

УДК 662.74:552.57

Рахимберлинова Ж. Б.¹

к.х.н., доцент кафедры ХиХТ

Бейсембекова Д. С.²

Куванчева А. К.²

Рахатова Д. А.²

Дәкен А. О.²

Назар О. С.²

студенты 2 - курса специальности
«Биотехнология»²,

кафедры химии и химические технологии

Карагандинский технический университет (Караганда), Казахстан

ПОИСК ЭФФЕКТИВНЫХ МОДИФИКАТОРОВ МЕТОДОМ ПРИВИВКИ НА НЕОРГАНИЧЕСКУЮ ПОВЕРХНОСТЬ

Аннотация: *Исследован процесс прививки гуминовых кислот и их функциональных производных (хлор- и амиохлорпроизводных) на модифицированные поверхности горелой породы. Осуществлен поиск метода прививки гуминовых соединений на носители. Охарактеризованы кислотные и сорбционные свойства привитых поверхностей гуминовых сорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов. Установлено, что степень прививки гуминовых соединений значительно выше на активизированных поверхностях горелой породы.*

Ключевые слова: *вмещающая порода, гуминовые сорбенты, алюмосиликаты, хлорпроизводные гуминовые кислоты, неорганические поверхности*

УДК 662.74:552.57

Rakhimberlinova Zh.B.¹

*candidate of chemical Sciences,
associate Professor of the Department of
Chemistry and Chemical Technologies*

Beisembaeva D. S.²

Kuvancheva A. K.²

Rakhatova D. A.²

Daken A. O.²

Nazar O. S.²

Students of 2 - course specialty «Biotechnology»²,
Department of Chemistry and Chemical Technologies,

Karaganda technical university (Karaganda), Kazakhstan

SEARCH FOR EFFECTIVE MODIFIERS BY GRAFTING ON AN INORGANIC SURFACE

Abstract: *The process of inoculation of humic acids and their functional derivatives (chloro- and aminochloro-derivatives) on modified surfaces of burnt rock is studied. The search for a method of grafting humic compounds on carriers was carried out. Acidic and sorption properties of grafted surfaces of humic sorbents with respect to heavy metal ions are characterized. It was found that the degree of grafting of humic compounds is significantly higher on the activated surfaces of burnt rock.*

Keywords: *host rock, humic sorbents, aluminosilicates, chlorinated humic acids, inorganic surfaces*

Одним из перспективных направлений улучшения качества гуминовых сорбентов является введение в их состав неорганических соединений. Этот метод позволит повысить их сорбционные свойства, одновременно придавая им механическую прочность, химическую стойкость.

Большие запасы неорганических материалов, их дешевизна, довольно высокие адсорбционные, ионообменные, фильтрационные свойства делают экономически целесообразным использование этих природных соединений для модификации гуминовых кислот и их функциональных производных. Работы по модификации неорганических поверхностей функциональными производными гуминовых кислот, по созданию на их основе эффективных и доступных сорбентов в настоящее время отсутствуют.

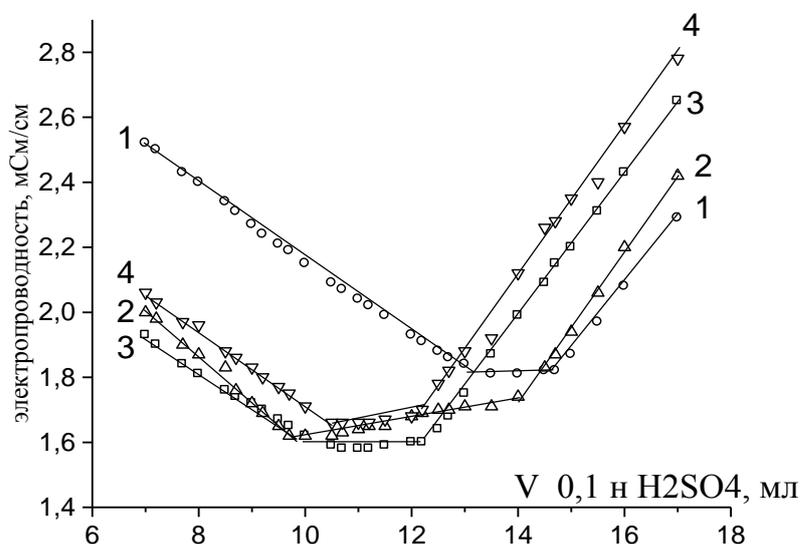
В качестве носителя использованы отходы ЦОФ (вмещающая порода), которая представляет собой серую камневидную массу. Для работы использована фракция размером 0-1,5 мм. Вмещающая порода является алюмосиликатами. В их состав входят оксиды кремния, алюминия, железа, кальция, магния. По данным рентгенофазового анализа алюмосиликаты представлены кварцем SiO_2 (39,3%), каолинитом $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ – 25,9%, альбитом $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – 11,3%, кальцитом CaCO_3 – 1,2 %, мусковитом 2M_2 (Ba, K) $\text{Al}_{12}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – 21,6%. Насыпная масса составляет 1280 кг/м³. По паспортным данным объем микропор составляет 0,15 см³/г, пористость составляет 55%, то есть изучаемая порода обладает достаточно развитой структурой микропор и может быть использована в качестве сорбента.

Вмещающая порода достаточно химически инертна, устойчива в диапазоне pH от 2,0 до 7,0. При pH выше 8-9 происходит ее частичное растворение.

Электрохимическую активацию водной суспензии вмещающей породы проводили в анодной части электролизера в присутствии щелочи. На активированную поверхность при температуре 60°C при интенсивном перемешивании прививали гуминовые кислоты, хлор- и амиохлорпроизводные. Для полученных образцов были изучены кислотные свойства методом кондуктометрического титрования (рисунок 1).

По кривым титрования определены содержание кислотных групп в составе сорбента, модификатора $[\text{NaOH}]_n$ и содержание привитого слоя гуминового

соединения $[Гум]_{прив}$ на активизированной поверхности вмещающей породы. Определено содержание хлора. Полученные данные эксперимента представлены в таблице 1.



ВП (1); ВП-NaOH (2); ВП-NaOH-ГК (3); ВП-NaOH-ХУ (4)

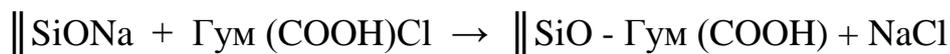
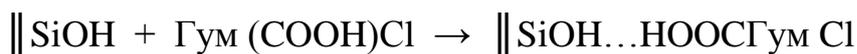
Рисунок 1 – Кондуктометрическое титрование сорбентов на основе вмещающей породы и гуминовых соединений

Таблица 1 - Свойства электрохимически активированной гуминовыми веществами поверхности вмещающей породы (ВП:NaOH = 1:1, масс.ч., $[NaOH] = 0,1$ н, $60^{\circ}C$, 2а, 30 мин, ВП : Гум = 5:1, масс.ч.)

№ соед.	Образец	Выход, %	$\Sigma COOH$, мг-экв/г	$[NaOH]_{прив}$,		$[Гум]_{прив}$,		Cl, %
				мг-экв/г	%	мг-экв/г	%	
(1)	ВП	-	0,6	-	-	-	-	-
(2)	ВП + NaOH	66,8	1,4	2,1	8,4			
(3)	ВП-NaOH + ГК	77,1	3,9	0	0	1,5	27	-
(4)	ВП-NaOH+ ХУ	70,2	1,5	0,6	0,53	1,4	28	0,8
-	ВП- K_2CO_3 +ХУ	54,7	1,4	0,6	0,53	1,3	26	0,9

Содержание присоединенного гидроксида натрия на поверхности носителя составляет 8,4%, содержание привитого слоя гуминового образца - 26-28%.

Прививка гуминовых соединений к модифицированной поверхности вмещающей породы сопровождается снижением концентрации обменного натрия от 2,1 до 0-0,6 % и содержания хлора в составе сорбента от 5,0 до 0,9%. Прививка происходит по поверхностным гидроксильным группам с образованием водородных связей, а также путем комплексообразования карбоксилат-ионов гуминовых соединений с имеющимися в полостях и каналах решетки алюмосиликатов ионов кальция, магния, железа и других ионов металлов. С ионами натрия хлор гуминовых производных реагирует с образованием хлористого натрия:

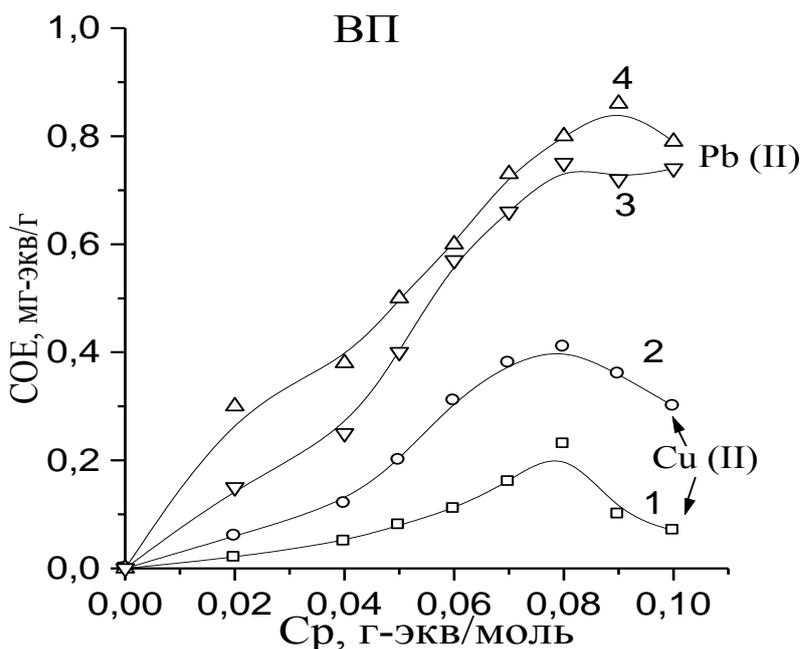


К активизированной при электролизе поверхности привиты хлорированные угли (1) и аминоклоргуминовые кислоты (2). Изучены их сорбционные свойства. Сорбцию ионов металлов определяли комплексонометрическим и фотометрическим методами. Данные представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 - Статические обменные емкости гуминовых соединений, привитых к поверхности вмещающей породы (Т:Ж = 1:25)

[Me ⁺²], г-экв/л	Cu(II)		Cu (II)		Pb (II)		Pb (II)	
	ВП-NaOH-ГК (3)		ВП-NaOH - ХУ (4)		ВП-NaOH-АХГК (5)		ВП-K ₂ CO ₃ - ХУ (6)	
	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	0,11	7,3	0,31	20,8	0,60	44,1	0,57	41,8
0,07	0,16	9,1	0,38	21,7	0,73	45,8	0,66	41,4
0,08	0,23	11,3	0,41	20,6	0,80	43,4	0,75	41,2
0,09	0,10	4,4	0,36	16,0	0,86	42,0	0,72	35,2
0,10	0,07	2,9	0,30	12,5	0,79	34,6	0,74	32,5

СОЕ сорбентов в зависимости от природы щелочного реагента и гуминового соединения, концентрации раствора соли металла колеблется в пределах 0,07-0,86 мг-экв/г (таблица 2). Величина сорбции их не превышает 50%. Результаты сравнены с сорбционными свойствами исходных гуминовых производных.



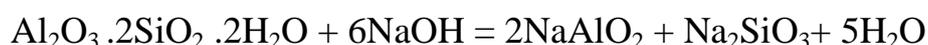
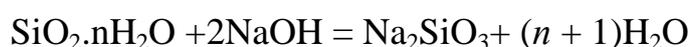
ВП – NaOH – ГК (3); ВП – NaOH – ХУ (4); ВП - K₂CO₃ – ХУ; ВП – NaOH – АХГК (5)

Рисунок 2 - Изотермы сорбции ионов металлов гуминоминеральными сорбентами

Хлорпроизводные показывают меньшую сорбируемость ионов металлов, чем аминокуминовые производные, но выше гуминовых кислот. Низкая величина сорбции для системы, содержащей ГК, обусловлена, по-видимому, деструкцией полимерной цепи гуминовых кислот в условиях электролиза.

Результаты фотометрического определения сорбции приведены в таблице 3.

В условиях электролиза вмещающей породы в водном растворе щелочи происходит частичное растворение ее с образованием силикатов и алюминатов натрия.

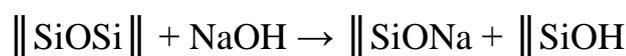
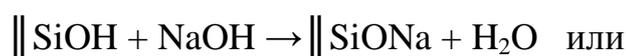


Дальнейшая поликонденсация алюминатных и силикатных ионов приводит к формированию коллоидных гидроалюмосиликатных структур на поверхности:



которые осаждаются на поверхность с образованием поверхностно-активной высокодисперсной фазы.

Поверхностные гидроксиды или силоксановые группы взаимодействуют с щелочью по схеме:



Активные центры способны к реакциям ионного обмена:

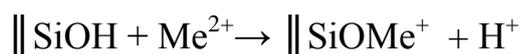
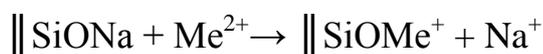


Таблица 3 – Фотоколориметрическое определение сорбции гуминовых производных (соль меди (II), Т:Ж = 1:200)

[Me ⁺²], г-экв/л	Ионы меди Cu (II)			
	ХУ (5)		АХУ (6)	
	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

Удельная поверхность полученных сорбентов, определенная на приборе «Сорбтометр-М» по адсорбции паров азота при температуре 77 К составляет 20 м²/г.

Для вмещающей породы определены кислотные и сорбционные свойства. Сумма кислотных групп составила 1,4 мг-экв/г, статическая обменная емкость по ионам тяжелых металлов не превышала 0,4 мг-экв/г для любых концентраций соли металлов. Величина сорбции составляла 20-30%.

Таким образом, вмещающая порода, имея достаточно развитую удельную поверхность, поглонительную, обменную и сорбционную способность 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Хренкова Т.М. Механо-химическая активация углей. – М: Недра, 1993. - 176 с.

2 Передерий М.А. Получение углеродных адсорбентов и носителей катализаторов из углей различных стадий метаморфизма //Химия твердого топлива. –1997. - № 3. – С. 39 – 46.

3 Абдыгалимова С.Ш., Дюсембаева С.Е., Мустафина Г.А., Рахимберлинова Ж.Б. Оценка возможности очистки сточных вод от ионов меди и никеля модифицированным сорбентом. //IV Межд. конф. «Инновационные разработки области добычи и производства цветных и благородных металлов». – Усть – Каменогорск, 2007. - С.9-10.