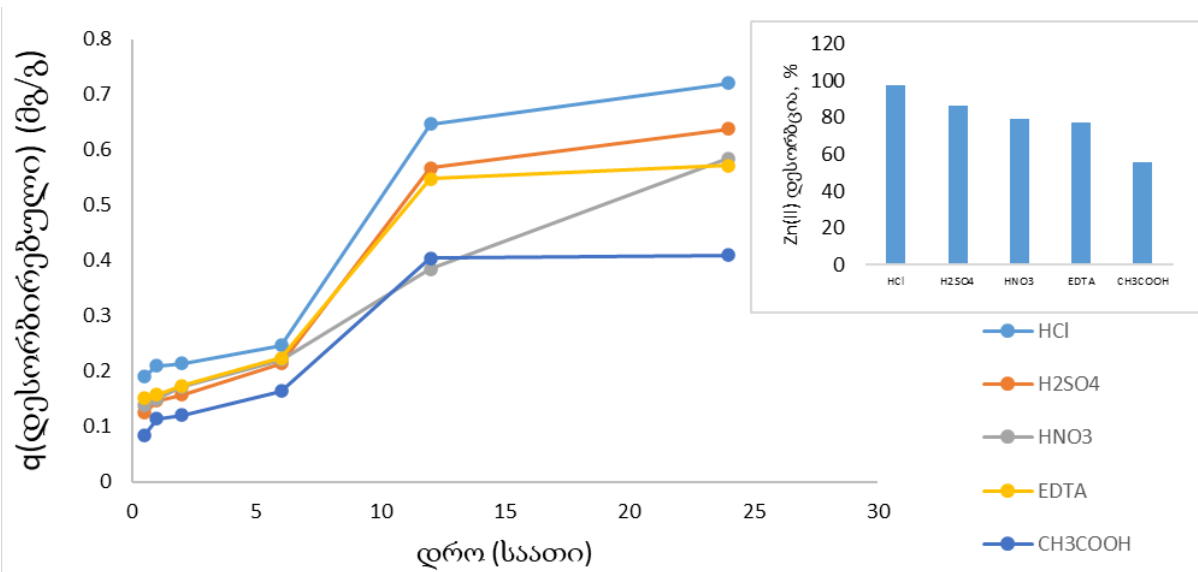
კვლევის შედეგები ძალიან მნიშვნელოვანია, რადგან ხელს შეუწყობს სწორი დესორბენტი ნივთიერების შერჩევას. სამივე ლითონისთვის მაღალი დესორბციის ხარისხი მეტყველებს ადსორბენტის ეფექტურობაზე.



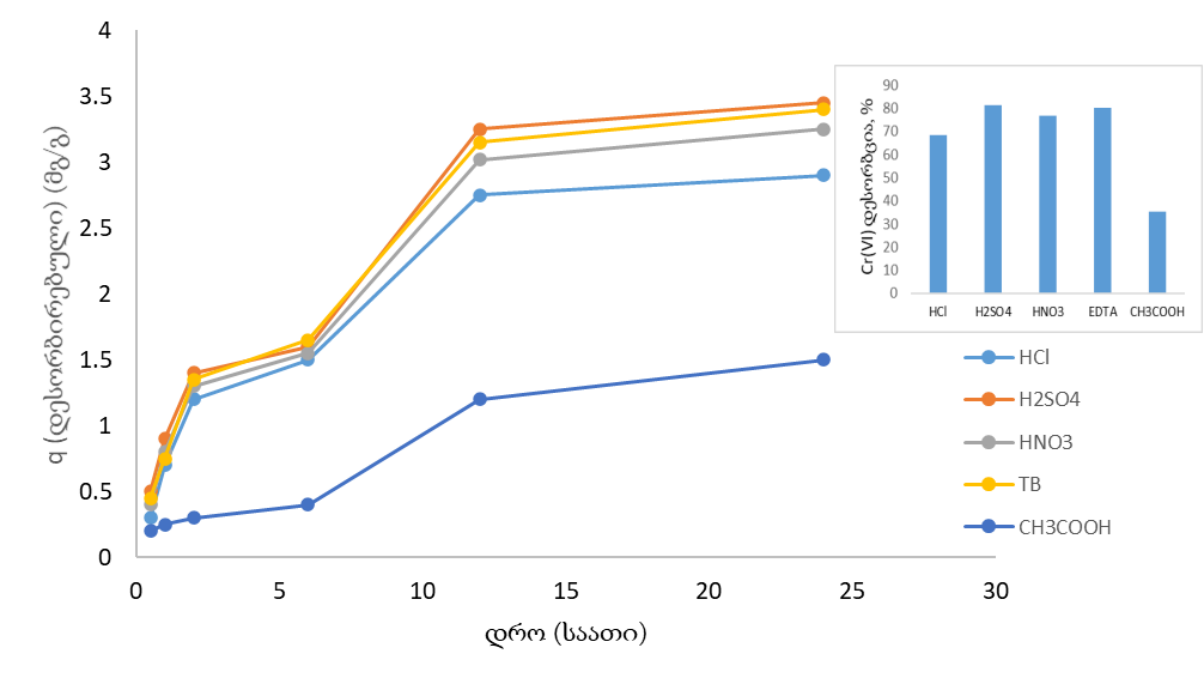
სურ.3.29 ბუნებრივი მორდენიტიდან დესორბირეული ტყვია (II)-ის იონების, რეგენერაციის ხარისხის დამოკიდებულება დესორბენტის ბუნებაზე (1M CH₃COOH, 1M HCl, 0.2 M HNO₃, 0.2M H₂SO₄ და 0.2 M EDTA).



სურ. 3.30 ბუნებრივი მორდენიტიდან დესორბირებული კადმიუმ (II)-ის იონების, რეგენერაციის ხარისხის დამოკიდებულება დესორბენტის ბუნებაზე (1M CH₃COOH, 1M HCl, 0.2 M HNO₃, 0.2M H₂SO₄ და 0.2 M EDTA).



სურ.3.31 ბუნებრივი მორდენიტიდან დესორბირებული თუთია (II)-ის იონების, რეგენერაციის ხარისხის დამოკიდებულება დესორბენტის ბუნებაზე (1M CH₃COOH, 1M HCl, 0.2 M HNO₃, 0.2M H₂SO₄ და 0.2 M EDTA).



სურ. 3.32 ბუნებრივი მორდენიტიდან დესორბირეული ქრომ (VI)-ის იონების, რეგენერაციის ხარისხის დამოკიდებულება დესორბენტის ბუნებაზე (1M CH₃COOH, 1M HCl, 0.2 M HNO₃, 0.2M H₂SO₄ და 0.2 M EDTA)

ცხრილი 3.11. Pb (II), Cd(II), Zn(II) და Cr(VI) რეგენერაცია ბუნებრივი მორდენიტიდან, სხვადასხვა დესორბენტის გამოყენებით.

გადამუშავების მეთოდი		კონცენტრაცია დესორბციის წონასწორობის მომენტში (მგ/ლ)	დესორბციული ტევადობა (მგ/გ)	დესორბციის ეფექტურობა %
Zn	HCl	1.80	0.72	97.51
	H ₂ SO ₄	1.59	0.64	86.30
	HNO ₃	1.46	0.58	79.21
	EDTA	1.42	0.57	97.47
	CH ₃ COOH	1.02	0.41	55.49
Pb	HCl	16.21	1.62	65.40
	H ₂ SO ₄	2.15	0.21	8.67
	HNO ₃	13.12	1.31	52.93
	EDTA	22.43	2.24	90.49

	CH ₃ COOH	1.35	1.35	5.44
Cd	HCl	2.69	0.27	68.45
	H ₂ SO ₄	2.52	0.25	64.17
	HNO ₃	3.15	0.31	80.28
	EDTA	3.36	0.33	85.59
	CH ₃ COOH	0.69	0.069	17.55
Cr	HCl	2.90	0.29	68.39
	H ₂ SO ₄	3.45	0.34	81.37
	HNO ₃	3.25	0.32	76.65
	EDTA	3.40	0.34	80.18
	CH ₃ COOH	1.51	0.14	35.37

რეგენერაციული ექსპერიმენტების განმავლობაში დაფიქსირდა, რომ რეგენირებული ბუნებრივი ცეოლიტის ადსორბციული უნარი მნიშვნელოვნად შემცირდა, რაც შესაძლოა ორი მიზეზის გამო მომხდარიყო:

- 1) შესაძლოა, მეტალის კატიონი, ადსორბციისას მყარად დაფიქსირდა ცეოლიტზე.
- 2) შესაძლოა, ადსორბენტის ზედაპირზე შემცირდა არხების რაოდენობა, რომლებიც მონაწილეობენ ადსორბციის პროცესში.

მეორე მიზეზის გამომწვევი, შეიძლება ოყოს ცეოლიტური კარკასიდან ჟანგბადის მოცილებით, რომელიც ძლიერადაა დაკავშირებული ადსორბირებულ მეტალის კატიონთან, და მეტალის რეგენერაციასთან ერთად, ხდება ჟანგბადის მოცილებაც (G. D. P., 1986).

დასკვნები

- მიღებულია ქართული ბუნებრივი ცეოლითის მორდენიტის მოდიფიცირებული ფორმები და შესწავლილია სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით მათი სტრუქტურული და ადსორბციული თვისებები, ზოგიერთი მძიმე მეტალის მიმართ;
- SEM-ის, XRD, XRF, FT-IR მეთოდებით ჩატარებულმა კვლევებმა აჩვენა, რომ გამოყენებული ბუნებრივი მორდენიტის ნიმუშს ჰქონდა ჰეტეროგენული, ფოროვანი სტრუქტურა. მჟავით დამუშავებული ბუნებრივი მორდენიტიდან მიღებული H-MOR ფორმის შესწავლამ აჩვენა, რომ მჟავა ხსნარმა მოაშორა არასასურველი მინარევები ზედაპირიდან და მიღებულია სუფთა ცეოლითური ფაზა. საწყისი მორდენიტის ტუტით მოდიფიცირებას არ მოუხდენია გავლენა მის მორფოლოგიაზე;
- შესწავლილია 16 ადსორბციული სისტემა მძიმე მეტალი/ადსორბენტი, სადაც დადგენილია კონცენტრაციის, ტემპერატურის, ადსორბენტის მასისა და pH-ის გავლენა ადსორბციის სიდიდეზე. ნაჩვენებია, რომ კონცენტრაციის, კონტაქტის დროის, pH-ის და ადსორბენტის მასის გაზრდისას Pb, Zn და Cr-ის ადსორბცია მატულობს. ადსორბციის ხარისხის გაზრდა კონცენტრაციის გაზრდისას განპირობებულია მეზოფორების შევსებით და შემდგომი ადსორბციული ფენების წარმოქმნით; ადსორბენტის მასის გაზრდისას მატულობს აქტიური ცენტრების რიცხვი; კონტაქტის დროის გაზრდით ადსორბციის ხარისხის გაზრდა დამოკიდებულია იონის ბუნებაზე და მის გარემოვებაზე;
- გამონაკლისია კადმიუმი, რომელიც აღმოჩნდა მგრძობიარე მორდენიტის მოდიფიცირებისადმი, რაც განპირობებულია მისი ელექტრონული აგებულებით და იონის მცირე ზომით;
- მიღებული შედეგები შეიძლება ჩაითვალოს როგორც ადსორბციის რთული მექანიზმის დადასტურება: ცეოლითის ზედაპირი არაერთგვაროვანია და ხასიათდება სხვადასხვა ბუნების მქონე აქტიური ცენტრების არსებობით; იზოთერმების ხაზოვანი მონაკვეთები მოწმობენ ადსორბტივის ძლიერ ადსორბციაზე ცეოლითის მიკროფორებში;
- პირველად გაანგარიშდა იზოთერმული და თერმოდინამიკური მახასიათებლები ადსორბციული სისტემისათვის მძიმე მეტალი/მორდენიტი;

განგარიშებული ადსორბციის სითბოების მნიშვნელობები მიუთითებენ იმაზე, რომ სავარაუდოდ ადგილი აქვს ფიზიკურ და იონმიმოცვლით ადსორბციას;

- დადგენილია, რომ მოდიფიცირებული მორდენიტის ნიმუშების ადსორბციური აქტიურობა მძიმე მეტალების მიმართ ნაკლებია დაუმუშავებელი ცეოლითის აქტივობაზე, რაც აგრეთვე მიუთითებს იმ ფაქტს, რომ ფიზიკურ ადსორბციასთან ერთად MOR-ზე მიმდინარეობს იონმიმოცვლაც;
- ბუნებრივი და მოდიფიცირებული მორდენიტი შესაძლოა გამოყენებულ იქნას, როგორც კარგი ადსორბენტი, წყლებიდან ტყვიის, კადმიუმის, თუთიისა და ქრომის მოსამორებლად; მას გააჩნია რეგენერაციის უნარი.

დანართები

დანართი 1. მძიმე მეტალების თერმოდინამიკული პარამეტრები

მეტალი	აღსორბენტი	T	1/T	KL	lnKL	R	ΔG° (ჯჯ/მოლი)	Intercept	Slop	ΔH° (ჯჯ/მოლი)	ΔS° (ჯჯ/მოლი-K)
Zn (II)	MOR	293	0.003	0.14	-1.98	8.31	4.811919714	-1.83458	-1.83458	0.015252735	-15.25273528
		303	0.003	0.14	-1.97	8.31	4.963198236				
		333	0.003	0.14	-1.96	8.31	5.421735982				
	DE-MOR	293	0.003	0.1307	-2.03	8.31	4.956270775	-1.59308	-1.59308	0.013244841	-13.24484077
		303	0.003	0.1317	-2.03	8.31	5.106007032				
		333	0.003	0.1377	-1.98	8.31	5.490122457				
	MOR-OH	293	0.003	0.1448	-1.93	8.31	4.70703445	-1.93426	-1.93426	0.016081432	-16.08143195
		303	0.003	0.145	-1.93	8.31	4.86504254				
		333	0.003	0.1448	-1.93	8.31	5.34963301				
Pb(II)	MOR	293	0.003	4.667	1.54	8.31	-3.752691346	7.103003	-1640.24	13.63692739	59.05437073
		303	0.003	5.1583	1.64	8.31	-4.132938449				
		333	0.003	8.9428	2.19	8.31	-6.065502349				
	DE-MOR	293	0.003	3.5732	1.27	8.31	-3.102146985	8.375465	-2082.17	17.31117854	69.63361355
		303	0.003	4.4708	1.5	8.31	-3.772582398				
		333	0.003	8.3675	2.12	8.31	-5.881411739				
	MOR-OH	293	0.003	2.8502	1.05	8.31	-2.551469472	9.831625	-2563.01	21.30887144	81.7401322
		303	0.003	4.1517	1.42	8.31	-3.586031974				
		333	0.003	8.3393	2.12	8.31	-5.872049937				
Cd(II)	MOR	293	0.003	0.0077	-4.86	8.31	11.84750049	-2.99548	-2.99548	0.024904382	-24.9043824
		303	0.003	0.0077	-4.86	8.31	12.24533743				
		333	0.003	0.0095	-4.65	8.31	12.87860263				
	DE-MOR	293	0.003	0.0003	-8.12	8.31	19.78671303	15.48245	15.48245	-0.128721107	128.7211068
		303	0.003	0.0005	-7.62	8.31	19.19992873				
		333	0.003	0.0048	-5.35	8.31	14.80228294				
	MOR-OH	293	0.003	0.0339	-3.38	8.31	8.24479021	3.74255	3.74255	-0.031115561	31.11556081
		303	0.003	0.0342	-3.38	8.31	8.505274422				
		333	0.003	0.076	-2.58	8.31	7.13435125				
Cr(VI)	MOR	293	0.003	0.1153	-2.16	8.31	5.262522008	-0.73305	-0.73305	0.006094538	-6.094537513
		303	0.003	0.1394	-1.97	8.31	4.963198236				
		333	0.003	0.1411	-1.96	8.31	5.421735982				
	DE-MOR	293	0.003	0.1113	-2.2	8.31	5.348517595	-0.63419	-0.63419	0.00527268	-5.272679953
		303	0.003	0.1317	-2.03	8.31	5.106007032				
		333	0.003	0.1377	-1.98	8.31	5.490122457				
	MOR-OH	293	0.003	0.0889	-2.42	8.31	5.896021602	0.972331	0.972331	-0.008083957	8.083956572
		303	0.003	0.145	-1.93	8.31	4.86504254				
		333	0.003	0.1448	-1.93	8.31	5.34963301				

დანართი 2. მძიმე მეტალების იზოთერმული პარამეტრები

კადმიუმი (II) ძირითადი იზოთერმული პარამეტრები.

MOR								
Ci (მგ/ლ)	Ce (მგ/ლ)	1/Ce	LogCe	LnCe	qe (მგ/გ)	1/qe	Log qe	Lnqe
5	4.2	0.238095	0.623249	1.435085	0.08	12.5	-1.09691	-2.52573
10	7.29	0.137174	0.862728	1.986504	0.271	3.690037	-0.56703	-1.30564
20	17.59	0.05685	1.245266	2.867331	0.241	4.149378	-0.61798	-1.42296
40	36.11	0.027693	1.557627	3.58657	0.389	2.570694	-0.41005	-0.94418
60	55.55	0.018002	1.744684	4.017284	0.445	2.247191	-0.35164	-0.80968
80	74.53	0.013417	1.872331	4.311202	0.547	1.828154	-0.26201	-0.60331
100	94.22	0.010613	1.974143	4.545632	0.578	1.730104	-0.23807	-0.54818
H-MOR								
5	1.19	0.840336	0.075547	0.173953	0.381	2.624672	-0.41908	-0.96496
10	7.25	0.137931	0.860338	1.981001	0.275	3.636364	-0.56067	-1.29098
20	17.51	0.05711	1.243286	2.862772	0.249	4.016064	-0.6038	-1.3903
40	36.25	0.027586	1.559308	3.590439	0.375	2.666667	-0.42597	-0.98083
60	55.76	0.017934	1.746323	4.021057	0.424	2.358491	-0.37263	-0.85802
80	74.49	0.013425	1.872098	4.310665	0.551	1.814882	-0.25885	-0.59602
100	95.54	0.010467	1.980185	4.559545	0.446	2.242152	-0.35067	-0.80744
MOR-OH								
5	4.4	0.227273	0.643453	1.481605	0.06	16.66667	-1.22185	-2.81341
10	8.25	0.121212	0.916454	2.110213	0.175	5.714286	-0.75696	-1.74297
20	18.15	0.055096	1.258877	2.898671	0.185	5.405405	-0.73283	-1.6874
40	37.75	0.02649	1.576917	3.630985	0.225	4.444444	-0.64782	-1.49165
60	57.09	0.017516	1.75656	4.044629	0.291	3.436426	-0.53611	-1.23443
80	76.54	0.013065	1.883888	4.337813	0.346	2.890173	-0.46092	-1.06132
100	96.3	0.010384	1.983626	4.567468	0.37	2.702703	-0.4318	-0.99425

ტყვია (II) ძირითადი იზოთერმული პარამეტრები.

MOR								
Ci (მგ/ლ)	Ce (მგ/ლ)	1/Ce	LogCe	LnCe	qe (მგ/გ)	1/qe	Log qe	Lnqe
5	0.01	100	-2	-4.60517	0.499	2.004008	-0.3019	-0.69515
10	0.01	100	-2	-4.60517	0.999	1.001001	-0.00043	-0.001
20	0.02	50	-1.69897	-3.91202	1.998	0.500501	0.300595	0.692147
30	0.03	33.33333	-1.52288	-3.50656	2.997	0.333667	0.476687	1.097612
50	0.035	28.57143	-1.45593	-3.35241	4.9965	0.20014	0.698666	1.608738
60	0.05	20	-1.30103	-2.99573	5.995	0.166806	0.777789	1.790926
80	0.16	6.25	-0.79588	-1.83258	7.984	0.125251	0.902221	2.07744
100	0.23	4.347826	-0.63827	-1.46968	9.977	0.100231	0.999	2.300282
120	1.307	0.765111	0.116276	0.267734	11.8693	0.084251	1.074425	2.473955
150	1.687	0.592768	0.227115	0.522952	14.8313	0.067425	1.171179	2.69674
200	1.735	0.576369	0.239299	0.551007	19.8265	0.050438	1.297246	2.987019
H-MOR								
5	0.01	100	-2	-4.60517	0.499	2.004008	-0.3019	-0.69515
10	0.01	100	-2	-4.60517	0.999	1.001001	-0.00043	-0.001
20	0.02	50	-1.69897	-3.91202	1.998	0.500501	0.300595	0.692147
30	0.02	50	-1.69897	-3.91202	2.998	0.333556	0.476832	1.097945
50	0.025	40	-1.60206	-3.68888	4.9975	0.2001	0.698753	1.608938
60	0.04	25	-1.39794	-3.21888	5.996	0.1668	0.777862	1.791093
80	0.06	16.667	-1.22185	-2.81341	7.994	0.1251	0.902764	2.078691
100	0.13	7.692	-0.88606	-2.04022	9.987	0.1001	0.999435	2.301284
120	1.207	0.829	0.081707	0.188138	11.8793	0.0842	1.074791	2.474797
150	1.487	0.672	0.172311	0.396761	14.8513	0.0673	1.171764	2.698087
MOR-OH								
5	0.01	100	-2	-4.60517	0.499	2.004008	-0.3019	-0.69515
10	0.01	100	-2	-4.60517	0.999	1.001001	-0.00043	-0.001
20	0.02	50	-1.69897	-3.91202	1.998	0.500501	0.300595	0.692147
30	0.02	50	-1.69897	-3.91202	2.998	0.333556	0.476832	1.097945
50	0.025	40	-1.60206	-3.68888	4.9975	0.2001	0.698753	1.608938
60	0.06	16.667	-1.22185	-2.81341	5.994	0.166834	0.777717	1.790759
80	0.08	12.500	-1.09691	-2.52573	7.992	0.125125	0.902655	2.078441
100	0.32	3.125	-0.49485	-1.13943	9.968	0.100321	0.998608	2.29938
120	1.43	0.699	0.155336	0.357674	11.857	0.084338	1.073975	2.472918
150	1.56	0.641	0.193125	0.444686	14.844	0.067367	1.171551	2.697596

თუთია (II) ძირითადი იზოთერმული პარამეტრები.

MOR								
Ci (მგ/ლ)	Ce (მგ/ლ)	1/Ce	LogCe	LnCe	qe (მგ/გ)	1/qe	Log qe	Lnqe
5	1.75	0.571429	0.243038	0.559616	0.325	3.076923	-0.48812	-1.12393
10	3.08	0.324675	0.488551	1.12493	0.692	1.445087	-0.15989	-0.36817
20	5.03	0.198807	0.701568	1.61542	1.497	0.668003	0.175222	0.403463
40	10.11	0.098912	1.004751	2.313525	2.989	0.33456	0.475526	1.094939
60	15.81	0.063251	1.198932	2.760643	4.419	0.226296	0.645324	1.485913
80	20.66	0.048403	1.31513	3.028199	5.934	0.16852	0.773348	1.780699
100	25.43	0.039324	1.405346	3.23593	7.457	0.134102	0.872564	2.009153
H-MOR								
5	1.7	0.588235	0.230449	0.530628	0.33	3.030303	-0.48149	-1.10866
10	2.9	0.344828	0.462398	1.064711	0.71	1.408451	-0.14874	-0.34249
20	4.8	0.208333	0.681241	1.568616	1.52	0.657895	0.181844	0.41871
40	9.93	0.100705	0.996949	2.29556	3.007	0.332557	0.478133	1.100943
60	15.51	0.064475	1.190612	2.741485	4.449	0.22477	0.648262	1.492679
80	20.37	0.049092	1.308991	3.014063	5.963	0.167701	0.775465	1.785574
100	24.87	0.040209	1.395676	3.213662	7.513	0.133103	0.875813	2.016635
MOR-OH								
5	1.79	0.558659	0.252853	0.582216	0.321	3.115265	-0.49349	-1.13631
10	3.1	0.322581	0.491362	1.131402	0.69	1.449275	-0.16115	-0.37106
20	4.87	0.205339	0.687529	1.583094	1.513	0.660939	0.179839	0.414094
40	10.1	0.09901	1.004321	2.312535	2.99	0.334448	0.475671	1.095273
60	15.75	0.063492	1.197281	2.75684	4.425	0.225989	0.645913	1.48727
80	20.46	0.048876	1.310906	3.018472	5.954	0.167954	0.774809	1.784063
100	25.6	0.039063	1.40824	3.242592	7.44	0.134409	0.871573	2.006871

ქრომი (VI) ძირითადი იზოთერმული პარამეტრები.

MOR								
Ci (მგ/ლ)	Ce (მგ/ლ)	1/Ce	LogCe	LnCe	qe (მგ/გ)	1/qe	Log qe	Lnqe
5	3.04	0.328947	0.482874	1.111858	0.196	5.102041	-0.70774	-1.62964
10	6.057	0.165098	0.782258	1.801215	0.3943	2.53614	-0.40417	-0.93064
20	11.52	0.086806	1.061452	2.444085	0.848	1.179245	-0.0716	-0.16487
40	11.78	0.08489	1.071145	2.466403	2.822	0.354359	0.450557	1.037446
60	13.89	0.071994	1.142702	2.631169	4.611	0.216873	0.663795	1.528445
80	15.33	0.065232	1.185542	2.729812	6.467	0.154631	0.810703	1.866712
100	16.89	0.059207	1.22763	2.826722	8.311	0.120322	0.919653	2.11758
H-MOR								
5	2.96	0.337838	0.471292	1.085189	0.204	4.901961	-0.69037	-1.58964
10	5.82	0.171821	0.764923	1.7613	0.418	2.392344	-0.37882	-0.87227
20	11.22	0.089127	1.049993	2.417698	0.878	1.138952	-0.05651	-0.13011
40	11.45	0.087336	1.058805	2.43799	2.855	0.350263	0.455606	1.049072
60	13.1	0.076336	1.117271	2.572612	4.69	0.21322	0.671173	1.545433
80	14.88	0.067204	1.172603	2.700018	6.512	0.153563	0.813714	1.873647
100	16.64	0.060096	1.221153	2.811809	8.336	0.119962	0.920958	2.120583
MOR-OH								
5	3.15	0.31746	0.498311	1.147402	0.185	5.405405	-0.73283	-1.6874
10	5.8	0.172414	0.763428	1.757858	0.42	2.380952	-0.37675	-0.8675
20	11.38	0.087873	1.056142	2.431857	0.862	1.160093	-0.06449	-0.1485
40	11.7	0.08547	1.068186	2.459589	2.83	0.353357	0.451786	1.040277
60	13.4	0.074627	1.127105	2.595255	4.66	0.214592	0.668386	1.539015
80	15.45	0.064725	1.188928	2.737609	6.455	0.154919	0.809896	1.864855
100	17.1	0.05848	1.232996	2.839078	8.29	0.120627	0.918555	2.11505

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Ahmadi, H., Hafiz, S. S., Sharifi, H., Rene, N. N., Habibi, S. S., & Hussain, S. (2022). Low cost biosorbent (Melon Peel) for effective removal of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) ions from aqueous solution. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100242>
2. Ahmed, M. H. M., Muraza, O., Yoshioka, M., & Yokoi, T. (2017). Effect of multi-step desilication and dealumination treatments on the performance of hierarchical EU-1 zeolite for converting methanol to olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.12.008>
3. Álvarez-Ayuso, E. (2003). Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research*, 37(20), 4855–4862. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.009>
4. Batool, F., Akbar, J., Iqbal, S., Noreen, S., & Bukhari, S. N. A. (2018). Study of Isothermal, Kinetic, and Thermodynamic Parameters for Adsorption of Cadmium: An Overview of Linear and Nonlinear Approach and Error Analysis. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/3463724>
5. Bruce, D. W., O'Hare, Dermot., & Walton, R. I. (2010). *Porous materials*. Wiley.
6. Castaldi, P., Santona, L., Enzo, S., & Melis, P. (2008). Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ cations. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1–3), 428–434. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.040>
7. Cervantes, F., Pavlostathis, S., & van Haandel, A. (2015). Advanced Biological Treatment Processes for Industrial Wastewaters - Principles & Applications. *Water Intelligence Online*, 5(0), 9781780402345–9781780402345. <https://doi.org/10.2166/9781780402345>
8. Chandra, T. C., Mirna, M. M., Sudaryanto, Y., & Ismadji, S. (2007). Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 127(1–3), 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.09.011>
9. Chao, H.-P., & Chen, S.-H. (2012). Adsorption characteristics of both cationic and oxyanionic metal ions on hexadecyltrimethylammonium bromide-modified NaY zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 193–194, 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.059>
10. Cherbański, R., & Molga, E. (2009). Intensification of desorption processes by use of microwaves-An overview of possible applications and industrial perspectives. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(1), 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.01.004>
11. CRINI, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
12. Dąbrowski, A. (2001). Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1–3), 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
13. DeMessie, J. A., Sorial, G. A., & Sahle-Demessie, E. (2022). Removing chromium (VI) from contaminated water using a nano-chitosan-coated diatomaceous earth. *Separation*

- Science and Technology (New York)*, 15, 163–176. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90763-7.00005-6>
14. Demiral, İ., Samdan, C., & Demiral, H. (2021). Enrichment of the surface functional groups of activated carbon by modification method. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100873. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100873>
 15. Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X., & Zhu, X. (2007). Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1–2), 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.009>
 16. Donohue, M. D., & Aranovich, G. L. (1998). *Adsorption Hysteresis in Porous Solids*.
 17. El Qada, E. N., Allen, S. J., & Walker, G. M. (2006). Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 124(1–3), 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.015>
 18. El-Sherif, I. Y., Tolani, S., Ofosu, K., Mohamed, O. A., & Wanekaya, A. K. (2013). Polymeric nanofibers for the removal of Cr(III) from tannery waste water. *Journal of Environmental Management*, 129, 410–413. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.004>
 19. Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 309–314. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.028>
 20. Feng, R., Yan, X., Hu, X., Yan, Z., Lin, J., Li, Z., Hou, K., & Rood, M. J. (2018). Surface dealumination of micro-sized ZSM-5 for improving propylene selectivity and catalyst lifetime in methanol to propylene (MTP) reaction. *Catalysis Communications*, 109, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.02.005>
 21. Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
 22. G. D. P. (1986). G. Gottardi & E. Galli 1985. Natural Zeolites. Minerals and Rocks Series Vol. 18. xii + 409 pp. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag. Price DM 160 (hardback). ISBN 3 540 13939 7 (hardback); 0 387 13939 7 (paperback). *Geological Magazine*, 123(6), 718–718. <https://doi.org/10.1017/S0016756800024456>
 23. Georgescu, A. M., Nardou, F., Zichil, V., & Nistor, I. D. (2018). Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions onto Cr-pillared clays. *Applied Clay Science*, 152, 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.031>
 24. Ghavipour, M., Behbahani, R. M., Moradi, G. R., & Soleimanimehr, A. (2013). Methanol dehydration over alkali-modified H-ZSM-5; effect of temperature and water dilution on products distribution. *Fuel*, 113, 310–317. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.089>
 25. Greenlee, L. F., Lawler, D. F., Freeman, B. D., Marrot, B., & Moulin, P. (2009). Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research*, 43(9), 2317–2348. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.010>
 26. Grieshaber, D., MacKenzie, R., Vörös, J., & Reimhult, E. (2008). Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures. *Sensors*, 8(3), 1400–1458. <https://doi.org/10.3390/s80314000>

27. Grimshaw, R. W. (1975). *Ion-exchange : introduction to theory and practice / [by] R. W. Grimshaw and C. E. Harland.* (C. E. (Clive E.) Harland, Ed.) [Book]. Chemical Society.
28. Günay, A., Arslankaya, E., & Tosun, İ. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1–2), 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.034>
29. Guo, X., & Wang, J. (2019). Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. *Journal of Molecular Liquids*, 296, 111850. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2019.111850>
30. Hamdaoui, O. (2009). Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), 737–746. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.016>
31. Hammond, K. D., & Conner, Wm. C. (2013). *Analysis of Catalyst Surface Structure by Physical Sorption* (pp. 1–101). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-420173-6.00001-2>
32. Huang, Y., Wang, W., Feng, Q., & Dong, F. (2017). Preparation of magnetic clinoptilolite/CoFe₂O₄ composites for removal of Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(1), 58–66. <https://doi.org/10.1016/J.JSCS.2013.09.005>
33. Huntley, G. M., Luck, R. L., Mullins, M. E., & Newberry, N. K. (2021). Hydrochloric acid modification and lead removal studies on naturally occurring zeolites from Nevada, New Mexico, and Arizona. *Processes*, 9(7). <https://doi.org/10.3390/pr9071238>
34. Irannajad, M., & Kamran Haghghi, H. (2021). Removal of Heavy Metals from Polluted Solutions by Zeolitic Adsorbents: a Review. *Environmental Processes*, 8(1), 7–35. <https://doi.org/10.1007/s40710-020-00476-x>
35. Işık, M., & Sponza, D. T. (2006). Biological treatment of acid dyeing wastewater using a sequential anaerobic/aerobic reactor system. *Enzyme and Microbial Technology*, 38(7), 887–892. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.05.018>
36. John Wiley & Sons. (n.d.). *Chemical Kinetics: The study of reaction rates in solution.*
37. Kamar, F., Nechifor, A. C., & Mohammed, A. A. (2015). *FIRAS H K.* <https://www.researchgate.net/publication/281760226>
38. Katsou, E., Malamis, S., Tzanoudaki, M., Haralambous, K. J., & Loizidou, M. (2011). Regeneration of natural zeolite polluted by lead and zinc in wastewater treatment systems. *Journal of Hazardous Materials*, 189(3), 773–786. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.061>
39. *KELLER 2005 Basic Ion Exchange 1.* (n.d.).
40. Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska-Zięba, J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V. M., & Ryczkowski, J. (2006). Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 87(3), 243–254. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.002>
41. Kosmulski, M. (2020). The pH dependent surface charging and points of zero charge. VIII. Update. *Advances in Colloid and Interface Science*, 275, 102064. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102064>

42. Krishna, R. H., Chandraprabha, M. N., Samrat, K., Krishna Murthy, T. P., Manjunatha, C., & Kumar, S. G. (2023). Carbon nanotubes and graphene-based materials for adsorptive removal of metal ions – A review on surface functionalization and related adsorption mechanism. *Applied Surface Science Advances*, 16, 100431.
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100431>
43. Kumara, G. M. P., & Kawamoto, K. (2021). Use of Natural Zeolite and Its Mixtures to Refine High-Concentrated Heavy Metal-Contaminated Wastewater: an Investigation of Simultaneous Removal of Cd (II) and Pb (II) by Batch Adsorption Method. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(11), 463. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05420-9>
44. Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W.-H., & Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118(1–2), 83–98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.015>
45. Kurtoğlu, A. E., & Atun, G. (2006). Determination of kinetics and equilibrium of Pb/Na exchange on clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*, 50(1), 62–70.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.11.008>
46. Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403.
<https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
47. Li, X., Zhang, D., Sheng, F., & Qing, H. (2018). Adsorption characteristics of Copper (II), Zinc (II) and Mercury (II) by four kinds of immobilized fungi residues. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 357–366. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2017.08.058>
48. Lima, E. C., Gomes, A. A., & Tran, H. N. (2020). Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°). *Journal of Molecular Liquids*, 311, 113315.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113315>
49. Lin, H., Liu, Q., Dong, Y., He, Y., & Wang, L. (2015). Physicochemical properties and mechanism study of clinoptilolite modified by NaOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 218, 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.07.017>
50. Liu, J., Yuan, Z., Yuan, M., Yan, G., & Xie, T. (2022). Research on the removal of heavy metal ions in water by magnetically modified zeolite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(30), 23542–23554. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09114-8>
51. LonwnNsrBrN, W., Lowenstein Cia, M. U., Paulo, S., & AssrRAcr, B. (n.d.). *THE DISTRIBUTION OF ALUMINUM IN THE TETRA-HEDRA OF SILICATES AND ALUMINATES*.
52. Manyagadze, M., Chikuruwo, N. M. H., Narsaiah, T. B., Chakra, C. S., Charis, G., Danha, G., & Mamvura, T. A. (2020). Adsorption of lead ions from wastewater using nano silica spheres synthesized on calcium carbonate templates. *Heliyon*, 6(11).
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05309>
53. Margeta, K., Zabukovec, N., Siljeg, M., & Farkas, A. (2013). Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. In *Water Treatment*. InTech.
<https://doi.org/10.5772/50738>

54. Masters, A. F., & Maschmeyer, T. (2011). Zeolites – From curiosity to cornerstone. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(2–3), 423–438. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.12.026>
55. Matouq, M., Jildeh, N., Qtaishat, M., Hindiyeh, M., & Al Syouf, M. Q. (2015). The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 775–784. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2015.03.027>
56. Mendoza-Barrón, J., Jacobo-Azuara, A., Leyva-Ramos, R., Berber-Mendoza, M. S., Guerrero-Coronado, R. M., Fuentes-Rubio, L., & Martínez-Rosales, J. M. (2011). Adsorption of arsenic (V) from a water solution onto a surfactant-modified zeolite. *Adsorption*, 17(3), 489–496. <https://doi.org/10.1007/s10450-010-9307-1>
57. Mohammadi, T., Razmi, A., & Sadrzadeh, M. (2004). Effect of operating parameters on Pb²⁺ separation from wastewater using electro dialysis. *Desalination*, 167, 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.150>
58. Morris, R. E., & Cejka, J. (2015). Exploiting chemically selective weakness in solids as a route to new porous materials. *Nature Chemistry*, 7(5), 381–388. <https://doi.org/10.1038/nchem.2222>
59. Motsi, T., Rowson, N. A., & Simmons, M. J. H. (2009). Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 92(1–2), 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.02.005>
60. Nag, M., Saffarzadeh, A., & Shimaoka, T. (2022). Feasibility of Natural Zeolite for Heavy Metal Stabilization in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash: A Novel Approach. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 10(07), 70–86. <https://doi.org/10.4236/gep.2022.107005>
61. Nuhu Aliyu, A., & Gambo Idris, M. (2021). Atomic Absorption Spectroscopy Analysis of heavy metals in water at Daura Gypsum mining site, Yobe state, Nigeria. *Journal for Foundations and Applications of Physics*, 8(2). <https://www.researchgate.net/publication/357877580>
62. Ogunlalu, O., Oyekunle, I. P., Iwuozor, K. O., Aderibigbe, A. D., & Emenike, E. C. (2021). Trends in the mitigation of heavy metal ions from aqueous solutions using unmodified and chemically-modified agricultural waste adsorbents. In *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* (Vol. 4). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100188>
63. Olawale, S. A., Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., Okafor, C. C., Sellaoui, L., & Badawi, M. (2022). Thermodynamics and Mechanism of the Adsorption of Heavy Metal Ions on Keratin Biomasses for Wastewater Detoxification. *Adsorption Science & Technology*, 2022, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2022/7384924>
64. Öztaş, N. A., Karabakan, A., & Topal, Ö. (2008). Removal of Fe(III) ion from aqueous solution by adsorption on raw and treated clinoptilolite samples. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111(1–3), 200–205. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.07.030>

65. Patel, H. (2022). Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review. In *International Journal of Environmental Science and Technology* (Vol. 19, Issue 10, pp. 10409–10426). Institute for Ionics. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03492-y>
66. Pérez-Botella, E., Valencia, S., & Rey, F. (2022). Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. *Chemical Reviews*, 122(24), 17647–17695. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00140>
67. Qasem, N. A. A., Mohammed, R. H., & Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *Npj Clean Water*, 4(1), 36. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
68. Rakhym, A. B., Seilkhanova, G. A., & Kurmanbayeva, T. S. (2020). Adsorption of lead (II) ions from water solutions with natural zeolite and chamotte clay. *Materials Today: Proceedings*, 31, 482–485. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.672>
69. Reeve, P. J., & Fallowfield, H. J. (2018). Natural and surfactant modified zeolites: A review of their applications for water remediation with a focus on surfactant desorption and toxicity towards microorganisms. *Journal of Environmental Management*, 205, 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.077>
70. Senthilkumar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarajan, P. R., & Subburaam, C. V. (2006). Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresource Technology*, 97(14), 1618–1625. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.08.001>
71. Senthilkumar, S., Varadarajan, P. R., Porkodi, K., & Subburaam, C. V. (2005). Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(1), 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.027>
72. Sherman, J. D. (1999). Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 3471–3478. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3471>
73. Shi, J., Yang, Z., Dai, H., Lu, X., Peng, L., Tan, X., Shi, L., & Fahim, R. (2018). Preparation and application of modified zeolites as adsorbents in wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 2017(3), 621–635. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.249>
74. Shukla, A., Zhang, Y.-H., Dubey, P., Margrave, J. L., & Shukla, S. S. (2002). The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 95).
75. Simoncic, P., & Armbruster, T. (2004). Se incorporated into zeolite mordenite-Na: a single-crystal X-ray study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 71(1–3), 185–198. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.031>
76. Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A. P., & Namieśnik, J. (2006). Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(1), 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.068>
77. Srivastava, V. C., Mall, I. D., & Mishra, I. M. (2008). Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. *Colloids and Surfaces A*:

- Physicochemical and Engineering Aspects*, 312(2–3), 172–184.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.06.048>
78. Sun, C., Wang, Y., Wang, Z., Chen, H., Wang, X., Li, H., Sun, L., Fan, C., Wang, C., & Zhang, X. (2017). Fabrication of hierarchical ZnSAPO-34 by alkali treatment with improved catalytic performance in the methanol-to-olefin reaction. *Comptes Rendus. Chimie*, 21(1), 61–70.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2017.11.006>
79. Taamneh, Y., & Al Dwairi, R. (2013). The efficiency of Jordanian natural zeolite for heavy metals removal. *Applied Water Science*, 3(1), 77–84. <https://doi.org/10.1007/s13201-012-0061-2>
80. Tsitsishvili, G. V., Skhirtladze, N. S., Andronikashvili, T. G., Tsitsishvili, V. G., & Dolidze, A. V. (1999). *Natural zeolites of Georgia: occurrences, properties, and application* (pp. 715–722). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80278-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80278-X)
81. Wang, F., Hu, W., Zhang, S., Zhu, C., Fan, Y., & Wang, Q. (2023). Ionic liquid-water interfacial synthesis of ionic liquid incorporated metal-organic frameworks with enhanced adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 351, 112480.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112480>
82. WANG, S., & ZHU, Z. (2007). Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes and Pigments*, 75(2), 306–314.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.06.005>
83. Xia, L., Vemuri, B., Saptoka, S., Shrestha, N., Chilkoor, G., Kilduff, J., & Gadhamshetty, V. (2019). Antifouling Membranes for Bioelectrochemistry Applications. In *Microbial Electrochemical Technology* (pp. 195–224). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64052-9.00008-X>
84. Zaimee, M. Z. A., Sarjadi, M. S., & Rahman, M. L. (2021). Heavy metals removal from water by efficient adsorbents. In *Water (Switzerland)* (Vol. 13, Issue 19). MDPI.
<https://doi.org/10.3390/w13192659>
85. Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. (2010). *Focus on Catalysts*, 2010(6), 8.
[https://doi.org/10.1016/S1351-4180\(10\)70233-6](https://doi.org/10.1016/S1351-4180(10)70233-6)
86. Zhu, P., Meier, S., Saravanamurugan, S., & Riisager, A. (2021). Modification of commercial Y zeolites by alkaline-treatment for improved performance in the isomerization of glucose to fructose. *Molecular Catalysis*, 510. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111686>
87. Zou, Y., Wang, X., Khan, A., Wang, P., Liu, Y., Alsaedi, A., Hayat, T., & Wang, X. (2016). Environmental Remediation and Application of Nanoscale Zero-Valent Iron and Its Composites for the Removal of Heavy Metal Ions: A Review. *Environmental Science & Technology*, 50(14), 7290–7304. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01897>

გამოქვეყნებული შრომების სია

1. Nino Gagniashvili*, Lali Akhalbedashvili, (2023), The Influence of Structural Parameters of Georgian Natural and Modified Mordenite over its Adsorption Properties Towards Lead Ions, *Journal of Ecological Engineering* 2023, 24(9), 130–138, <https://doi.org/10.12911/22998993/169184>.
2. Akhalbedashvili L., Gagniashvili N. DESORPTION OF LEAD (II), CADMIUM (II) AND ZINC (II) ADSORBED BY GEORGIAN NATURAL MORDENITE, *Sciences of Europe* # 127, (2023), DOI: 10.5281/zenodo.10039347
3. L. AKHALBEDASHVILI, N. GAGNIASHVILI, S. JALAGHANIA, N. JANASHVILI, R. KVATASHIDZE, G. TODRADZE, and N. LORIA, The Modified Natural Zeolites in Ion-Exchange Adsorption of Some Heavy Metals, *Advanced Materials, Polymers, and Composites New Research on Properties, Techniques, and Applications* (2021).
4. L. Akhalbedashvili, N. Gagniashvili, G. Todradze, N. Loria, "ADSORPTION KINETICS AND ISOTHERM MODELS OF Cd (II), Zn (II), AND Cr(VI) BY GEORGIAN NATURAL AND MODIFIED FORMS OF MORDENITE", accepted for publishing in the journal *Chemical Problems*.
5. L. Akhalbedashvili, N. Gagniashvili, N. bokuchava, D. Gabadadze, D. Miminoshvili, Wastewater treatment from Cd(II) ions using low-cost adsorbent, *Chemical & Technological Aspects of Biopolymers*, Batumi, Georgia, 6-8 Jull (2023).
6. L. Akhalbedashvili, N. Gagniashvili, Wastewater treatment from Pb(II) ions using natural and Modified Mordenite, 11 Annual Symposium on Physical and Analytical Chemistry, Tbilisi, Georgia, 8-10 December(2022).
7. N. Gagniashvili, L. Akhalbedashvili, STUDY THE MODIFIED MORDENITES IN LEAD ADSORPTION FROM WATER, Abstract of 7th International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials, P-31 27-30 JULY, Tbilisi, Georgia(2021).
8. Gagniashvili N. Akhalbedashvili L. Janashvili N. Jalagania S. THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF GEORGIAN NATURAL ZEOLITE- MORDENITE FOR WASTEWATER FILTRATION, Abstract of Second International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists Multidisciplinary approaches in solving modern problems of fundamental and applied sciences. Pp. 312-313, 03-06 March, Baku, Azerbaijan (2020).
9. L. Akhalbedashvili, G. Todradze, N. Loria, N. Janashvili, S. Jalagania, N. Gagniashvili, THE MODIFIED NATURAL ZEOLITES IN IONEXCHANGE ADSORPTION OF SOME HEAVY METALS, Abstract of Kiev Conference on analytical chemistry Modern Trends, p-52, October 21–23, Kyiv, Ukraine (2020).
10. L. Akhalbedashvili, G. Todradze, N. Loria, N. Janashvili, S. Jalagania, N. Gagniashvili, Ecological durability, toxicity and bioaccumulation ability of heavy metals, The international scientific conference environmental protection

andsustainabledevopment isdedicatedto professor Victor Eristavi's memory, Tbilisi, Georgia, November 11-12, (2019).