

NEWS**OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 99 – 103

N.A. Bektenov, N.A. Samoilov, K.A. Sadykov, A.K. Baidullaeva, G.E. Abdraliyeva¹Institute of Chemical Sciences A.B. Bekturov, (Almaty, Kazakhstan)²Ufa state petroleum technological university, (Ufa, Russia)³Kazakh-British Technical University, (Almaty, Kazakhstan)

E-mail: gulzhan.1603@mail.ru

**SORPTION Cu (II) AND Fe (II) IONS NEW PHOSPHORUS-
CONTAINING ION EXCHANGER BASED ON FUEL OIL
AND EPOXYACRYLATES**

Abstract. Tailoring the density of large glycidylmethacrylate (GMA) and threepropilenglycoldiacrilate (TPGDA) copolymers and oil residue fuel oil phosphoric acid, phosphorus processing by means of a lattice structure static components were new cation exchanger capacity of 0.1 N NaOH solution at 3.75 mg-eq / g. Static Cu (II) and Fe (II) ions adsorbed H⁺ form with cation exchanger properties model CuSO₄ and FeSO₄ solutions of different concentrations and different pH values, as well as contact with the sorbent solution studied in different periods of time. The proposed in hydrometallurgy using this method, nuclear industry etc. heavy metals in the production of phosphoric solution can make the most effective ways to get out with the help of ion exchangers.

Sorption capacity of the atomic absorption spectrometer ("Shimadzu AA 6200", Japan) is defined by the solutions of the initial concentration after sorption and calculated according to different.

Keywords: phosphorus-containing ion exchangers, sorption, cation exchanger, glycidylmethacrylate, sorption capacity, copper and iron.

ӘОЖ 541.183.123.2

**Н.А. Бектенов¹, Н.А. Самойлов², К.А. Садыков¹,
А.К. Байдуллаева¹, Г. Е. Абдралиева³**¹ «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы қ.;² Уфа мемлекеттік мұнай техникалық университеті, Уфа қ.;³ Қазақ Британ техникалық университеті, Алматы қ.**МАЗУТ ЖӘНЕ ЭПОКСИАКРИЛАТТАР НЕГІЗІНДЕ АЛЫНҒАН
ЖАҢА ФОСФОРҚҰРАМДАС ИОНИТТЕР КӨМЕГІМЕН Cu (II)
ЖӘНЕ Fe (II) ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ**

Аннотация. Тігілу тығыздығы үлкен глицидилметакрилат (ГМА) пен үшпропиленгликолдиакрилат (немесе трипропиленгликолдиакрилат) ТПГДА сополимері және мұнай қалдығы мазутты ортофосфор қышқылымен өңдеу арқылы торлы құрылымды фосфор құрамдас жаңа катионит алынды, оның статикалық алмасу сыйымдылығы 0,1 н NaOH ерітіндісі бойынша 3,75 мг-экв/г. Статикалық жағдайда Cu (II) және Fe (II) иондарының H⁺ формадағы катионитпен сорып алу қасиеті CuSO₄ пен FeSO₄ модельді ерітінділерінде әртүрлі концентрация және әртүрлі рН мәндерінде, сонымен қатар ерітіндінің сорбентпен жанасуы әртүрлі уақыт аралығында зерттелді. Ұсынылып отырған осы әдіс арқылы гидрометаллургияда, атом өнеркәсібінде т.б. өндіріс орындарында ауыр металдары ерітіндіден фосфорқышқылды иониттер көмегімен бөліп алудың тиімді жолдарын жасауға болады.

Сорбциялық сыйымдылық атомды-абсорбциялық спектрометр ("Shimadzu AA 6200", Жапония) әдісі арқылы анықталған ерітінділердің бастапқы және сорбциядан кейінгі концентрацияларының айырмашылығы бойынша есептелді.

Түйін сөздер: фосфорқұрамдас ионит, сорбция, катионит, глицидилметакрилат, сорбциялық сыйымдылық, мыс, темір.

Соңғы жылдары табиғи байлықтарды комплексті пайдалануға және қоршаған ортаны қорғау мәселелеріне аса көп көңіл бөлінуде. Әсіресе, мұнай өңдеу, оның құрылысы мен қасиеттерін зерттей отырып, тиімді түрде іске жарату – мұнай химиясының негізгі мәселесі.

Ион алмасу сорбциясын гальваникалық өндірістен шығатын ағын суды тазалау мақсатында қолданудың ең үлкен артықшылығы Cu (II) және Fe (II) иондарын заманауи талаптарға сәйкес жоғары дәрежеде шығару және тазартылған суды Cu (II) мен Fe (II) тұздарын өндіріске қайтару болып табылады. Осыған байланысты аталған металл иондарын ерітіндіден бөліп алу үшін қолданылатын жаңа сорбенттерді жасап шығару қажеттілігі туындайды. Мұнай және оның қалдықтарының физика-химиялық қасиеттерін жан-жақты зерттей отырып, оны өнеркәсіпте пайдалану экономикалық және экологиялық тиімді болары сөзсіз. Бұл мәселені ғылыми тұрғыдан шешудің бір жолы – мұнай өңдеу зауыттарының қалдықтарын пайдаланып, жоғары молекулалық қосылыстар мен ионалмастырғыш заттар алу болып табылады [1].

Гудроннан Добен-процесс арқылы алынған асфальтиттер негізінде фосфорқышқылды катиониттер түзіледі. Олардың САС-ы 0,5–4,4 мг-экв/г-ға тең, өндірістік катиониттер КФ-1, КРФ-5П, КРФ-2П, КРФ-10П, СФ-1-мен салыстырғанда жоғары радиациялық (негізінен γ -сәулелер) тұрақтылық көрсетеді. ДТА-ТГА әдісі арқылы термиялық тұрақтылықтары зерттелді [2].

Құрамында фосфоры бар кеңістік құрылысты катиониттер жоғары алмасу сыйымдылығы мен, толық ерімейтіндігімен, жоғары химиялық, термиялық және радиациялық тұрақты болуымен ерекшеленетіні белгілі. Оларды өндірістік кәсіпорындардың ағын суларын тазалау, ерітінділерден ауыр металл иондарын сорып алу, сирек кездесетін металл иондарын бөліп алу үшін қолданады [3-4].

Мыс және темір құрамдас суларды тазарту кезінде ионалмасу әдістерін қолдану дұрыс болады, себебі бұл әдіс энергетикалық тұрғыдан тиімді және қымбат тұратын Cu (II) және Fe (II) қосылыстарын бөліп алып, болашақта оларды өндірісте қолдануға болады. Гальваникалық өндірістен шыққан суды тазарту үшін ионалмасу сорбциясын қолданудың үлкен артықшылығы – заманауи талаптарға сай Cu (II) және Fe (II) иондарын шайынды сулардан бөліп алу және өндіріске тазартылған су мен Cu (II) және Fe (II) тұздарын қайтару болып табылады [5].

Жұмыстың мақсаты: Глицидилметакрилат (ГМА) пен трипропиленгликольдиакрилат (ТПГДА) сополимері мен мұнай қалдығын (мазут) фосфор қышқылымен өңдеу арқылы синтезделген жаңа фосфорқұрамдас иониттердің CuSO_4 пен FeSO_4 -ның модельді ерітінділерінен Cu (II) және Fe (II) иондарын сорып алу қасиеттерін зерттеу және практикалық қолдану аймағын табу.

Тәжірибелік бөлім

ГМА және ТПГДА сополимері диметилформамид еріткіші және инициатор (сутегі пероксиді) қатысында радикалық полимеризация әдісі бойынша алынды [6].

Мұнай қалдықтарын (мазутты) [7] сополимердің органикалық еріткіштегі (ДМФА) ерітіндісіне қосып конденсациялау реакциясы арқылы 85 % ортофосфор қышқылымен өңдеу, 80⁰ С температурада 24 сағатта ГМА-ТПГДА: мазут және ортофосфор қышқылының 1:1:3 массалық қатынасында жүргізілді. Алынған иониттің өлшемі 0,5-1,0 мм дейін ұсақталды да, 5 % NaOH және HCl ерітіндісімен өңдеу арқылы OH-тан H⁺ -формаға ауыстырылып, дистилденген судың көмегімен су бейтарап реакция көрсеткенге дейін жуылды да, вакуумды кептіргіш шкафта кептірілді. Нәтижесінде статикалық алмасу сыйымдылығы (САС) 4,7 мг-экв/г болатын жаңа фосфорқұрамдас катионит ГМА-ТПГДА:Мазут:Н₃РО₄ алынды.

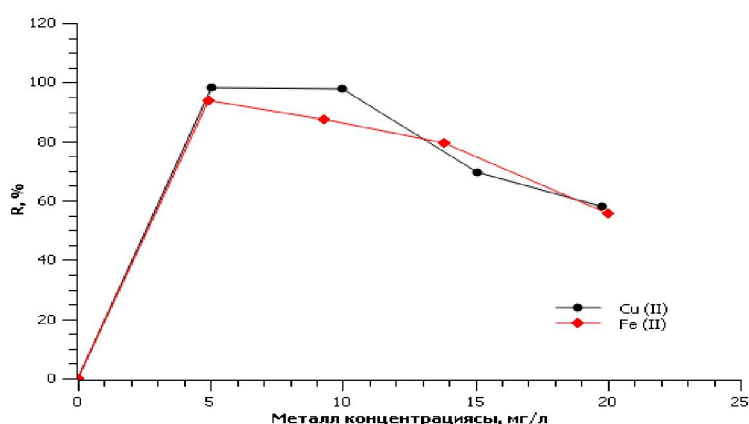
Алынған иониттің құрамы мен құрылымы ИҚ-спектроскопия және сканирлеуші электрондық микроскоп әдістерімен анықталды.

Катиониттің сорбциялық қасиеттері атомды-абсорбциялық спектрометр әдісімен ерітінділердің бастапқы және соңғы концентрацияларының өзгеруіне байланысты зерттелді. H⁺-формадағы ГМА-ТПГДА:Мазут:Н₃РО₄ катионитімен Cu (II) және Fe (II) иондарын сорбциялау

нақты жағдайларда $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ температурада, 20 мл тұздың ерітіндісіне 0,05г сорбент салынып зерттелді. Моделді ерітінділердің концентрациялары (CuSO_4) мыс ионы үшін 5,01 мг/л - ден 10,08 мг/л аралығында, ал FeSO_4 ерітінділеріндегі темір ионының концентрациясы 4,02 мг/л -15,02 мг/л аралығында, рН мәндерін H_2SO_4 және NaOH ерітінділерін қосу арқылы 1,5-6,2 дейін өзгерте отырып дайындалды. Сорбенттің ерітінділермен әрекеттесу ұзақтығы 0,5 сағаттан бастап 7 тәулікке дейін созылды. Модельді ерітінділерді дайындау үшін ХТ маркалы Cu (II) және Fe (II) тұздары қолданылды [8].

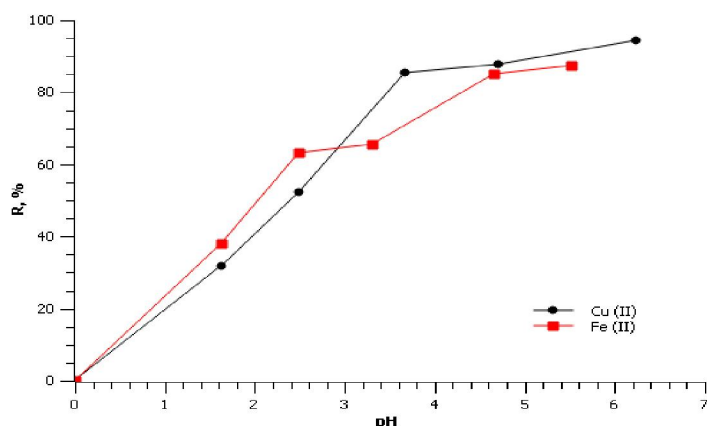
Нәтижелер мен талқылаулар

Иониттерді практикалық тұрғыда тиімді қолдану үшін металл иондары сорбциясының процесс жағдайларына тәуелділігі зерттелуі қажет. Металл иондарын ерітіндіден бөліп алу айтарлықтай дәрежеде концентрацияға және ерітіндінің рН-на, сонымен бірге иониттердің кинетикалық активтілігіне байланысты болады. Сондықтан бұл жұмыста ГМА-ТПГДА-Мазут- H_3PO_4 катионитінің Cu (II) және Fe (II) иондарын сорып алу қабілетіне аталған факторлардың әсері зерттелді. (1-3 сурет).



Сурет 1 – CuSO_4 (рН 4,7) және FeSO_4 (рН 5,51) ерітінділерінен (1) Cu (II) және (2) Fe (II) металл иондарын ГМА-ТПГДА:Мазут: H_3PO_4 катионитімен сорып алу сыйымдылығына металл иондарының концентрациясының әсері. Әрекеттесу ұзақтығы 7 тәулік

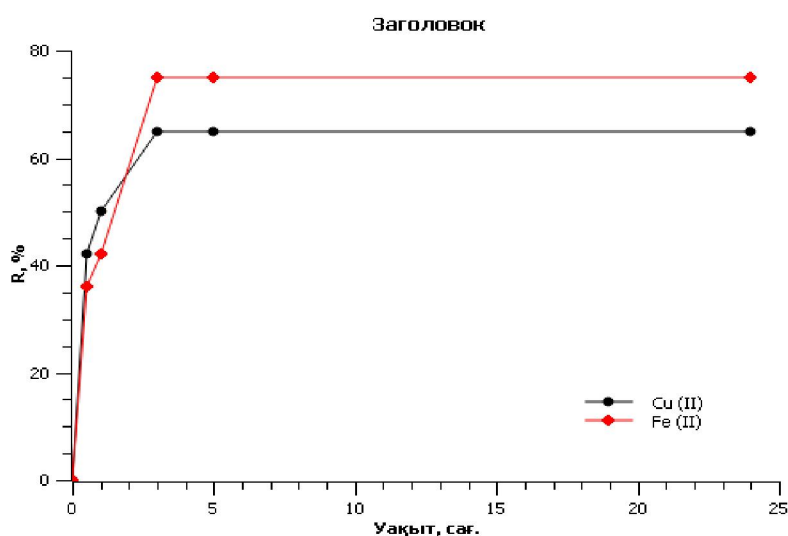
CuSO_4 және FeSO_4 ерітінділеріндегі мыс (II) және темір (II) иондарының концентрациясының 5,0018 мг/л ден 20,0011 мг/л дейін артуына байланысты ГМА-ТПГДА:Мазут: H_3PO_4 катионитінің ерітіндіден мыс иондарын сорып алу дәрежесі (R) мыс (II) ионы үшін 99,4 %, ал темір (II) ионы үшін 93 % ға дейін жетті.



Сурет 2 – CuSO_4 ($C_{\text{Cu}}=20,08$ мг/л) және FeSO_4 ($C_{\text{Fe}}=20,02$ мг/л) ерітінділерінен (1) Cu (II) және (2) Fe (II) металл иондарын ГМА-ТПГДА-Мазут- H_3PO_4 ионитімен сорып алу қасиетіне ерітіндінің рН-ның әсері. Әрекеттесу ұзақтығы 7 тәулік

Ерітіндідегі метал иондарының сорбциясы негізінен сол ерітіндінің орта жағдайына байланысты

болады. Мыс (II) сульфаты ерітіндісінің рН ортасын 1,01 ден 6,23 ке дейін арттырғанда катиониттің ерітіндіден мыс иондарын сорып алу дәрежесі (R) 35,5 %- дан 92 %- ға дейін өседі.



Сурет 3 – CuSO_4 ($C_{\text{Cu}}=20,08$ мг/л) және FeSO_4 ($C_{\text{Fe}}=20,02$ мг/л) ерітінділерінен (1) Cu (II) және (2) Fe (II) металл иондарын ГМА-ТПГДА-Мазут- H_3PO_4 ионитімен сорып алу қасиетіне ертіндінің сорбентпен жанау уақытына тәуелділігі. Өрекеттесу ұзақтығы 7 тәулік

Сонымен, осы жұмыс нәтижесінде ГМА, ТПГДА және мазут негізінде физика-химиялық қасиеттері жақсартылған статикалық алмасу сыйымдылығы (САС) 3,75 мг-экв/г тең, жаңа полифункционалды фосфорқышқылды катионит алынды. Ұсынылып отырған осы әдіс арқылы гидрометаллургияда, атом өнеркәсібінде т.б. өндіріс орындарында ауыр металдары ерітіндіден фосфорқышқылды иониттер көмегімен бөліп алудың тиімді жолдарын жасауға болады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Кабулова Г.К., Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А. Мұнай және оның қалдықтары негізінде алынған ионалмастырғыштар мен көміртекті адсорбенттер // Хим. журнал Казахстана. – 2007. – №4. – С.149-178.
- [2] Поконова Ю.В. Взаимодействие нефтяных остатков с ненасыщенными мономерами // Башкирский хим. журн. – 1998. – Т.5. №4. – С.41-46.
- [3] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: Эверо. –2004. –271с.
- [4] Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия. – 1980. – 336 с.
- [5] Бахтина Г.Д., Зауэр Е.А., Кочнов А.Б., Караваева О.Г., Миронов А.Е. Синтез и изучение сорбционных свойств фосфорилированного сополимера глицидилметакрилата // Журн. прикл. Химии. – 2000. – Т.73. Вып.10. – С. 1652-1655.
- [6] Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Химия, 1972. 416 стр.
- [7] Поконова Ю.В. Получение ионитов из крекинг-остатков / Химическая промышленность // –2009. –Т.86, №3. – С.143-145.
- [8] Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ // Ленинград "ХИМИЯ" - 1983. -С.9

REFERENCES

- [1] Kabulova G.K., Ergozhin E.E., Bektenov N.A. Mұnai zhәне оның қалдықтары негізінде алынған ионалмастырғыштар мен көміртекті адсорбенттер. *Him. zhurnal Kazahstana*. **2007**. №4. S.149-178 (in Kaz.).
- [2] Pokonova YU.V. Vzaimodeistvie nefjnyh ostatkov s nenasyshennymi monomerami. *Bashkirskii him. zhurn.* **1998**. T.5. №4. S.41-46 (in Russ.).
- [3] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Akimbaeva A.M. Poliyelektrolity na osnove glicidilmetakrilata i ego sopolimerov. *Almaty: Yevero*. **2004**. S. 271 (in Russ.).

- [4] Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. Kompleksoobrazuyushie ionity (kompleksity). M.: *Himija*. 1980. 336 s (in Russ.).
- [5] Bahtina G.D., Zauyer E.A., Kochnov A.B., Karavaeva O.G., Mironov A.E. Sintez i izuchenie sorbcionnyh svoystv fosforilirovannogo sopolimera glicidilmetakrilata. *Zhurn. prikl. Himii*. 2000. T.73. Vyp.10. S. 1652-1655 (in Russ.).
- [6] Toropceva A.M., Belogrodskaja K.V., Bondarenko V.M. Laboratornyi praktikum po himii i tehnologii vysokomolekuljarnyh soedinenii. *Himija*, 1972. 416 str (in Russ.).
- [7] Pokonova YU.V. Poluchenie ionitov iz kreking-ostatkov. *Himicheskaja promyshlennost* 2009. T.86, №3. S.143-145 (in Russ.).
- [8] Havezov I., Calev D. Atomno-absorbcionnyi analiz. *Leningrad "HIMJA" - 1983*. - S.9 (in Russ.).

Н.А. Бектенов¹, Н.А. Самойлов², К.А. Садьков¹, А.К. Байдуллаева¹, Г. Е. Абдралиева³

¹АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», г. Алматы;

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа;

³Казахстанско-Британский технический университет, г. Алматы

СОРБЦИЯ ИОНОВ Cu (II) И Fe (II) НОВЫМ ФОСФОР-СОДЕРЖАЩИМ ИОНООБМЕННИКОМ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИАКРИЛАТОВ И МАЗУТА

Аннотация. Путем модифицирования сополимера большой плотности сшивания глицидилметакрилата (ГМА) и трипропиленгликолядиакрилата (ТПГДА) мазутом и ортофосфорной кислотой был получен новый фосфорсодержащий катионит сетчатой структуры. Его статическая обменная емкость по 0,1н раствору NaOH равна 3,75 мг-экв/г. Изучена и проанализирована сорбционная способность нового катионита по отношению к ионам тяжелых металлов меди (II) и железа (II) в зависимости от концентрации, pH модельных растворов CuSO₄ и FeSO₄, а также времени контакта. Предлагаемый новый фосфорсодержащий катионит для извлечения ионов тяжелых металлов из гидromеталлургических сточных и промышленных вод, а также в атомной промышленности.

Сорбционная емкость исследована методом атомно-абсорбционной спектроскопии («Shimadzu AA 6200», Япония) и рассчитана по разнице исходных и конечных концентраций.

Ключевые слова: фосфорсодержащие ионообменники, катионит, глицидилметакрилат, сорбция, сорбционная емкость, ионы меди и железа.