

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 27 – 32

УДК 543.544-414

N.T. Altynova, Zh.K. Utemuratova, R.S. Iminova,
G.Zh. Kayralapova, Sh.N. Zhumagaliyeva, M.K. Beysebekov

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
e-mail: altynova.nazerke@gmail.com

RESEARCH SORPTION ABILITY OF ACRYLATE-CLAY COMPOSITE SORBENTS

Abstract. This article describes the use of polymer-clay composite materials as sorbents for the purification of wastewater containing surface-active agents (surfactants). Intercalation synthesized by means of three-dimensional radical polymerization, the composite gels based on bentonite clay deposits Manyrak East Kazakhstan region and polyacrylic acid (PAA-BC) with different cross-linking, have improved strength, swelling and sorption-desorption characteristics. Therefore, they are of great interest from the point of view of their use as a sorbent materials in respect of surfactants. As a result, a number of studies of sorption-desorption BC-PAA indicators for cationic surfactants cetylpyridinium bromide (CPU). The kinetics of sorption depending composite gels in a solution of the CPU when the external conditions of the environment - the influence of temperature and pH. Based on a study of the sorption capacity acrylate-clay of composite sorbents it was found that increasing of the cross-linking agent in the composite and the change of external factors contribute to a substantial change in the properties of the sorbent. Studies suggest that an increase in temperature and pH of the medium leads to a significant increase sorption capacity gels, whereas, increased crosslinking of the gel composition leads to a reduction of the sorption performance. It was found that the optimum conditions for maximum sorption composite BC-PAA of cationic molecules CPU (up to 80-90 %) are the following: the degree of crosslinking of the composite of 0.5 % (MBAA), ambient temperature - 60 °C and pH environment - alkaline.

Keywords: acrylate-clay composite, acrylic acid, bentonite clay, sorbent, SAS.

ӨОЖ: 543.544-414

Н.Т. Алтынова, Ж.К. Утемуратова, Р.С. Иминова,
Г.Ж. Кайралапова, Ш.Н. Жумагалиева, М.К. Бейсебеков

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

АКРИЛАТ-САЗДЫ КОМПОЗИЦИОНДЫ СОРБЕНТТЕРДІҢ СОРБЦИЯЛҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРПТЕУ

Аннотация. Берілген мақалада полимер-сазды композициялық материалдарды құрамында беттік белсенді заттар бар ағынды суларды тазалауда сорбент ретінде пайдалану мүмкіндігі қарастырылды. Үшөлшемді радикалды полимеризация арқылы интеркаляциялау әдісімен синтезделген әртүрлі тігілген Маңырақ кең орынынан алынған бентонит сазы мен полиакрил қышқылы БС-ПАҚ жақсартылған беріктік, ісінгіштік және сорбциялық-десорбциялық сипаттамаларға ие. Сондықтан олар ББЗ-ға қатысты сорбенттік материалдар ретінде қолдануда үлкен қызығушылық тудырады. Сол себептен БС-ПАҚ-тың цетилпиридиний бромиді (ЦПБ) мысалында катионды ББЗ-тар қатысында сорбция-десорбциялық көрсеткіштеріне бір қатар зерттеулер жүргізілді. Композиттік гельдердің ЦПБ ерітіндісінде сыртқы жағдайлардың – температура, рН әсерінен сорбцияланудың кинетикалық тәуелділігі зерттелді. Акрилат-сазды композициялық сорбенттердің

сорбциялық қасиеттерін зерттеу негізінде композит құрамындағы тігуші агенттің артуы және сыртқы факторлардың әсері сорбент қасиеттерінің едәуір өзгеруіне алып келеді. Зерттеу барысында температура мен pH-ортаның жоғарылауы гельдің сорбциялық қасиетінің айтарлықтай артуына алып келетіні, ал композициялық гельдің тігілу жиілігі сорбциялық көрсеткіштердің төмендеуіне алып келетіні байқалды. Катионды ЦПБ молекулаларын БС-ПАҚ композиті максималды сорбциялау (80-90 % дейін) үшін оңтайлы жағдай болып: композиттің тігілу дәрежесі – 0,5 % (МБАА), температуралық ортасы – 60 °С және pH-орта – негіздік болу қажеттілігі анықталды.

Түйін сөздер: полимер-сазды композиттер, акрил қышқылы, бентонит сазы, сорбент, ББЗ.

Кіріспе. Соңғы 50-60 жылда техникалық дамыған мемлекеттерде беттік белсенді затты өңдеу химияның үлкен жаңа саласына айналды. ББЗ-дың кең қолданысы ағынды суларды ластаудың жаңа жолын ашты. ББЗ-дың өзіне тән қасиеттері ағынды суларды химиялық биохимиялық әдіспен тазалауда өте үлкен қиындық туғызуда. Осыған орай жерасты және жерүсті су бастауларының ластануы артуда. Осы ластану түрінің өзгешеліктері мен оның алдын алу жолдарын қарастыруда инновациялық орындар маңызды ғылыми зерттеулерді белсенді жүргізе бастады [1].

ББЗ жер үсті суларда кең таралған ластандырғыш заттар мен сулы нысандарды қорғауға байланысты соңғы кезде ерекше өткірлік пен көкейкесті мәселелерді туындататын топқа кіреді. Қазіргі уақытта беттік белсенді заттарды, соның ішінде катиондық ББЗ-дар өндірісі мен қолдану аумағы қарқынды түрде өсуде. Сонымен бірге, олардың қоршаған ортаға қауіптілігі, атап айтқанда ағынды суларды ластауы да күннен-күнге артуда. Осы себептен ББЗ ағынды суда кездесетін ең қауіпті зиянды заттар тобына жатады. Ағынды суларды ББЗ-дан қорғау мәселесі қазіргі таңда маңызды болып табылады [2].

Ағынды суларды ББЗ-дан тазартудың әдістерінің жеткіліксіздігінен сулы нысандарды қорғау технологияларын құрастыру керек. Су өздігінен жаңартылатын табиғи ресурс болып табылады. Соңғы уақыттарда табиғи тепе-теңдік бұзылып, су өз қасиеттерін қайтымсыз өзгертуде. Осының нәтижесінде биологиялық толық жарамды су көлемі мүлдем азайды. Аталған өзекті мәселелерді шешу мақсатында ағын суларды тазалаудың әртүрлі әдістері қолданылуда. Соның ішінде сорбциялық әдістердің алатын орны ерекше. Соңғы кездері бұл мақсатта органикалық және бейорганикалық полимерлерді үйлестіру арқылы механикалық, физика-химиялық және сорбциялық қасиеттері анағұрлым жақсарған композициялық материалдарды қолданудың маңызы артып келеді.

Сол себептен қазіргі көкейкесті талаптарға жауап беретін, таңдамалы қасиеттерге ие бентонит сазы-поликарбон қышқылы негізінде химиялық тігілген композициялық сорбенттер алынды [3]. Ағынды суды тазартуда көбінесе табиғи немесе синтетикалық көміртекті емес сорбенттер қолданылады [4]. Мұндай сорбенттерді пайдалану катион алмастырғыш қасиеттеріне, экономикалық жағынан тиімділігіне, қол жетерлігіне және т.б. бірқатар артықшылықтарына байланысты.

Тәжірибелік бөлім. Бұл жұмыста Шығыс Қазақстан облысындағы Маңырақ кен орынынан алынған бентонит сазы-полиакрил қышқылы негізіндегі композициялық сорбенттер синтезделіп және олардың катиондық беттік белсенді зат - ЦПБ ионынан сорбциялау заңдылықтары анықталды.

Маңырақ жерінен алынған қызғылт түсті бентонит сазы Д.П. Сало әдісімен дистилденген суда көп қайтара шаймалау арқылы тазаланды. Дистилденген сумен тазалау барысында зерттеліп отырған саз үш дүркін шаймалаудан кейін ғана құмнан және ірі дисперсті бөлшектерден тазартуға болатыны анықталды, бұл қоспалардың мөлшері 48 %-ға жетеді. Саздың судағы 10 %-дық суспензиясын дайындап, түйіршіктері жоғалғанша ағаш қалақшамен жақсылап араластырады. Араласқан суспензияны 2,5-3 минутқа қалдырып, кейін жүзінді бөлігін декантациялайды. Түтікшені суспензияға 0,5-1 см. тереңдікте батырып, осы жолмен жұқа фракцияларды жинайды. Тұнбаға тағы су құйып, жақсылап араластырып, тағы 2,0-2,5 минутқа қалдырып, ұзақ жүзіндіні декантациялайды. Және тұнба үстіндегі су 1,0-1,5 минутта мөлдірленгенінше осылай қайталап отырады. Жуылған бөлігі де осылай өңделеді, тек декантациялау алдында жүзінді 2 минуттай ұсталды. Құм қоспасынан таза жуылғаны екі шыны арасында үгу жолымен бақыланды.

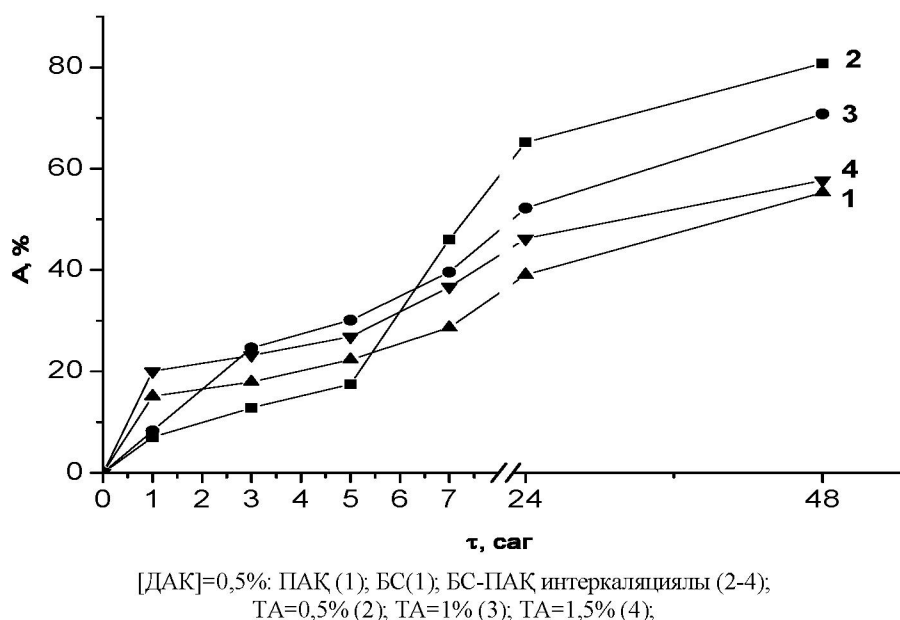
Бентонит сазының суспензиясына акрил қышқылын, инициатор ретінде мономер массасының 0,5 % мөлшерін құрайтын ДАҚ және тігуші агент (ТА) ретінде 0,5 %, 1 %, 1,5 % метилен-бис–

акрил-амид (МБАА) қосып, әртүрлі қатынасындағы композициялық гельдер алынды. Түзілген гель полимерленбеген мономерлерден дистилденген суда 2-3 апта бойы жуылды. Жуудың аяқталғаны бромды сумен сапалық реакция арқылы бақыланды.

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау. Кез-келген гельдің комплекс түзу, сорбциялық қасиеттері жүзеге асу үшін оның бірден-бір қажетті шарты – гельдің ісінуі екені белгілі [5-7]. Мұның нәтижесінде олардың полимерлік тізбектерінің функционалдық топтары диссоциацияланып, қажетті конформацияға енеді, тордың саңылаулары ашылады т.б. Осы тұрғыдан құрғақ гельдер мен алдын-ала ісінген гельдердің сорбциялық қасиеттері әртүрлі деп болжамдауға болады.

1-суреттегі нәтижелерде көрсетілген заңдылықтар бойынша композициялық гельдерге сорбциялану мөлшері бойынша 1 тәулікте 70 % дейін жеткен. Сонымен қатар бұл суретте ЦПБ-нің БС-ПАҚ негізіндегі гельдерінде сорбциялануын сандық зерттеулер процестің тепе-теңдік мәндері шамамен 1 тәулікте орнайтынын және $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/г тең екенін көрсетті.

Профессор Ж.Ә. Әбілов пен М.Қ. Бейсебеков жетекшілігімен атқарылған жұмыстарында [8-10] таза бентонит сазында ББЗ-ның сорбциялану мөлшері 90-95 % дейін жеткен. Мұнда шекті мөлшеріне жеткенімен, бірақ ол тиімсіз, деструкциялық ыдырайды. Осындай кемшіліктерін біле отырып бентонит-сазы поликарбонқышқылдарына композициялық материалдарды енгізу себебіміз, бұл композициялық гельдердің қолдану аймағын кеңейтуі мүмкін.



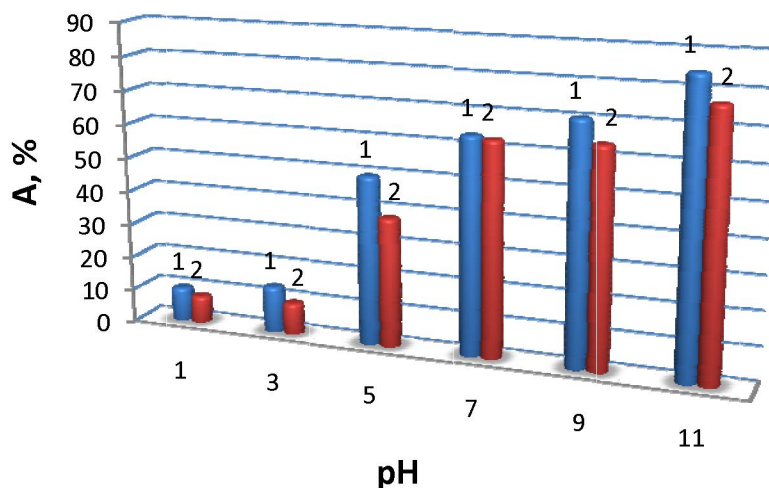
1-сурет - ЦПБ-нің композициялық гельдермен сорбциялану кинетикасы

1-суретте байқап отырған заңдылықтың бірі ол сорбциялық қабілеттің ісінгіштікке тура пропорционал болуында. Таза ПАҚ гелінің ісінгіштігі жоғары көрсеткіштерді көрсеткенімен, БС-ПАҚ негізіндегі гельдермен салыстырғанда олардың сорбциялық қабілеттілігі біршама төмен. Бұл композициялық гельдің құрамындағы бентонит сазының атқаратын рөлінің жоғары екендігін көрсетеді. Яғни, БС-ның құнды қасиеттерін біле отырып, композициялық гельдің сорбциялық қабілеттілігін арттыратын осы бентонит сазы деп кесіп айтсақ болады. Мысалы, таза ПАҚ гелі және БС-ПАҚ Г 1 тәуліктегі ісінгіштігі шамамен 150 г/г және 80 г/г көрсетсе, сорбциялық қасиетте олар $\approx 38\%$ және $\approx 65\%$ көрсетті.

Композициялық гельдердің сорбциялау қабілеттілігінің әр түрлі ортада өзгеру заңдылықтарын зерттелінді. Оны композиттің және ЦПБ-нің қасиетіне байланысты қарастыруымыз керек. Енді, осы факторлардың әсеріне жеке-жеке тоқтала кетейік.

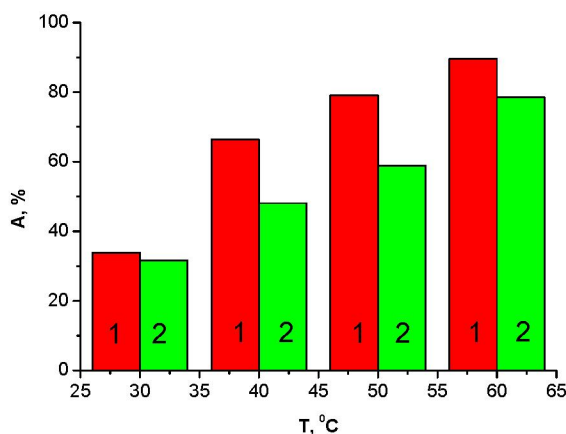
Полиқышқыл макромолекулаларының иондануы мен конформациялық күйі ортаның рН-ына тығыз байланысты болатыны мәлім [11-12]. Бейтарап және негіздік орталарда теріс зарядты ПКҚ

молекулалары жазық конформациялық күйде болады. Әлсіз қышқылдық ортада олардың жазылу дәрежесі төмендейді, ал күшті қышқылдық ортада қышқылдың диссоциациясы басылып, ПҚҚ молекулалары статистикалық шумақ күйіне енеді. Осы жағдайлардан ПҚҚ-ның және оның негізіндегі композиттердің ісіну, осыған байланысты сорбциялық қабілетіне ортаның рН-ы айтарлықтай әсер ететінін аңғаруға болады. Шынымен де, әртүрлі рН-та зерттелген сорбциялау нәтижелері бойынша (2-сурет) орта рН-ының жоғарылауы ББЗ сорбциясын айтарлықтай арттыратыны байқалады. Мысалы, рН 1-ден 11-ге дейін өзгергенде БС-ПАҚ композициялық гельдері үшін сорбция мөлшері 9 %-дан 82 % дейін жоғарылайды. Бұл нәтиже ісіну мәліметтерін талқылаған кездегі пайымдаулардың дұрыстығын дәлелдейді.



$\tau = 24 \text{ сәғ}$; [ДАК]=0,5 %; БС-ПАҚ ин-лы; ТА=0,5 % (1); 1,5 % (2)

2-сурет - ЦПБ ерітіндісіндегі композициялық гельдердің сорбциясының рН-қа тәуелділігі



$\tau = 24 \text{ сәғ}$; [ДАК]=0,5 %; БС-ПАҚ ин-лы; ТА=0,5 % (1); 1,5 % (2)

3-сурет - ЦПБ ерітіндісіндегі композициялық гельдердің сорбциясының температураға тәуелділігі

Полимер-саз негізіндегі композициялық гельдердің сорбциялық қасиетіне температураға әсері зерттелді, оның нәтижелерін 3-суретте көрсеттік. Бұл суретте келесідей заңдылықтарды байқауымызға болады: температура жоғарлаған сайын, сорбцияның пайыздық мөлшерінің жоғарлауы және композит құрамындағы тігуші агенттің мөлшері көбейген сайын сорбциялық қабілеті төмендейді. Бұл заңдылықтарды мына мысалдар дәлелдейді: 30°C қалыпты температура

болған жағдайда полимер-саз негізіндегі композициялық гельдердің сорбциялау шамасы БС-ПАҚ Г, ТА=0,5 моль % және ТА=1,5 моль % сәйкесінше 33,8 % және 31,6 % болса, ал температураны 60°C-ға дейін арттырған жағдайда аталған полимер-саз негізіндегі композициялық гельдердің сорбциялық қасиеті шамамен 89,5 % және 78,5 %-ға дейін артты.

Полимерлік гельдердің ісінуіне және жиырылуына жауапты қасиеттеріне температураның әсері екені белгілі [13-14]. Температура жоғарлаған сайын БС-ПАҚ гелінің ісіну дәрежесі, соған сәйкес сорбциялық қабілеті біртіндеп өседі. Бұл құбылысты былайша түсіндіруге болады: температураның жоғарлауы Ван-дер-ваальс күштерін, сутектік байланыстарды әлсіретеді, гель ерітінді бөліну шекарасындағы қос электрлік қабатты кеңейтіп, ісіну қысымының электростатикалық құрамдасын арттырады. Осы келтірілген факторлардың себебінен гелдің ісінуі артады, яғни сорбцияның көбеюі себебі де осыдан.

Қорытынды. Сонымен, бентонит сазы мен поликарбон қышқылы (акрил қышқылы) негізінде химиялық тігілген композициялық гельдер алынды. Композициялық гельдердің сорбент ретінде пайдаланылуының экономикалық тиімділігін қарастыру барысында олардың катиондық ББЗ иондарын сорбциялау қабілеті 50-80 % көрсеткішке тең болатындығы дәлелденді. Бұл қасиеттер композициялық гельдердің артықшылығын көрсетеді, осыған орай осы композициялық материалды сорбент ретінде экологиялық мақсатта ағын суларды тазартуда пайдаланудың болашағы зор деп пайымдауға болады.

REFERENCES

- [1] Shachneva E.Ju. Methods for determination of non-ionic surfactants [Metody opredeleniya neionogennyh poverhnostno-aktivnyh veshchestv] Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie. - 2015. - № 6(90). - S. 18-23. (in Russian)
- [2] Volkova G.A., Smorotun N.Ju. Methods wastewater containing surfactants [Metody ochistki stochnyh vod, soderzhashih poverhnostno-aktivnye veshchestva] Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. - 2012. - № 2. - S. 38-41. (in Russian)
- [3] Altynova N.T., Kayralapova G.Zh. Surfactants based sorbents Bentonite clay and polyacrylic acid [Bentonit sazy-polikarbon kyshkylы negizindegi bettik aktivti zattardyn sorbentteri] Mezhdunarodnaya nauchnaya konf. «Farabi alemi». - Almaty, 2015. - S.163. (in Kazakh)
- [4] Glazunova I.V., Martynenko N.P. Kompleks sorbent for sewage treatment from petroleum products and heavy metals [Kompleksnyy sorbent dlya ochistki stokov ot nefteproduktov i tyazhelyh metallov] Agrohimicheskiy vестnik. - 2008. - №4. - S. 38-39. (in Russian)
- [5] Sarshesheva A.M., Kayralapova G.Zh., Zhmagalieva Sh.N., Beysebekov M.K., Abilov Zh.A. Sorption surface-active substances and metal ions organo-mineral composite materials [Organo-mineraldy kompozitsiyalyk materialdarda bettik belsendi zattardy zhane metall iondaryn sorbcialau] Himicheskiy zhurnal Kazahstana, spec. Vypusk. - 2012. - №38. - S. 152-157. (in Kazakh)
- [6] Erlan D.E., Kayralapova G.Zh., Zhaksybaev Zh.S., Sarshesheva A.M. Bentonite clay and polycarboxylic acids chemically cross-linked gel based on the laws of interaction of surface-active substances [Bentonit sazy men polikarbon kyshkylary negizindegi himiyalyk tigilgen gel'derdi bettik aktivti zattarmen qrekettesu zandylyktary] Mezhd. nauchnaya konf. studentov i molodyh uchenykh «Mir nauki». - Almaty, 2012. - S.54. (in Kazakh)
- [7] Dautbaeva L., Kayralapova G.Zh., Zhmagalieva Sh.N., Beysebekov M.K. Cleaning the manufacturing wastewater composite sorbent based on BC-PAA [Bentonit sazy men poliakril kyshkylы negizindegi kompozitsiyalyk sorbentpen ondiristik agyndy sulardy tazalau] Kazakstan gylыmy. -№4. - 2014. -S.21-29. (in Kazakh).
- [8] Iminova R.S., Beysebekov M.M., Kayralapova G.Zh., Zhmagalieva Sh.N., Beysebekov M.K., Abilov Zh.A. Химически сшитые полиакрилат-глинистые композиты [Himicheski sshitye poliakrilat-glinistyе kompozity] Tezisy dokladov HIX Mendeleevskogo sezda po obshhey i prikladnoy himii, Volgograd, 2011, s. 335. (in Russian)
- [9] Altynova N.T., Kayralapova G.Zh., Beysebekov M.K., Zhmagalieva Sh.N., Abilov Zh.A. Sorption industrial wastewater based on PAA-BC [Ondiristik agyndy sulardy BC-PAK negizindegi kompozitsiyamen sorbcialau] VII Mezhdunarodnyy Beremzhanovskiy sezd. - 2014. -S. 29-33. (in Kazakh)
- [10] ErzhanKyzy Zh., Aynashova Zh.Zh., Kayralapova G.Zh., Beysebekov M.K. Research abilities strongly crosslinked composite sorbents based on polyacrylamide bentonite clay [Poliakrilamid-bentonit sazy negizindegi zhii tigilgen kompozitsiyalyk sorbentterdin kasietterin zertteu] Mezhdunarodnaya nauchnaya konf. «Farabi alemi». -2015. -S.123. (in Kazakh)
- [11] Iminova R.S., Kayralapova G.Zh., Beysebekov M.M., Zhmagalieva Sh.N., Beysebekov M.K., Abilov Zh.A. The polymer-clay composite materials and their application prospects [Polimer-glinistyе kompozitsionnye materialy i perspektivy ih primeneniya] (Mezhdunarodnaya nauchnaya konferenciya "Kolloidy i poverhnosti-2015" 3-5 iyun') - 2015 -S. 51-59. (in Russian)
- [12] Dautbaeva L.M., Kayralapova G.Zh., Zhmagalieva Sh.N., Beysebekov M.K. Cleaning of industrial wastewater composite sorbents based on bentonite clay and polyacrylic acid [Bentonit sazy zhane poliakril kyshkylы negizindegi kompozitsiyalyk sorbentpen ondiristik agyndy sulardy tazalau] Kazakstan gylыmy, -№3. -2014, -S. 21-29. (in Kazakh)
- [13] Esengulova A.A., Esengeldi A.M., ErzhanKyzy Zh. Synthesis and research of physical - chemical abilities cryogel based on polyacrylic acid and bentonite clay [Poliakril kyshkylы - bentonit sazy negizindegi kriogel'der sintezi zhane olardyn

fizika-himiyalyk kasietterin zertteu] «Zhastar, gylym zhane innovaciya» atty Halykaralyk gylymi-praktikalyk konferenciya. Aktobe, 2016. – S. 117-120. (in Kazakh)

[14] Esengulova A.A., Esengeldi A.M., Erzhanqyzy Zh. Polymer clay composite sorbents [Polimer glinistye kompozicionnye sorbenty] Mezhdunarodnaya nauchnaya studencheskaya konferenciya. – Novosibirsk, 2016. – S. 152. (in Russian)

**Н.Т. Алтынова, Ж.К. Утемуратова, Р.С. Иминова,
Г.Ж. Кайралапова, Ш.Н. Жумагалеева, М.К. Бейсебеков**

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АКРИЛАТ-ГЛИНИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ

В данной статье рассмотрена возможность использования полимер-глинистых композиционных материалов в качестве сорбентов для очистки сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВ). Синтезированные методом интеркалирования посредством трехмерной радикальной полимеризации, композиционные гели на основе бентонитовой глины Маньракского месторождения Восточно-Казахстанской области и полиакриловой кислоты (БГ-ПАК) разной сшитости, имеют улучшенные прочностные, набухающие и сорбционно-десорбционные характеристики. Поэтому они представляют большой интерес с точки зрения использования их как сорбентных материалов в отношении ПАВ, вследствие чего проведен ряд исследований сорбционно-десорбционных показателей БГ-ПАК в отношении катионного ПАВ на примере цетилпиридиний бромида (ЦПБ). Исследована кинетика зависимости сорбции композитных гелей в растворе ЦПБ при изменении внешних условий среды – влияние температуры и pH. На основе исследования сорбционной способности акрилат-глинистых композиционных сорбентов установлено, что увеличение сшивающего агента в составе композита и изменение внешних факторов способствует существенному изменению свойств сорбента. Исследования показывают, что увеличение температуры и pH-среды приводит к значительному увеличению сорбционной способности гелей, тогда как учащение сшивки композиционного геля приводит к уменьшению сорбционных показателей. Установлено, что оптимальными условиями максимального сорбирования композитом БГ-ПАК молекул катионного ЦПБ (до 80-90 %) являются степень сшивки композита равной 0,5 % (МБАА), температура среды - 60 и pH-среда - щелочная.

Ключевые слова: полимер-глинистые композиты, акриловая кислота, бентонитовая глина, сорбент, ПАВ.