

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 68 – 72

**Zh.B. Rakhimberlinova, A.T. Takibayeva, G.A. Mustafina,
S.K. Kabieva, A.K. Karilkhan**

Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan
e-mail: altynarai81@mail.ru

ELECTROCHEMICAL ACTIVATION OF THE SURFACE BURNT ROCKS AND INOCULATION OF CHLORIDE DERIVATIVE HUMIC ACIDS

Annotation. The article presents studies of the grafting process of humic acids and their functional derivatives (and the chlorine- aminochlorine derivatives) on the modified surface of the burning rocks. Acidic and sorption properties of the grafted surfaces of humic composites are described with regard to heavy metal ions. It was found that burned rocks having with well-developed specific surface absorption, exchange and sorption capacity with respect to the metal ions, fluids and dissolved substances can serve as a good carrier for mounting on the surface of various compounds, with their modifications and the basis for the creation of effective sorbents.

Keywords: burned rocks, humic compounds, sorbents, chlorine-, amino chlorine humic acid.

ӘОЖ:662.642+661.418:093.8

**Ж.Б. Рахимберлинова, А.Т. Такибаева, Г.А. Мустафина,
С.К. Кабиева, А.К. Карилхан**

Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті, Қарағанды қ., Қазақстан

КҮЙДІРІЛГЕН ЖЫНЫСТЫҢ БЕТТІК АУДАНЫН ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ АКТИВТЕНДІРУ ЖӘНЕ ГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ ХЛОРТУЫНДЫЛАРЫН ЕНГІЗУ

Аннотация. Мақалада күйдірілген жыныстың модификацияланған беттік ауданына гумин қышқылдары және олардың функционалды туындыларын (хлор және аминохлортуындыларын) енгізу процестерін зерттеу жұмыстары келтірілген. Беттік ауданына енгізілген гуминді композиттердің ауыр металдар иондарына қатысты қышқылды және сорбциялық қасиеттері сипатталған. Күйдірілген жыныстың меншікті беттік ауданы жақсы жетілген және жұту, алмасу, сорбциялық қабілеттері металдар иондары, сұйықтықтар және еріген заттарға қарағанда жоғары болады, сонымен қатар модификациялауға және тиімді сорбенттердің түзілуіндегі беттік ауданға әртүрлі қосылыстарды бекіту үшін жақсы тасымалдаушы болып табылатындығы анықталды.

Түйін сөздер: күйдірілген жыныс, гумин қосылыстары, сорбенттер, хлор, аминохлоргумин қышқылы.

Гуминді сорбенттердің сапасын артырудағы тиімді әдістердің бірі оларға бейорганикалық қосылыстарды енгізу болып табылады. Бұл әдіс бойынша гуминді сорбенттердің сорбциялық қасиеттері артады, сонымен қатар механикалық беріктік және химиялық тұрақтылық береді [1-2].

Гумин қышқылдары және олардың функционалды туындыларын модификациялауға бейорганикалық материалдар қолданылады. Бейорганикалық табиғи қосылыстардың мол қоры, бағасының арзандығы, адсорбциялық, ионалмасу, фильтрлік қасиеттерінің жоғары болуы экономикалық тиімділігі мақсатты түрде қолдануға мүмкіндік береді. Қазіргі таңда бейорганикалық беттік ауданды гумин қышқылдары және олардың функционалды туындыларымен модификациялау тиімді қол жетімді сорбент алу жұмыстары жоқ [3-4].

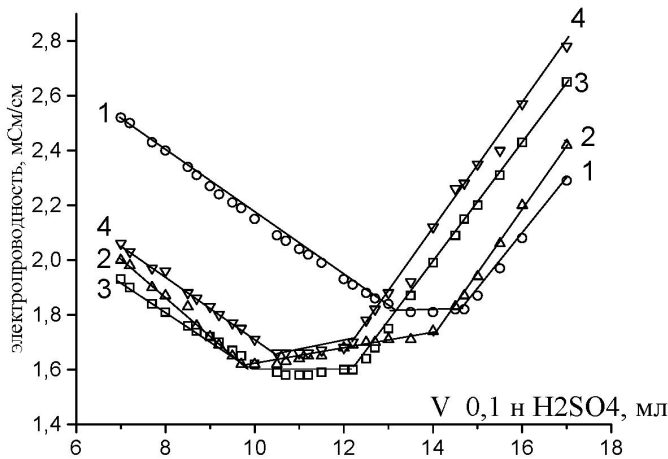
Жұмыстың мақсаты – хлор, амиохлорлы көмірдің бейорганикалық беттік ауданға тиімді модификаторларды іздеу және өңдеу, жаңа сорбенттердің қышқылды және сорбциялық сипаттамаларының ауыр металдар иондарына қатынасын зерттеу. Зерттеу үлгісі ретінде сұры тас тәрізді масса ОБФ қалдықтары (күйдірілген жыныстары) қолданылды. Жұмысқа 0-1,5 мм. өлшемді фракция пайдаланылды. Күйдірілген жыныс-алюмосиликатты болып келеді. Олардың құрамына кремний оксиді, алюминий, темір, кальций, магний кіреді.

Рентгенофазалық талдау деректері бойынша алюмосиликаттарда кварц SiO₂ (39,3%), каолинит Al₄(OH)₈Si₄O₁₀ – 25,9%, альбит NaAlSi₃O₈ – 11,3%, кальцит CaCO₃ – 1,2 %, мусковит 2M₂ (Ba, K)Al₁₂ (Si₃ Al)O₁₀(OH)₂ – 21,6% болатындығы анықталды. Үйілген массасы 1280 кг/м³ құрайды.

Паспорттық деректері бойынша микрокеуек көлемі 0,15 см³/г, кеуектілігі 55% құрайды, яғни зерттелетін жыныс құрылымы микрокеуекпен байытылған және оны сорбент ретінде пайдалануға болады. Күйдірілген жыныс химиялық инертті, рН 2.0 ден 7,0. диапазонында тұрақты. рН 8-9 асқанда жартылай ериді.

Күйдірілген жыныстың сулы суспензиясының электрлі химиялық активтендіруі сілті қатысуымен анодты бөлікті электролизерде жүргізілді. Активтендірілген беттік ауданға 60°C температурада гумин қышқылдары, хлор және амиохлортуындыларын қарқынды араластыра отырып қостық. Алынған үлгілердің қышқылдық қасиеттері кондуктометриялық титрлеу әдісімен зерттелді (1-сурет).

Титрлеу қисықтары бойынша сорбенттегі қышқылдық топтардың құрамы, [NaOH]п модификаторы және күйдірілген жыныстың активтендірілген беттік ауданына енгізілген [Гум]_{енгізілген} гумин қосылыстарының құрамы анықталды. Хлордың мөлшері анықталды. Тәжірибе бойынша алынған мәліметтер 1-кестеде көрсетілген.



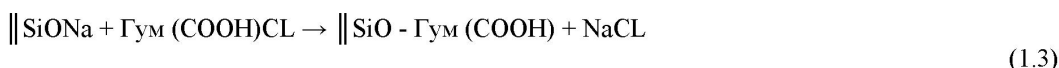
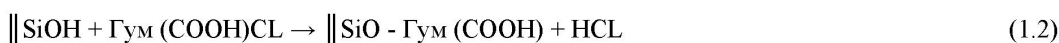
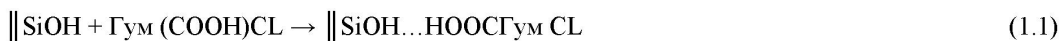
1-сурет – сорбенттерді күйдірілген жыныс және гумин қосылыстары негізінде кондуктометриялық титрлеу

1-кесте-Күйдірілген жыныстың беттік ауданының гумин қосылыстарымен активтендірілген электрохимиялық қасиеттері (КЖ:NaOH = 1:1, масс. ж., [NaOH] = 0,1 н, 60°C, 2а, 30 мин, КЖ : Гум = 5:1, масс. ч.)

Үлгі	Шығымы, %	ΣCOOH, мг-экв/г	[NaOH] _{прив.}		[Гум] _{прив.}		Cl, %
			мг-экв/г	%	мг-экв/г	%	
КЖ	-	0,6	-	-	-	-	-
КЖ + NaOH	66,8	1,4	2,1	8,4	-	-	-
КЖ -NaOH + ГЖ	77,1	3,9	0	0	1,5	27	-
КЖ -NaOH+ ХУ	70,2	1,5	0,6	0,53	1,4	28	0,8
КЖ -K ₂ CO ₃ +ХУ	54,7	1,4	0,6	0,53	1,3	26	0,9

Тасымалдағыштың беттік ауданына қосылған натрий гидроксиді мөлшері 8,4% , беттік ауданына енгізілген гумин қосылымдарының мөлшері - 26-28%.

Күйдірілген жыныстың - модификацияланған беттік ауданына гуминді қосылыстарын енгізу алмаспалы натрий концентрациясының 2,1 дейін 0-0,6 % дейін және де сорбент құрамындағы хлордың мөлшері 5,0-ден 0,9% - ға төмендеуіне әкеледі. Беттік аудандағы гидроксиді енгізу сутектік байланыстар түзілуімен жүреді (1.1), сонымен қатар қуыстар мен арналарда кальций, магний, темір және басқа да металдар иондарының алюмосиликаттарының гуминді қосылыстарымен карбоксилат-иондарының комплекстері түзу әдістерімен жүріледі (1.2). Хлор гуминді туындылар натрий иондарымен хлорлы натрий түзіп әрекеттеседі (1.3):



Электролизі кезінде активтендірілген беттік ауданға хлорланған көмір (ХК) және аминоклоргуминқышқылы (АХГҚ) енгізілді.

Олардың сорбциялық қасиеттері зерттелді. Металдар иондарының сорбциясы комплексонометриялық және фотометриялық әдістермен анықталды.

Мәліметтер 2, 3- кестелерде көрсетілген.

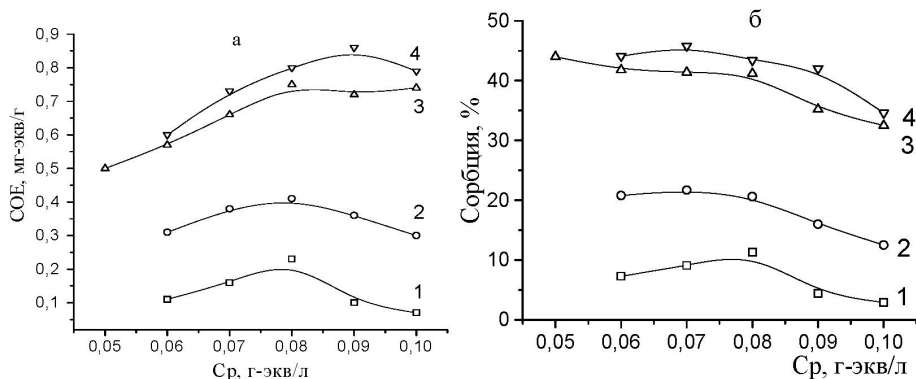
2-кесте - Күйдірілген жыныстың беттік ауданына енгізілген гуминді қосылыстарының статикалық алмасу сыйымдылығы (комплексонометриялық титрлеу, Қ:С=1:25)

[Me ⁺²], г-экв/л	Pb (II)		Pb (II)		Cu(II)		Cu (II)	
	КЖ-NaOH-АХГҚ		КЖ-К ₂ СО ₃ - ХК		КЖ-NaOH-ГҚ		КЖ-NaOH – ХК	
	СОЕ, мг- экв/г	α, %	СОЕ, мг- экв/г	α, %	СОЕ, мг- экв/г	α, %	СОЕ, мг-экв/г	α, %
0,05			0,50	44,0			-	-
0,06	0,60	44,1	0,57	41,8	0,11	7,3	0,31	20,8
0,07	0,73	45,8	0,66	41,4	0,16	9,1	0,38	21,7
0,08	0,80	43,4	0,75	41,2	0,23	11,3	0,41	20,6
0,09	0,86	42,0	0,72	35,2	0,10	4,4	0,36	16,0
0,10	0,79	34,6	0,74	32,5	0,07	2,9	0,30	12,5

Сорбенттер СОЕ активатордың және гуминқосылыстарының табиғатына байланысты, металл тұздары ерітінділерінің концентрациясы -0,07-0,86 мг-экв/г шегінде ауытқиды (2-кесте). Олардың сорбциялық мөлшері 50%-дан аспайды. Бастапқы гумин туындыларының сорбциялық қасиеттерінің нәтижелері салыстырылды.

Хлортуындыларының металл иондарының сорбциялануы аминоклоргумин–туындыларына карағанда аз, гуминді қышқылдардан артығырақ. ГҚ-ды жүйенің сорбциялық төмендігі электролиз кезіндегі гумин қышқылдарының полимерлік тізбектің деструкциясына негізделген.

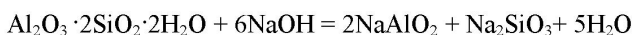
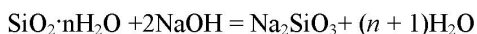
Сорбцияның фотометриялық анықтау нәтижелері 3-кестеде келтірілген.



Мыс иондары: КЖ – NaOH – ГҚ (1), КЖ – NaOH – ШРХУ (2);
Қорғасын иондары: КЖ – K₂CO₃ – ШРХУ (3), КЖ – NaOH – АХГК (4)

2-сурет - металл иондарының гуминминеральды сорбенттермен сорбциялану изотермалары

Күйдірілген жыныстың сілтілік ерітіндідегі электролизі кезінде натрий силикаттары және алюминаттарын түзе жүретін ішінара еру құбылысы жүріледі.

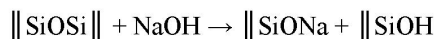


Одан әрі алюминатты және силикат-иондардың поликонденсациялануы беттік ауданда гидроалюмосиликатты құрылымдардың коллоидты қалыптасуына әкеледі:

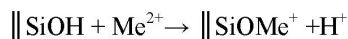
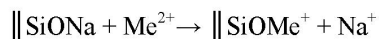


Олар беттік-активті жоғары дисперсті фаза түзе отырып беттік ауданда тұнады.

Беттік аудандағы гидроксидтер немесе силосанды топтардың сілтімен әрекеттесу схемасы:



Ион алмасу реакцияларына қабілетті активті орталықтар:



3-кесте – Гуминтуындыларының сорбциялануын фотоколориметриялық анықтау (мыс (II) тұздары, Т:Ж = 1:200)

[Me ²⁺], г-экв/л	Мыс иондары Cu (II)			
	ХК		АХУ	
	СОЕ, мг-экв/г	α, %	СОЕ, мг-экв/г	α, %
0,0075	0,4	26,7	-	-
0,0150	0,4	13,3	-	-
0,0300	0,5	6,7	-	-
0,0600	0,1	1,0	0,8	6,7

Алынған сорбенттердің "Сорботметр-М" аспабында, 77К температурада азот буының – адсорбциясы бойынша анықталған меншікті беттік ауданы 20 м²/г.

Күйдірілген жыныстың қышқылдық және сорбциялық қасиеттері анықталды. Қышқылды топтардың қосындысы 1,4 мг-экв/г, кез келген металл тұздары концентрациясы үшін ауыр металдардың иондарының статикалық алмасу сыйымдылығы 0,4 мг-экв/г- аспаған. Сорбция мөлшері 20-30% құрады.

Күйдірілген жыныстың меншікті беттік ауданы жақсы жетілген және жұту, алмасу, сорбциялық қабілеттері металдар иондары, сұйықтықтар және еріген заттарға қарағанда жоғары болады, сонымен қатар модификациялауға және тиімді сорбенттердің түзілуіндегі беттік ауданға әртүрлі қосылыстарды бекіту үшін жақсы тасымалдаушы болып табылады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Тарасевич Ю.И. Природные, модифицированные и полусинтетические сорбенты в процессе очистки воды // Химия и технология воды. -1994. - Т.16, №6. – С. 626-640.
- [2] Гельфман М.И., Тарасова Ю.В., Шевченко Т.В. Адсорбция ионов меди (II), кадмия и свинца на минеральном сорбенте, модифицированном растворами щелочи //Химическая промышленность. – 2002- № 2. - С. 20-25.
- [3] Тимофеева С.С., Лыкова О.В., Кухарев Б.Ф. Использование химически модифицированных сорбентов для извлечения металлов из сточных вод. // Химия и технология воды. - 1990. – Т.12, № 6. - С.505-508.
- [4] Гельфман М.И., Тарасова Ю.В., Шевченко Т.В., Мандзий И.Р. Исследование сорбционных характеристик природного и модифицированного сорбента на основе алюмосиликатного сырья // Химическая промышленность.- 2002.- №8. - С. 50-56.
- [5] Абдығалимова С.Ш., Дюсембаева С.Е., Мустафина Г.А., Рахимберлинова Ж.Б. Оценка возможности очистки сточных вод от ионов меди и никеля модифицированным сорбентом //IVМежд. конф. «Инновационные разработки области добычи и производства цветных и благородных металлов». – Усть-Каменогорск, 2007. - С.9-10.

REFERENCES

- [1] Tarasevich Yu.I. *Chemistry and technology of aqua*, 1994, 16, 6, 626-640. (in Russ.).
- [2] Gel'fman M.I., Tarasov Yu.I., Shevchenko T. *Chemical industry*, 2002, 2, 20-25. (in Russ.).
- [3] Timofeeva S.S., Lykova O.V., Kuharev B.F. *Chemistry and technology of aqua*, 1990, 12, 6, 505-508. (in Russ.).
- [4] Gel'fman M.I., Tarasov Yu.I., Shevchenko T.V., Mandziy I.R. *Chemical industry*. - 2002, 8, 50-56. (in Russ.).
- [5] Abdygalimova S.S., Dyusembaeva S.E., Mustafina G.A., Rakhimberlinova Zh.B. IV International Conference «Innovative development of mining and production of base and precious metals». Ust-Kamenogorsk, 2007, 9-10. (in Russ.).

**Ж.Б. Рахимберлинова, А.Т. Такибаева,
Г.А. Мустафина, С.К. Кабиева, А.К. Карилхан**

Карагандинский государственный технический университет, г. Караганды, Казахстан

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГОРЕЛОЙ ПОРОДЫ И ПРИВИВКА ХЛОПРОИЗВОДНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Аннотация. В статье приведены исследования процесса прививки гуминовых кислот и их функциональных производных (хлор- и аминоклорпроизводных) на модифицированные поверхности горелой породы. Охарактеризованы кислотные и сорбционные свойства привитых поверхностей гуминовых комплексов по отношению к ионам тяжелых металлов. Установлено, что горелая порода, имея достаточно развитую удельную поверхность, поглощающую, обменную и сорбционную способности по отношению к ионам металлов, жидкостям и растворенным веществам, может служить хорошим носителем для закрепления на поверхности различных соединений при их модификации и основой для создания эффективных сорбентов.

Ключевые слова: горелая порода, гуминовые соединения, сорбенты, хлор-, аминоклоргуминовая кислота.